

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>

Estudio de las interacciones de tensioactivos en la
superficie de TiO_2 y su aplicación en
adsolubilización y fotocatalisis de compuestos
orgánicos

MINERVA FERNÁNDEZ BLANCO

TESIS DOCTORAL

Junio 2017

Estudio de las interacciones de tensioactivos en la
superficie de TiO_2 y su aplicación en
adsolubilización y fotocátalisis de compuestos
orgánicos

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor por:

Minerva Fernández Blanco

Revisada por el Director y Codirector:

Dr. Laurent Aubouy

Director R&D de Leitat Technological Center

Dr. David Amantia

Business Unit Manager-Applied chemistry &
Materials de Leitat Technological Center

Barcelona, 20 de Junio de 2017

ÍNDICE

Índice

| | |
|---|------|
| índice..... | i |
| Prólogo..... | xi |
| Agradecimientos..... | xiii |
| Glosario..... | xv |
| CAPÍTULO 1. Estado del arte..... | 1 |
| 1.1.- Introducción..... | 3 |
| 1.2.- ¿Qué son los contaminantes emergentes?..... | 6 |
| 1.3.- Métodos de depuración de las aguas residuales (AR)..... | 8 |
| 1.4.- El fenómeno de la adsolubilización y su aplicación en el tratamiento de agua. | 16 |
| 1.4.1.- Los tensioactivos en superficies sólidas..... | 16 |
| 1.4.2.- Potencial Z..... | 21 |
| 1.4.3.- La adsolubilización..... | 27 |
| 1.4.3.1.- Zonas de adsolubilización..... | 32 |
| 1.5.- El TiO ₂ -P25..... | 34 |
| 1.5.1.- Estructura cristalina..... | 34 |
| 1.5.2.- TiO ₂ como fotocatalizador..... | 36 |
| 1.5.3.- TiO ₂ como adsolubilizante..... | 38 |
| 1.5.4.- Toxicidad..... | 40 |
| 1.6.- Descripción de sustancias a adsolubilizar..... | 42 |
| 1.6.1.- La Fluoresceína..... | 42 |
| 1.6.2.- 2-Naftol..... | 43 |
| 1.6.3.- Verde de Malaquita (VM)..... | 45 |
| 1.6.4.- Diclofenaco (DCF)..... | 47 |
| 1.7.- Objetivos..... | 49 |
| CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas..... | 54 |
| 2.1.- Caracterización de bicapas sobre TiO ₂ | 56 |

Índice

| | |
|---|----|
| 2.1.1.- Microscopio de fuerza atómica (AFM)..... | 56 |
| 2.1.1.1.- Introducción | 56 |
| 2.1.1.2.- Resultados | 57 |
| 2.1.1.3.- Conclusiones | 57 |
| 2.1.2.- Potencial Z | 58 |
| 2.1.2.1.- Tensioactivos aniónicos | 58 |
| 2.1.2.1.1.- Introducción | 58 |
| 2.1.2.1.2.- Resultados | 59 |
| 2.1.2.1.3.- Conclusiones | 64 |
| 2.1.2.2.- Tensioactivos catiónicos..... | 65 |
| 2.1.2.2.1.- Introducción | 65 |
| 2.1.2.2.2.- Resultados | 66 |
| 2.1.2.2.3.- Conclusiones | 70 |
| 2.1.3.- Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 71 |
| 2.1.3.1.- Introducción | 71 |
| 2.1.3.2.- Resultados | 71 |
| 2.1.3.2.1.- SDS/TiO ₂ -P25..... | 71 |
| 2.1.3.2.2.- CTAB/TiO ₂ -P25..... | 73 |
| 2.1.3.2.3.- DTAB/TiO ₂ -P25 | 74 |
| 2.1.3.2.4.- C12EO10/TiO ₂ -P25 | 76 |
| 2.1.3.2.5.- Comparación con dDDAB /TiO ₂ -P25..... | 78 |
| 2.1.3.2.6.- Conclusiones | 79 |
| 2.1.4.- Conclusiones Generales | 79 |
| 2.2.- Estructura y estabilidad de las bicapas adsorbidas sobre TiO ₂ -P25..... | 81 |
| 2.2.1.- Efectos por cambios de pH | 81 |
| 2.2.1.1.- Introducción | 81 |
| 2.2.1.2.- Resultados | 82 |

| | |
|---|-----|
| 2.2.1.2.1.- Tensioactivos iónicos..... | 82 |
| 2.2.1.2.2.- Binomios de tensioactivos iónicos de carga opuesta | 86 |
| 2.2.1.3.- Conclusiones por cambio de pH..... | 91 |
| 2.2.2.- Efectos por dilución | 92 |
| 2.2.2.1.- Introducción | 92 |
| 2.2.2.2.- Resultados | 92 |
| 2.2.2.2.1.- Dilución de soluciones concentradas | 92 |
| 2.2.2.2.2.- Dispersión de partículas secas tratadas | 93 |
| 2.2.2.3.- Conclusiones | 95 |
| 2.2.3.- Efectos de degradación por incidencia de UV | 96 |
| 2.2.3.1.- Introducción | 96 |
| 2.2.3.2.- Resultados | 96 |
| 2.2.3.2.1.- Ensayos en H ₂ O miliQ | 96 |
| 2.2.3.2.2.- Ensayos en aguas reales de salida de EDAR | 97 |
| 2.2.3.3.- Conclusiones | 97 |
| CAPÍTULO 3. Relación entre la estructura de la bicapa, la adsolubilización y la fotocatalisis . 99 | |
| 3.1.- Introducción | 101 |
| 3.2.- Resultados de las adsolubilizaciones en H ₂ O miliQ | 102 |
| 3.2.1.- Estudios previos con fluoresceína..... | 102 |
| 3.2.1.1.1.- CTAB/TiO ₂ | 102 |
| 3.2.1.1.2.- DTAB/TiO ₂ | 105 |
| 3.2.1.1.3.- DTAB+CTAB/TiO ₂ | 106 |
| 3.2.1.1.4.- CTAB+C12EO10/TiO ₂ | 109 |
| 3.2.1.1.5.- dDDAB/TiO ₂ | 110 |
| 3.2.1.1.6.- Conclusiones | 113 |
| 3.2.2.- Adsolubilización de 2-naftol..... | 114 |
| 3.2.2.1.- Estudio de saturación de 2-naftol | 114 |

Índice

| | |
|--|-----|
| 3.2.2.1.1.- Resultados con CTAB..... | 114 |
| 3.2.2.1.2.- Resultados con dDDAB | 116 |
| 3.2.2.1.3.- Resultados con SDS..... | 117 |
| 3.2.2.1.4.- Conclusiones | 118 |
| 3.2.2.2.- Estudio de cinética de adsolubilización del 2-naftol | 118 |
| 3.2.2.2.1.- Resultados..... | 118 |
| 3.2.2.2.2.- Conclusiones | 119 |
| 3.2.3.- Adsolubilización de Verde de Malaquita (VM)..... | 120 |
| 3.2.3.1.- Estudio de saturación de Verde de Malaquita (VM) | 120 |
| 3.2.3.1.1.- Resultados..... | 120 |
| 3.2.3.1.2.- Conclusiones | 121 |
| 3.2.3.2.- Estudio de cinética de adsolubilización del Verde de Malaquita (VM).... | 122 |
| 3.2.3.2.1.- Resultados..... | 122 |
| 3.2.3.2.2.- Conclusiones | 123 |
| 3.2.4.- Adsolubilización del diclofenaco (DCF) | 124 |
| 3.2.4.1.- Estudio de saturación del diclofenaco (DCF)..... | 124 |
| 3.2.4.1.1.- Resultados..... | 124 |
| 3.2.4.1.2.- Conclusiones | 125 |
| 3.2.4.2.- Estudio de cinética de adsolubilización del DCF | 125 |
| 3.2.4.2.1.- Resultados..... | 126 |
| 3.2.4.2.2.- Conclusiones | 127 |
| 3.3.- Resultados de las degradaciones fotocatalíticas en H ₂ O miliQ..... | 127 |
| 3.3.1.- Fotocatálisis con 2-naftol | 127 |
| 3.3.1.1.- Resultados | 127 |
| 3.3.1.2.- Conclusiones | 129 |
| 3.3.2.- Fotocatálisis con Verde de Malaquita (VM)..... | 130 |
| 3.3.2.1.- Resultados | 130 |

| | |
|---|-----|
| 3.3.2.2.- Conclusiones | 131 |
| 3.3.3.- Fotocatálisis con diclofenaco (DCF)..... | 132 |
| 3.3.3.1.- Resultados | 132 |
| 3.3.3.2.- Conclusiones | 133 |
| 3.3.4.- Conclusiones de los procesos de adsorbilización y fotocatalisis..... | 134 |
| 3.4.- Resultados de las degradaciones fotocatalíticas en aguas residuales (AR)..... | 135 |
| 3.4.1.- Capacidad fotocatalizadora de las distintas bicapas estudiadas en aguas reales.... | 135 |
| 3.4.1.1.- Verde de Malaquita (VM) | 135 |
| 3.4.1.2.- Diclofenaco (DCF) | 137 |
| 3.4.2.- Conclusiones | 140 |
| CAPÍTULO 4. Conclusiones finales | 141 |
| 4.1.- Conclusiones del trabajo | 143 |
| 4.2.- Posibles aplicaciones como descontaminante de aguas | 146 |
| CAPÍTULO 5. Parte experimental | 147 |
| 5.1.- Métodos de caracterización de sólidos empleados | 149 |
| 5.1.1.- Análisis BET | 149 |
| 5.1.2.- Punto isoelectrico (PI)..... | 151 |
| 5.1.3.- Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 151 |
| 5.1.4.- Análisis elemental (AE) | 152 |
| 5.2.- Métodos de caracterización de tensioactivos | 152 |
| 5.2.1.- Cálculo de la concentración micelar crítica (CMC)..... | 152 |
| 5.2.1.1.- Medida de la concentración micelar crítica (CMC) a partir de la tensión superficial | 153 |
| 5.2.1.2.- Medida de la concentración micelar crítica (CMC) a partir de la conductividad | 155 |
| 5.2.2.- Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) | 156 |
| 5.2.3.- Análisis mediante microscopio de fuerza atómica (AFM) | 156 |
| 5.2.4.- Análisis mediante Potencial Z..... | 157 |

Índice

| | |
|---|-----|
| 5.2.5.- Análisis termogravimétrico (TGA) | 159 |
| 5.3.- Métodos de caracterización de moléculas adsorbidas | 160 |
| 5.3.1.- Análisis espectrofotométrico de fluorescencia..... | 160 |
| 5.3.2.- UV-visible..... | 161 |
| 5.3.3.- Cromatografía líquida de alta presión (HPLC) | 164 |
| 5.4.- Procedimiento para el estudio de la estabilidad de las bicapas adsorbidas sobre TiO ₂ -P25 | 167 |
| 5.4.1.- Efectos por cambios de pH | 167 |
| 5.4.2.- Efectos por dilución | 168 |
| 5.4.3.- Efectos por degradación por incidencia de UV..... | 169 |
| 5.5.- Procedimiento para las degradaciones fotocatalíticas en agua miliQ y en aguas residuales (AR)..... | 170 |
| 5.5.1.- 2-Naftol..... | 171 |
| 5.5.2.- Verde de Malaquita (VM)..... | 171 |
| 5.5.3.- Diclofenaco (DCF)..... | 172 |
| Bibliografía | 173 |
| Anexos y tablas | 185 |
| Lista de sustancias prioritarias | 187 |
| Lista de sustancias en observación..... | 188 |
| Lista de tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos | 189 |
| Características de Aeroxide Evonic (TiO ₂ -P25) | 192 |
| Análisis de los tensioactivos de estudio por FTIR | 194 |
| Tensioactivos aniónicos | 194 |
| Tensioactivos catiónicos | 196 |
| Conclusiones | 198 |
| Análisis de área BET del TiO ₂ -P25..... | 199 |
| Análisis del efecto de la fuerza iónica en el punto isoeléctrico (PI) del TiO ₂ -P25 | 200 |
| Análisis elemental del TiO ₂ -P25 | 201 |

Resultados de la concentración micelar crítica de los tensioactivos de estudio 202

Medida de la concentración micelar crítica (CMC) de mezclas de tensioactivos 203

PRÓLOGO

Agradecimientos

Esta tesis doctoral se ha realizado desde diversos departamentos de Leitat Technological Center, empezando en *Fast Moving Consumer Goods*, después en el grupo de *Metal Pre-treatment* y finalmente en *Advance Materials* (la verdad que estos casi cinco años han dado para muchas vueltas), bajo la dirección de Laurent Aubouy y David Amantia, a los cuales he de agradecer su profunda paciencia, dedicación, ayuda y confianza...que en muchas ocasiones ha sido mayor que la mía propia. Los dos habéis sido un gran pilar sin el cual nada de esto habría sido posible. También querría dar las gracias a Miquel Osset, sin el cual no me hubiera lanzado a esta aventura y a Leitat Technological Center como institución, ya que esta tesis ha podido realizarse gracias a su completa financiación.

Tampoco habría sido posible sin la ayuda de mis compañeros de todos los departamentos en los que he estado, que me han dado soporte, tanto profesional como personal, y me han ayudado a no perder la esperanza y seguir adelante. Y gracias Etienne por todas las horas de compañía en las conferencias, solo tú sabes lo que eso se agradece.

Gracias a mis amigas Susana y Mar, que me han ayudado, en la distancia, en correcciones, en soporte técnico, respondiendo a dudas a cualquier hora...y sobre todo, dándome ánimos, no sé de dónde sacáis el tiempo.

Gracias a mi familia, por haberme apoyado en todo momento y haber estado siempre ahí. Gracias también a mi familia política por haberme acogido como si fuera una más, y especialmente a Irene por su esfuerzo en entender todo esto y ayudarme a darle un toque artístico.

I finalment, gràcies Edu. Gràcies per haver estat sempre al meu costat, escoltant-me, ajudant-me, fent-me riure i demostrant-me que junts tot és possible.

GLOSARIO

A

AE: Análisis Elemental, 175
AFM: Microscopio de fuerza atómica, 62, 63, 91, 180; Microscopio de Fuerza Atómica, 62
AR: Aguas Residuales, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 40, 54, 116, 156, 157, 159, 160, 161, 162, 166, 167, 168

C

CCSC: Comité Científico de Seguridad en el Consumo, 45
CEs: Contaminantes Emergentes, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 54
CM: Bromuro de Cetrimonio, 35
CMC: Concentración Micelar Crítica, 5, 18, 22, 28, 29, 32, 33, 35, 41, 88, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 124, 125, 126, 127, 128, 130, 145, 146, 152, 154, 165, 176, 178, 189, 190, 194, 230, 231, 233, 234, 235
CNT: Nanotubos de Carbono, 14
CP: Cloruro de Cetilpiridinio, 29
CTAB: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio, 27, 32, 72, 73, 75, 76, 82, 83, 88, 91, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 135, 136, 137, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 153, 154, 155, 166, 167, 168, 186, 189, 190, 191, 193, 195, 196, 197, 198, 217, 223, 231, 233, 234
C_{tens}: Concentración Real del Tensioactivo, 35

D

DBO: Demanda Biológica de Oxígeno, 9
DCF: Diclofenaco, 10, 11, 12, 14, 15, 47, 52, 53, 54, 58, 115, 130, 143, 144, 145, 146, 147, 152, 153, 154, 155, 156, 159, 160, 161, 162, 167, 168, 189, 190, 198, 215

dDDAB: bromuro de didodecildimetilamonio, 30, 42, 43, 88, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 133, 135, 136, 137, 138, 145, 146, 147, 148, 152, 153, 154, 155, 156, 159, 160, 161, 162, 166, 167, 168, 169, 190, 193, 194, 196, 197, 198, 218, 225, 231

DDP: Cloruro de dodecilpiridinio, 29

DE: Disruptores Endocrinos, 7, 12

DODAC: dioctadecildimetilamonio, 29

DPDS: Disulfonato de hexadecil difenil óxido, 34

DTA: Análisis Térmico Diferencial, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 175

DTAB: bromuro de dodeciltrimetilamonio, 30, 32, 33, 41, 42, 43, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 84, 85, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 217, 223, 225, 231, 233, 234

ε

ε: Constante dieléctrica del medio, 19, 20

E

EA: Análisis Elemental, 229

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales, 3, 110, 111, 194

EU: Unión Europea, 8, 48, 49, 116, 215

F

FDA: Federal Drug Administration, 49

FTIR: Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier, 179, 222, 223, 224, 225

H

HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Presión, 188, 189, 190, 191

I

IARC: International Agency of Research on Cancer, 44

IR: Infrarrojo, 11, 184, 223, 225

K

K: Coeficiente de Partición, 11, 29, 30, 31, 33, 34, 41, 42, 43, 129, 137, 138

K_m : Constante de Adsolubilización, 31, 34, 35, 36, 131, 138, 143, 144, 145, 149

L

LiDS: Dodecilsulfato de Litio, 30, 31

LiFOS: Sulfato de Perfluorooctano de Litio, 30, 31

M

MO: Materia Orgánica, 6, 9, 48, 62, 79, 81, 85

N

NP: Nanopartículas, 11, 13, 14, 29, 38, 39, 40, 44, 45, 60, 62, 73, 79, 96, 100, 102, 104, 105, 106, 107, 155, 157, 158, 161, 162, 169, 176, 183

NP20: polioxietileno nonilfenil eter 20 EO, 30, 31

NP7,5: polioxietileno nonilfenil eter 7,5 EO, 30, 31

P

PI: Punto Isoeléctrico, 23, 24, 28, 57, 64, 72, 158, 174, 182, 183, 220, 221, 228, 229

POA: Procesos de Oxidación Avanzados, 4, 12

ppb: Partes por billón, 3, 6

ppm: Partes por millón, 6, 27, 48, 50, 52, 54, 66, 67, 69, 71, 74, 75, 76, 78, 92, 97, 115, 117, 119, 120, 122, 124, 127, 128, 129, 130, 134, 139, 144, 150, 151, 153, 154, 155, 183, 184, 187, 189, 190, 191, 196, 197

PSD: Distribuciones de tamaño de poro, 173

PyCHO: Pireno-3-Carboxaldehído, 19, 20, 29, 137

R

RFU: Unidades relativas de fluorescencia, 117

RSE: Resonancia de spin electrónico, 20

S

SDS: Dodecilsulfato de Sodio, 30, 34, 36, 43, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 79, 80, 81, 82, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 130, 131, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 142, 143, 148, 150, 151, 152, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 161, 162, 166, 167, 168, 186, 187, 188, 190, 191, 193, 194, 196, 197, 198, 216, 222, 230

S_{esp} : Superficie Específica, 4, 12, 14, 28, 173, 220, 221, 228

$S_{m,cmc}$: Solubilidad aparente del compuesto a adsolubilizar en la concentración de CMC, 35

$S_{m,mic}$: Solubilidad aparente del compuesto a adsolubilizar, 35

T

TEMPO: 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi, 20, 21, 32

TGA: Análisis Termogravimétrico, 62, 79, 80, 82, 84, 86, 91, 174, 175, 183, 184

TiNT: Nanotubos de TiO₂, 50, 51

TOC: Compuestos Orgánicos Totales, 39

U

UA: Unidades de Absorbancia, 185

U_E : Movilidad Electroforética, 25, 26, 181, 182

UV: Ultravioleta, 5, 11, 14, 15, 16, 39, 40, 47, 50, 52, 53, 54, 57, 58, 109, 110, 111, 117, 131, 140, 147, 148, 149, 150, 152, 156, 157, 161, 166, 168, 169, 184, 186, 189, 191, 194, 195, 196, 197, 198, 220

V

VM: Verde de Malaquita, 30, 39, 47, 49, 50, 51, 52,
58, 115, 116, 130, 138, 139, 140, 141, 142, 143,
150, 151, 152, 155, 156, 157, 158, 159, 161, 167,
168, 186, 187, 188, 197, 198

V_w : Volumen Molar del Agua, 35

X

X_a : Fracción molar del compuesto en la fase acuosa,
34, 131, 143

X_m : Fracción molar del compuesto adsorbilizado, 31,
34, 131, 134, 138, 143, 149

 λ

λ_{exc} : Longitud de onda de excitación, 19

λ_{max} : Longitud de onda máxima, 19, 20, 29, 30, 137

CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE

1.1.- Introducción

Los contaminantes en el agua han acarreado enfermedades en personas y animales a lo largo de la historia. Hoy en día 1.200 millones de personas no tienen acceso a agua potable y millones mueren anualmente (3.900 niños al día) debido a enfermedades transmitidas por agua contaminada [1]. Actualmente la mitad de los países europeos están afrontando problemas debidos al estrés hídrico y se estima que entre el 20% y el 40% del agua disponible se está desperdiciando [2].

Todo tipo de contaminantes se vierten diariamente en ríos y arroyos, comprometiendo la calidad del agua. Estos vertidos están afectando al ecosistema, produciéndole potenciales efectos adversos a diversos organismos, así como a la cadena trófica.

Tanto en países en vías de desarrollo como en países industrializados, se pueden encontrar diversos tipos de contaminantes en el agua provenientes de la actividad humana, ya sea de tipo doméstico o industrial [3,4], de los residuos de las plantas de tratamiento [5], de los efluentes hospitalarios [6], de actividades agrícolas y/o ganaderas [7], de tanques sépticos [8] y los conocidos como contaminantes emergentes (CEs), que se producen a diferentes concentraciones y cuyos criterios de calidad ambiental aún no se han podido especificar [9,10].

Los CEs se caracterizan por ser sustancias orgánicas, parcialmente solubles en agua. Esta solubilidad parcial les facilita su rápida distribución por diversos medios, y a la vez dificulta la manera de retenerlos o eliminarlos. Los diferentes procesos de depuración que existen para el tratamiento de aguas no están concebidos para eliminar este tipo de sustancias, y su retención es desigual. Además, su concentración en aguas es muy baja (ppb en algunos casos), por lo que acostumbra a ser fácil que pasen desapercibidos.

Actualmente, en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) no se están realizando tratamientos específicos para la eliminación de los CEs, aunque algunos de los tratamientos actuales sí que retienen parcialmente parte de estos. Algunos autores han estudiado los procesos de depuración actuales y han valorado los puntos donde existe una retención, como a través de tratamientos terciarios con carbón activo [11], oxidación química [12], filtración por membranas [13], o el uso de humedales artificiales [14] (terrenos en estado de inundación con vegetación que se utilizan para realizar procesos secundarios de tratamientos de agua). Pero a pesar de los tratamientos terciarios existentes, la presencia de CEs en aguas de consumo es todavía más alta de lo deseada.

CAPÍTULO 1. Estado del arte

Hoy en día, diversos estudios están demostrando que el uso de nanomateriales en tratamientos de aguas se perfila como prometedora una nueva vía de depuración [15]. La utilización de nanoadsorbentes, como es el caso del uso de nanotubos o zeolitas, la nanofiltración y los procesos de oxidación avanzados (POA) con TiO_2 nanocristalino [16] para la eliminación de productos farmacéuticos y productos de cuidado personal, están mostrando resultados muy esperanzadores [17].

Desde este trabajo se pretende aportar una nueva solución en el tratamiento de aguas residuales (AR) para la eliminación de CEs. Para ello se ha estudiado la unificación de dos fenómenos: La adsolubilización y la fotocatalisis en medio acuoso.

La adsolubilización (Figura 1) consiste en incorporar compuestos orgánicos en bicapas de tensioactivos adsorbidos sobre una superficie. Como superficie se ha utilizado el TiO_2 -P25, un nanomaterial anfótero, con propiedades fotocatalíticas y de gran superficie específica (S_{esp}).



Figura 1. Fenómeno de la adsolubilización, mediante el cual se incorporan compuestos orgánicos en el interior de bicapas de tensioactivos adsorbidos sobre una superficie polar.

Debido a que la superficie del TiO_2 tiene propiedades anfóteras, en función del pH se puede conseguir polaridades diferentes en su superficie, y por tanto, existe la posibilidad de conseguir tanto bicapas de tensioactivos catiónicos como aniónicos.

Los tensioactivos estudiados para formar bicapas han sido tensioactivos lineales catiónicos, aniónicos y sus respectivas mezclas con un no iónico (ver en anexos, Tabla 22). Como tensioactivos catiónicos se han utilizado amonios cuaternarios con cadenas alifáticas de C_8 , C_{12} , C_{14} y C_{16} , y como tensioactivos aniónicos sulfatos y sulfonatos de cadenas alifáticas de C_8 , C_{10} , C_{12} y C_{14} . Como tensioactivo no iónico se ha trabajado con un tensioactivo polietoxilado con cadena alifática de longitud C_{12} .

Se ha estudiado como afecta la estructura de los diferentes tensioactivos en su compactación sobre la superficie de TiO_2 para formar bicapas. Por una parte se ha estudiado la afectación de la longitud de la cadena alifática así como la composición de la cabeza polar. En función de su

estructura, la concentración necesaria para alcanzar la bicapa variará, así como su capacidad de adsolubilización de sustancias.

Para valorar la concentración de tensioactivo necesario para alcanzar la bicapa se ha utilizado la técnica del potencial Z, así como el tensiómetro y la conductividad eléctrica. Cuando la bicapa se ha formado, el tensioactivo no adsorbido queda libre en solución, y por tanto puede formar micelas. Se considera que la bicapa completa no se ha formado a concentraciones inferiores a la concentración micelar crítica (CMC).

También se ha valorado la resistencia de dichas bicapas a cambios externos como el pH, la incidencia de luz UV y a la dilución (cuando la concentración de tensioactivo de la solución disminuye una vez la bicapa ya se ha formado). Para valorar estos efectos, se han utilizado las siguientes técnicas de caracterización: El potencial Z, el UV-visible y la espectrometría de fluorescencia. El potencial Z nos indica el potencial remanente en la superficie, y el UV-visible y la espectrometría de fluorescencia nos indica si las sustancias adsolubilizadas en la bicapa se retienen o no en su interior, en función de la estabilidad de la bicapa.

Se ha combinado adsolubilización y degradación fotocatalítica tanto en aguas sintéticas como en aguas reales, para acelerar la degradación de los CEs, consiguiéndose resultados prometedores. Mediante esta técnica se ha incrementado la velocidad de degradación y la concentración fotodegradada de compuestos orgánicos. Este procedimiento podría ser extrapolado a tratamientos terciarios en procesos de tratamiento de AR.

La fotocatalisis es una reacción catalítica en la que se ven involucrados un catalizador, en este caso el TiO_2 , y la absorción de luz ($h\nu$). El TiO_2 se caracteriza por absorber luz ultravioleta (UV) ($\lambda < 400\text{nm}^{1,2}$). Este fenómeno le permite crear pares electrón-hueco (Figura 2) que generan radicales libres capaces de provocar reacciones secundarias. Por una parte el agua (H_2O) se oxida en protones (H^+) y radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) y el oxígeno presente en el agua se reduce a superóxido (O_2^-). Estos radicales formados son capaces de formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxidar la materia orgánica (MO), descomponiéndola en CO_2 y H_2O .

¹ http://www.science-softcon.de/spectra/other/13463-67-7_1.txt (25/05/2017)

² <http://file.scirp.org/Html/3-1510221/20e98544-ae4a-454d-b1f5-1dae6d0d022d.jpg> (25/05/2017)

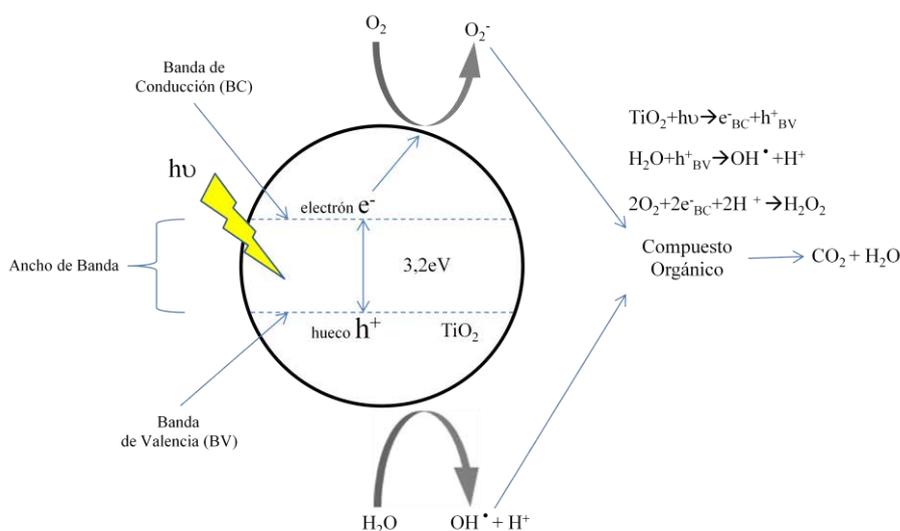


Figura 2. Esquema proceso de fotocatalisis.

1.2.- ¿Qué son los contaminantes emergentes?

Los CE son sustancias que están presentes en nuestras aguas en concentraciones extremadamente bajas, y debido a ello, hasta hace muy poco tiempo, no se tenía constancia de su existencia [18]. Por otra parte, la concentración liberada al medio ambiente es muy baja (ppm o incluso ppb), y no ha sido posible corroborar su presencia hasta que se han desarrollado procesos analíticos suficientemente precisos. Estos contaminantes tienen su origen generalmente en fármacos, pesticidas, algunos productos alimentarios y en productos utilizados para el cuidado personal.

En el caso de fármacos y sustancias provenientes de la alimentación, aunque se tenía constancia que el cuerpo humano no era capaz de procesar la totalidad de la dosis consumida, no se habían considerado los posibles efectos adversos de dichas sustancias no procesadas y expulsadas en las AR.

Los tipos de CE presentes se clasifican en los siguientes tipos [18]: Pesticidas, productos farmacéuticos, drogas ilícitas, hormonas esteroideas, productos alimentarios, cuidado personal, tensioactivos, productos para tratamiento de aguas y aditivos industriales.

Pesticidas: A parte de los pesticidas en sí, también están los metabolitos, que son productos de degradación de los pesticidas metabolizados por bacterias, que presentan una toxicidad, en muchos casos, superior a los propios compuestos que los generan [19].

Productos farmacéuticos: Las vías principales de liberación de producto farmacéutico al medio ambiente son a través de la excreción humana y el uso agrícola [20]. Se transportan al ciclo del agua debido a que la mayoría de estos compuestos no son retenidos en los diferentes procesos de depuración.

Drogas ilícitas: Presentes, junto a sus metabolitos, en la red de AR a través de la excreción humana después del consumo ilegal o por la eliminación accidental o deliberada de laboratorios clandestinos [21].

Hormonas esteroideas: Su origen es debido mayoritariamente al consumo de píldoras anticonceptivas [22]. A través de los efluentes de las AR alcanzan el medio ambiente, comportándose como disruptores endocrinos (DE) [23].

Productos alimentarios: Son moléculas habituales en nuestro estilo de vida, como la cafeína, la nicotina, los edulcorantes artificiales, etc. [24,25].

Cuidado personal: Forman parte de este grupo los perfumes [26], agentes de protección solar [27] y los repelentes de insectos [28].

Tensioactivos: Entre los residuos de tensioactivos están dos grandes tipos de tensioactivos aromáticos: Los del tipo sulfonato alquilbenzeno lineal y no iónicos del tipo alquilfenolpolietoxilado [29], provenientes del uso de jabones en nuestros hogares.

Productos para tratamientos de aguas: Los procesos químicos de desinfección en el tratamiento de agua potable conducen a la formación de subproductos de desinfección no deseados, debido al potencial de toxicidad crónica que comportan [30].

Recientemente se ha incrementado la preocupación por las posibles consecuencias de la existencia de los CE, y se ha comenzado a controlar su presencia, así como a estudiar sus posibles efectos negativos y medios de eliminación.

En el año 2000 se aprobó la directiva 2000/60/CE, en la cual se estableció un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Esta estrategia implicaba la identificación de treinta y tres sustancias prioritarias que suponían un riesgo significativo para la Unión Europea (EU). En 2008, bajo la directiva 2008/105/CE, la lista se amplió con ocho sustancias más. Finalmente, en el año 2013 se hizo la última actualización hasta ahora, con la directiva 2013/39/EU, en la cual ya se han especificado la existencia de cuarenta y cinco *CEs Prioritarias* (ver en anexos, Tabla 20). A parte de la lista de las sustancias prioritarias, esta directiva también contempla una *Lista de Observación* (ver en anexos, Tabla 21) de nuevas sustancias, que, en caso de considerarse peligrosas, engrosarán la lista de CE en la siguiente actualización.

1.3.- Métodos de depuración de las aguas residuales (AR)

El objetivo de la depuración de las AR es permitir que los efluentes residuales, tanto humanos como industriales, puedan ser desechados sin riesgo para la salud humana y sin perjudicar el medio ambiente.

Las AR pueden provenir de diferentes actividades industriales, agrícolas o de uso doméstico. Para el tratamiento de las AR, pueden utilizarse diferentes técnicas, según el nivel de depuración que se le quiera proporcionar al agua. Entre las diferentes técnicas existentes, caben destacar: la precipitación, la neutralización, la oxidación química y biológica, la reducción, la filtración y la ósmosis inversa.

Para el caso de las AR de origen doméstico, los tratamientos aplicados, suelen ser los siguientes:

Pre-tratamiento: Se hacen previo a los tratamientos primario, secundario, o terciario, debido a que las AR pueden venir con desechos muy voluminosos que no pueden llegar a las plantas de tratamiento [31]. Consiste en un conjunto de pasos en los que se eliminan los residuos por tamaño, de mayor a menor, así como el exceso de grasa presente en la superficie del agua a tratar. Constan de los siguientes pasos: Separación de grandes sólidos, desbaste, tamizado, dilaceración, desarenadores, desengrasadores y finalmente la preaireación.

Tratamiento primario: Este tratamiento pretende la reducción de sólidos en suspensión mediante la sedimentación. Para ello se utilizan tratamientos físicos o físico-químicos. También se incluyen en estos tratamientos la neutralización del pH y la eliminación de contaminantes volátiles como el amoníaco. Se divide en diferentes procesos, de los que cabe destacar los procesos de separación sólido-líquido (sedimentación, flotación por aire disuelto y proceso mixto decantación-flotación) y los procesos complementarios de mejora (coagulación, floculación y decantación). En este proceso, los CE's con altas propiedades de sorción consiguen ser eliminados con eficacias de hasta un 70%, mientras que el resto no alcanza un 25% [32]. En promedio el porcentaje total de CE's eliminado es inferior al 40% [33].

Tratamiento secundario: También conocido como tratamiento biológico. Se utiliza para eliminar la contaminación orgánica disuelta, también conocida como la demanda biológica de oxígeno (DBO). Consiste en la oxidación aeróbica de la MO o su eliminación anaeróbica. Ambos procesos producen fangos en mayor o menor medida, que a su vez han de ser tratados para su reducción, acondicionamiento y destino final. Existen dos tipos de tratamientos aeróbicos: los fangos activados, donde los microorganismos presentes se alimentan de los nutrientes de las aguas residuales y se reproducen en él generando más microorganismos; y los lechos de cultivo fijos, donde los microorganismos están adheridos a un medio de fijación y en ellos reciben el

material orgánico a transformar. En estos procesos, el porcentaje promedio de los CEs que se consiguen eliminar es un 50%, un 10% superior al porcentaje alcanzado en primarios [33].

Tratamiento terciario: Este tratamiento utiliza técnicas aplicadas en los tratamientos secundarios y terciarios, y están destinadas a afinar el vertido final mejorando alguna de sus características. Son procesos físicos y químicos especiales mediante los cuales se consigue limpiar las aguas de contaminantes concretos, como fósforo, nitrógeno metales pesados, minerales, compuestos orgánicos, virus e incluso algunos tratamientos son capaces de retener ciertas cantidades de CEs. El inconveniente principal que tienen estos tipos de tratamientos es su elevado coste.

En este tipo de tratamientos es donde algunos autores han comprobado que existe una mayor retención de CEs. Algunos de los tratamientos que se pueden hacer actualmente en esta etapa son los siguientes:

- **Ósmosis Inversa**: Se trata de una tecnología de membrana, en la cual el solvente se transfiere a través de una membrana diseñada para poder retener sales y solutos de bajo peso molecular. Se ha probado su utilidad para la eliminación de CEs, obteniéndose resultados de eliminación del 80%, [12,15,34], aunque la salmuera de rechazo que se obtiene en estos procesos contiene una alta cantidad de hormonas, esteroides, pesticidas, productos farmacéuticos, etc. que dificultan su eliminación, ya que se hace por combustión y esto incrementa su coste [35]. En la actualidad, todavía se necesita realizar más investigación para poder optimizar la eliminación de estas salmueras, ya que generan un gran impacto ambiental y su eliminación supone un alto coste.
- **Electrodiálisis**: Esta técnica separa iones o moléculas en un campo eléctrico debido a la diferencia de carga y velocidad de transporte a través de una membrana. Es una técnica bastante eficaz para eliminar aniones inorgánicos, por ello se ha utilizado en la desalinización de aguas [36, 37], pero no es muy útil para la eliminación de contaminantes emergentes puesto que no es muy eficaz para la eliminación de compuestos orgánicos [37].
- **Destilación**: Consiste en hervir aguas residuales y recoger el vapor de agua. La mayoría de los contaminantes tienen puntos de ebullición superior a los del agua. El agua pasará al condensador y los contaminantes permanecerán en la unidad de evaporación. Actualmente este proceso se puede hacer a través de membranas de destilación. Estas son hidrofóbicas, y solo dejan pasar moléculas en fase vapor. Este proceso tiene una eficiencia térmica reducida, debido a las pérdidas de calor por conductividad de las membranas [38]. Se han realizado estudios para medir la eficacia de estas membranas para eliminar CEs como la estrona y el 17 β -estradiol, obteniéndose eficacias de hasta el 99,5% [39].

- **Coagulación:** Se basa en la desestabilización de las partículas en suspensión mediante la adición de un electrolito que neutraliza sus cargas, dando lugar a la formación de flóculos. Esta técnica, no se presenta efectiva para la eliminación de CEs. En algunos estudios se ha podido cuantificar las eliminaciones parciales de naproxeno e ibuprofeno a través de la utilización de sulfato de aluminio alcanzando tan solo el 19% y 22% [40] respectivamente.
- **Filtración:** Esta tecnología se utiliza para eliminar sólidos en suspensión. Algunos autores han estudiado la eficacia de eliminación de productos farmacéuticos mediante la utilización de filtros de arena [41], alcanzando eficacias de eliminación inferiores al 10% para la carbamazepina, el elgemfibrozil y la femazona, pero siendo capaz de eliminar parcialmente el 17 β -estradiol y la estrona en un 11% y 92% respectivamente.
- **Extracción líquido-líquido:** Consiste en la transferencia de masa entre dos fases inmiscibles. Normalmente este proceso se utiliza para purificar y concentrar metales y no metales [42], así como para la separación y posterior reutilización de sustancias orgánicas. Jiang *et al.* [43] consiguieron extraer un 33% del fenol presente en una solución con un 5% de sal con una concentración inicial de 200 a 6000mg/L utilizando N-503, ABK y QH1. Rao *et al.* [44] consiguieron eliminar también fenol hasta eficacias de entre el 76-96% utilizando alcoholes lineales de cadena alquílica C₆, C₇ y C₈.
- **Intercambio iónico:** Este proceso consiste en sustituir un ion por otro de la misma carga. Para poder realizar este tratamiento, el agua ha de estar libre de turbidez y materia particular. El uso de zeolitas es muy habitual en aplicaciones de intercambio iónico [45]. Y. Zhang *et al.*[46] estudiaron este método para la eliminación de diclofenaco (DCF) y de sulfametoxazol, obteniendo rendimientos del 80% y el 90% respectivamente.
- **Oxidación química:** Las moléculas orgánicas complejas pueden ser oxidadas dentro de un compartimento con ozono y/o cloro [47]. Con este proceso se pueden eliminar compuestos de amonio, sustancias orgánicas y también se pueden oxidar sustancias inorgánicas (hierro y manganeso). Existen algunos estudios que permiten realizar este tipo de tratamiento oxidantes a través de nanopartículas (NP), como es el realizado por K.M. Furgal *et al.* [48] donde utilizan de NP de óxido de manganeso para la eliminación de hormonas esteroideas, biocidas y productos farmacéuticos, alcanzando resultados de eliminación próximos al 100% para hormonas esteroideas, un 26% para el DCF, pero siendo incapaz de eliminar el ibuprofeno, la carbamazepina, el carbendazim o la terbutrina. Dentro de este tratamiento también se incluye la fotooxidación, que consiste en un proceso de oxidación que está inducido por la luz (IR, visible o UV). L. Rizzo *et al.*[49] estudiaron la capacidad de fotooxidación del DCF mediante la utilización de TiO₂ y 125W de UV de λ :300-420nm, obteniendo un tiempo medio de degradación de 16,3 minutos para 5mg/L de DCF con 0,2mg/L de TiO₂, mientras que sin la presencia de TiO₂ no se apreció ninguna degradación durante 120 minutos.

- **Precipitación:** La precipitación o coprecipitación se utiliza para la eliminación de sulfuros, cromo y proteínas. Este proceso genera una gran cantidad de lodos de difícil deshidratación, lo cual hace que su eliminación sea cara y dificultosa. Se han realizado estudios para realizar coprecipitaciones a través de la utilización de NP magnéticas [50] así como la utilización de sales de cloruro de hierro [40], consiguiéndose eliminaciones de entre el 66-80% de oxitetraciclina, 4-epitetraciclina, paracetamol, tetraciclina y cotinina, aunque no tan buenos resultados en albuterol, anfetamina, atenolol, metformina, gliburida, azitromicina, ofloxacina, norverapamilo, sertralina y verapamilo.
- **Desnitrificación:** Estos procesos son llevados a cabo por determinados microorganismos nitrificantes. Este proceso es necesario cuando el efluente va a ir a un embalse o masas de aguas utilizadas para la producción de agua potable [51]. El proceso de nitrificación es aquel en el que el nitrógeno orgánico y amoniacal se oxida, transformándose primero a nitrito y luego a nitrato [52]. En cuanto a la eliminación de CEs mediante el proceso de desnitrificación A.D. Levine *et al.* [53] pudieron comprobar que el fármaco acetaminofen pudo ser eliminado tras este proceso cerca del 99%, pero la mayor parte de fármacos analizados (codeína, dehidronifedipina, diltiazem, rantidina y carbamazepina) permanecían tras el tratamiento.
- **Adsorción:** Se trata de un proceso mediante el cual se utiliza un sólido para eliminar una sustancia soluble en el agua. Normalmente se utiliza carbón activo como sólido, ya que tiene una S_{esp} muy grande. Esta técnica da buenos resultados para la eliminación de DE, alcanzando porcentajes de eliminación, por ejemplo, para el estradiol, DCF e ibuprofeno del 80%, 96% y 96% respectivamente. Aunque presenta una disminución de efectividad con el tiempo y un deterioro de su funcionalidad en aguas residuales [54,55]. J. Rivera-Utrilla *et al.* [12] muestra la capacidad de eliminación de productos farmacéuticos disueltos en agua a través del uso de carbón activo, alcanzando eficacias eliminación de entre el 1,04-2,04mmol/g. La principal ventaja del uso de carbón activo es que este método no genera productos tóxicos o farmacológicamente activos. Aunque, la capacidad de adsorción de los mismos dependerá del tipo de carbón activo, de la composición del fármaco y de la solución de donde se quieran adsorber.

Estas técnicas de tratamiento terciario de agua no sólo se usan por separado, si no que habitualmente se combinan para alcanzar mejores resultados de eliminación de los contaminantes de interés.

Se pueden encontrar referencias de autores donde se sugieren la mezcla de dichos tratamientos para mejorar la eliminación de CEs en AR. S. F. de Aquino *et al.* [11] afirmaron que

CAPÍTULO 1. Estado del arte

actualmente, el punto donde se eliminan más contaminantes como fármacos o DE es en los procesos de adsorción con carbono activo y oxidación química, donde afirma se puede llegar a conseguir rendimientos hasta de un 90%. Los POA también han mostrado capacidad para eliminar este tipo de sustancias. J. Rivera-Utrilla *et al.* [12] revisaron este tipo de procesos, que pueden ser tratamientos con O_3 , O_3/OH , O_3/H_2O_2 y O_3 /sistemas de carbón activado. En algunos casos de ozonización se han llegado a alcanzar no más del 30% de rendimiento, pero incrementándose hasta el 100% cuando la ozonización se ha realizado en presencia de H_2O_2 . I. Muñoz *et al.* [13] apuntaron que las técnicas donde se habían podido encontrar mejores eficacias en la retención eran mediante filtración por membranas (microfiltración u osmosis inversa) y por procesos de oxidación avanzados (ozonización).

También existen otros tratamientos menos convencionales que utilizan procesos alternativos para la eliminación de CE, como es el caso de la utilización de humedales artificiales, fangos provenientes de tratamientos secundarios y el uso de NP.

Y. Li *et al.* [14] midieron la capacidad de los humedales artificiales (Figura 3) de eliminar los CE. Se trata de un tratamiento secundario, capaz de eliminar ciertos fármacos en el proceso de depuración de aguas. Concluyeron que la capacidad de eliminar ciprofloxacina, oxitetraciclina, nadolol, cotinina y enrofloxacin puede llegar a alcanzar eficacias superiores al 70%, mientras que la eliminación de otros fármacos, como la monensina, el narasin y la salinomicina solo consiguen eficacias de entre el 20% y el 50%.

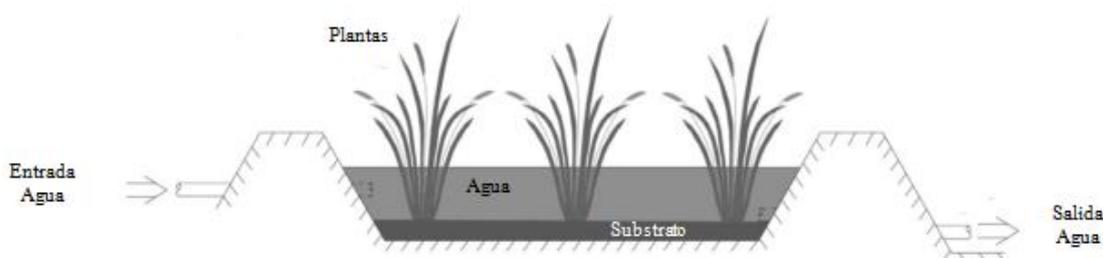


Figura 3.- Representación de la estructura de un humedal [56]. El sustrato actúa de soporte de la vegetación y de la población microbiana; las plantas oxigenan el sustrato, eliminan nutrientes y también contribuyen a desarrollar la población microbiana del subsuelo; El agua a depurar circula a través del sustrato y de la vegetación.

C. Boix *et al.* [57] han estudiado la capacidad de eliminar ciertos CE de los fangos provenientes de los tratamientos secundarios a través del uso de digestores con microorganismos mesófilos y termófilos. Estos estudios han mostrado que, en todos los casos, la concentración de estos CE en los fangos era superior a la concentración encontrada en los

efluentes acuosos. No se observaron diferencias entre la utilización de un tipo de microorganismo u otro.

En general, los tratamientos terciarios son los que se postulan como aquellos en los que se puede desarrollar un proceso para mejorar la eliminación de los CE. Hasta ahora, los estudios realizados sobre los mismos muestran sólo que son capaces de eliminar una parte de ellos, y sus eficacias oscilan enormemente, tanto en función del método como del contaminante.

En cuanto al uso de NP, H. Wei *et al.* [58] fabricaron un híbrido entre nanotubos de carbono (CNT) y alúmina, que ha demostrado tener una buena capacidad de adsorción de CE, adsorbiendo 158 y 108 μ mol/g de carbamazepina y DCF respectivamente.

Patiño *et al.* [59] estudiaron la capacidad de adsorción de CNT funcionalizados con oxígeno y nitrógeno en la superficie y evaluaron su capacidad de eliminar 1,8-diclorooctano y ácido nalidíxico. Observaron que la capacidad de eliminación del primero era de 2,1mmol/g y del segundo de 0,48mmol/g. La capacidad de adsorción de los diferentes CNT funcionalizados con amonios cuaternarios está relacionada con la morfología de los mismos, así como de los enlaces π - π entre los anillos aromáticos de los contaminantes y la superficie de carbono, siendo especialmente destacable los enlaces entre los anillos aromáticos y las cargas positivas que funcionalizan la superficie. Por otra parte J. Wang *et al.* [47] han estudiado la capacidad de adsorber CE con CNT, y aunque su capacidad de adsorción es alta, esta varía con la superficie química y las propiedades de los propios CNT.

El grafeno es un potente nanoadsorbente descubierto por Novoselov *et al.* [60] en 2004. Algunos de sus derivados, como el óxido de grafeno, o algunos nanocomposites de grafeno, se presentan como adsorbentes prometedores para la eliminación de contaminantes. Estos tienen una gran S_{esp} , característica que los hace atractivos para ser utilizados en depuración de agua. A. Carmail *et al.* [61] estudiaron estos materiales para la eliminación de CE a través de partículas recubiertas con grafeno, sin embargo, la falta de información sobre la eficacia de la regeneración del grafeno y su elevado coste de producción hace que esta técnica necesite ser más estudiada para verificar su viabilidad.

Los productos de transformación que generan las degradaciones de los CE también son un problema medioambiental. J. Rivera-Utrilla *et al.* [12] revisaron las degradaciones de los CE mediante UV. Muchos de los fármacos son compuestos activos que pueden ser fotodegradados, ya que contienen anillos aromáticos, heteroátomos y otros grupos funcionales susceptibles de ser degradados por radiación UV debido a la presencia de radicales libres oxidantes generados

CAPÍTULO 1. Estado del arte

en el proceso ($H\cdot$, $OH\cdot$) (ver Figura 2). Los resultados encontrados para este tipo de degradación están entre el 30% utilizando solo radiación UV, pero incrementándose hasta el 100% cuando se mezclan con H_2O_2 , TiO_2 o TiO_2 /carbón activo.

El naproxen, un antiinflamatorio, ha mostrado poder fotodegradarse, pero los productos de degradación que genera son más tóxicos que el propio fármaco en si [62]. El triclosán y el triclocarbán también producen subproductos muy tóxicos al ser fotodegradados, que son persistentes en agua [63]. El DCF, sin embargo, descompone rápidamente por fotooxidación [64], aunque en sistemas UV/ H_2O_2 se ha observado que se degrada solo el 39% tras 90 minutos [65], y por el sistema foto-fenton se consigue oxidar completamente tras 60 minutos y una mineralización total tras 100 minutos de luz solar [66].

I. Michael *et al.* [67] estudiaron la toxicidad de los productos de transformación de 10ppm de DCF y de ibuprofeno, tras ser expuestos a luz UV en presencia de 500ppm de TiO_2 , utilizando el método Daphtoxkit FTM con *Daphnia magna* [68], mediante el cual se valora el porcentaje de *Daphnia magna* inmovilizado que queda vivo tras 24h y 48h. El DCF sin tratar tiene una toxicidad en *Daphnia magna* inferior al 10% durante las primeras 24h, alcanzando el 38% tras 48h. Tras haber sido tratado 15 minutos mediante UV y TiO_2 , los productos de transformación creados son capaces de incrementar la toxicidad en *Daphnia magna* hasta el 80% tras 24h y hasta el 100% tras 48h. Por otra parte, el ibuprofeno sin tratar, tiene una toxicidad en *Daphnia magna* del 20% tras 24h y del 60% tras 48h. Al haberse expuesto a UV en presencia de TiO_2 durante 15 minutos, los productos de transformación generados producen una toxicidad en la *Daphnia magna* durante las primeras 24h del 100%.

En este trabajo, se ha estudiado perfeccionar un método innovador que puede ayudar a la eliminación de CEs en los tratamientos terciarios por fotocatalisis. Se basa en la utilización de TiO_2 -P25 funcionalizado con tensioactivos. Los tensioactivos iónicos se adsorben sobre la superficie de una partícula cargada generando una bicapa organizada. La parte interna de esta bicapa tiene propiedades hidrofóbicas, por lo que las sustancias orgánicas parcialmente solubles disueltas en agua, tendrán afinidad por este medio apolar, siendo eliminadas de la solución por afinidad química (Figura 4). Este método es conocido como adsolubilización.

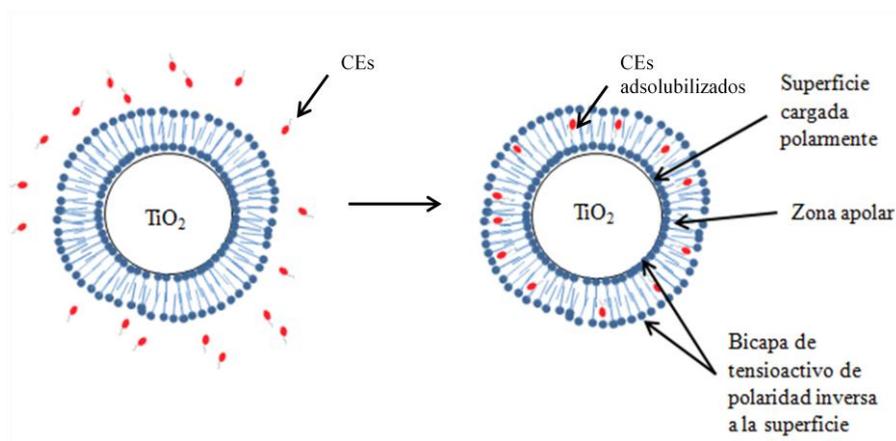


Figura 4. Representación del proceso de la adsolubilización mediante la generación de una bicapa de tensioactivo de carga opuesta a la superficie.

Mediante la combinación de la técnica de adsolubilización y fotocatalisis, se pretende mejorar los resultados de eliminación de contaminantes en solución de ambas técnicas por separado. Esta mejora se debe dar gracias al incremento de la presencia de contaminante en la superficie del TiO_2 -P25 potenciada por la adsolubilización, haciendo que la fotocatalisis, que es un fenómeno que se da en la superficie, tenga un rendimiento más alto.

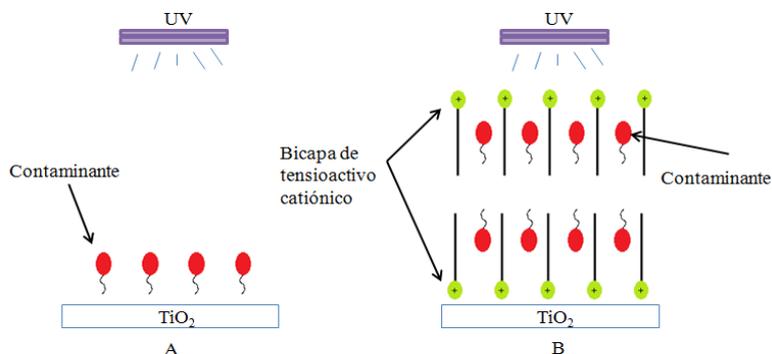


Figura 5.- Simulación de adsorción (A) y adsolubilización (B) de un mismo contaminante apolar. La capacidad de atracción del contaminante es superior en el caso de la adsolubilización. Al hacer incidir la luz UV para activar la fotocatalisis, la cantidad de contaminante en superficie será mayor en el caso B, dando lugar a un rendimiento fotocatalítico mayor.

1.4.- El fenómeno de la adsolubilización y su aplicación en el tratamiento de agua.

1.4.1.- Los tensioactivos en superficies sólidas

Para poder adentrarse en el fenómeno de la adsolubilización, primero es necesario conocer qué son los tensioactivos, como se clasifican y cuáles son sus propiedades.

Un tensioactivo se trata de una molécula anfifílica, es decir, una parte apolar o lipofílica y otra polar o hidrofílica, que se caracteriza por la propiedad de formar micelas.

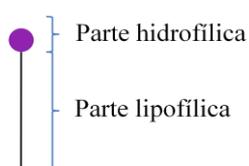


Figura 6.- Estructura estándar de un tensioactivo lineal.

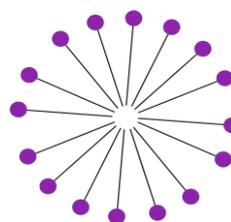


Figura 7.- Representación 2D esquemática de una micela en un medio polar.

También se conocen con el nombre de surfactantes, ya que son sustancias que intervienen en la superficie de contacto entre dos líquidos inmiscibles. El término surfactante viene, etimológicamente del inglés de *surface active agent* (agente activo de superficie).

Los tensioactivos son las sustancias principales conformantes de los detergentes (domésticos o industriales), jabones (gel de ducha y champús) y limpiadores de nuestros hogares. Su origen puede ser tanto sintético como natural y, según su estructura también podemos encontrar tensioactivos biodegradables y no biodegradables.

Existen diferentes familias de tensioactivos. Entre los diferentes tipos de clasificación, la más genérica divide a los tensioactivos en cuatro grandes familias (Figura 8): aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos.



Figura 8. Representación esquemática de las diferentes familias de tensioactivos.

Una de las características principales de los tensioactivos es su capacidad para formar micelas. A partir de una cierta concentración en solución conocida como la concentración de CMC, son capaces de arreglarse ordenadamente, dejando la parte afín a la solución en la superficie, y la parte menos afín en su interior. Esta propiedad permite generar emulsiones, esto es, dispersar sustancias no solubles dentro de una solución a través de su disolución dentro de dichas micelas, ya que tienen la polaridad inversa a la de la solución.

Los tensioactivos también se pueden adsorber en la interficie sólido/líquido de una partícula, para formar agregados similares a las micelas, llamados hemimicelas. Estas hemimicelas pueden ser utilizadas para solubilizar componentes orgánicos (Figura 9.A), ya que crean, al igual que las micelas (Figura 9.B), un ámbito de polaridad diferente al medio, que puede ser más afín a dichos componentes orgánicos. Este fenómeno, que se explicará en más profundidad más adelante, es llamado adsolubilización.

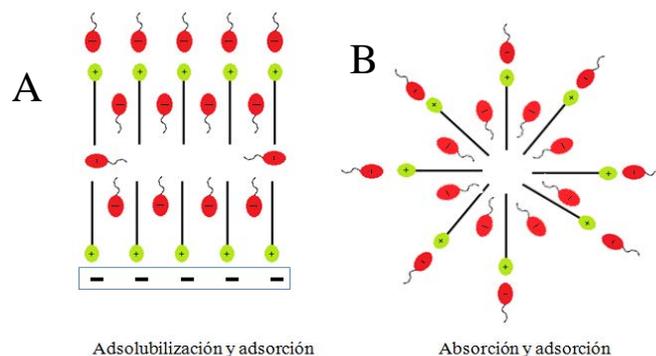


Figura 9.- Representación del fenómeno de la adsolubilización (A) y el de la absorción (B) de un contaminante con carga opuesta al tensioactivo. A: Las moléculas de contaminante son absorbidas en el interior de la doble capa debido a su apolaridad, y a su vez también son adsorbidas en su superficie exterior. B: Las moléculas de contaminante son absorbidas en su interior debido a su apolaridad y también adsorbidas en la superficie debido a una atracción por cargas.

Si la molécula adsolubilizada se trata de una molécula orgánica con carga inversa a la de la doble capa de tensioactivo, pueden darse dos fenómenos simultáneamente: la adsolubilización y la adsorción. En este trabajo, se utilizará la palabra “adsolubilización” para citar la suma de ambos fenómenos a la vez (Figura 10).

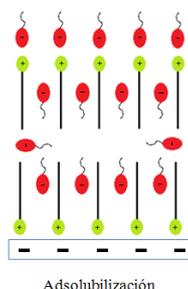


Figura 10.- Representación del fenómeno conjunto de adsolubilización/adsorción que sucede cuando las moléculas orgánicas adsolubilizadas tienen carga inversa a la carga de la doble capa de tensioactivo. En este trabajo, cuando se habla de adsolubilización, se hace referencia al conjunto de ambos fenómenos.

Aunque este fenómeno se ha estado estudiando desde mediados de los años ochenta [69], todavía existe poca literatura al respecto.

Existen dos parámetros para poder medir la capacidad de adsolubilización, por una parte la micropolaridad, que se trata de la polaridad existente en el interior de la bicapa, y la microviscosidad, que nos dice el grado de compactación entre las moléculas de la bicapa.

M. Yasuda *et al* [70] midieron la micropolaridad del interior de las bicapas utilizando el pireno-3-carboxaldehído (PyCHO). Esta es una molécula fluorescente cuya longitud de onda de excitación (λ_{exc}) es 356nm y su espectro fluorescente emite dentro del rango 380-520nm. Su característica principal es que su longitud de onda máxima (λ_{max}) de emisión varía de manera lineal con la constante dieléctrica del medio (ϵ). De esta manera, al adsolubilizarse el PyCHO dentro de la bicapa, se verá una variación en la constante dieléctrica del medio, que se reflejará en el valor de su λ_{max} de emisión. Este dato se puede relacionar con la polaridad del interior de la bicapa.

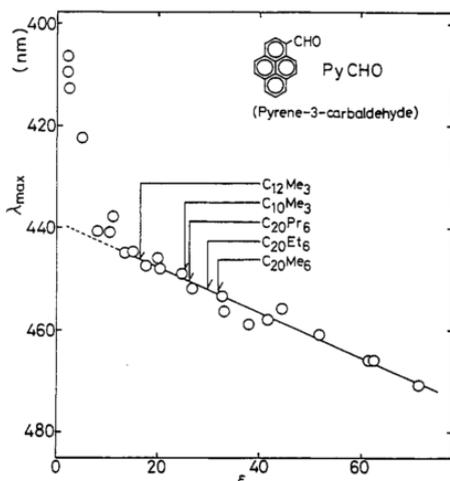


Figura 11. Representación de la λ_{max} del PyCHO frente a la variación de la ϵ [70].

La microviscosidad de las bicapas está relacionada con su facilidad para disolverse y por tanto con su estabilidad. Para medir la microviscosidad se utiliza una molécula conocida comercialmente por el nombre de TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi). Su espectro, observado una vez adsolubilizado mediante resonancia de spin electrónico (RSE), muestra sus tiempos de correlación rotacional, que están directamente vinculados con la microviscosidad. Las moléculas de TEMPO tienden a adsolubilizarse en la empalizada o en la interficie bicapa-agua (Figura 13), así que cuando el tiempo de correlación rotacional aumenta, es debido a que se pueden estar formando puentes de hidrógeno entre las moléculas de TEMPO y las cabezas polares de los tensioactivos, inhibiendo el movimiento rotacional de las moléculas de TEMPO. Esto sucede debido a una mayor compactación en la superficie de la bicapa, que es consecuencia de un incremento de la viscosidad [71].

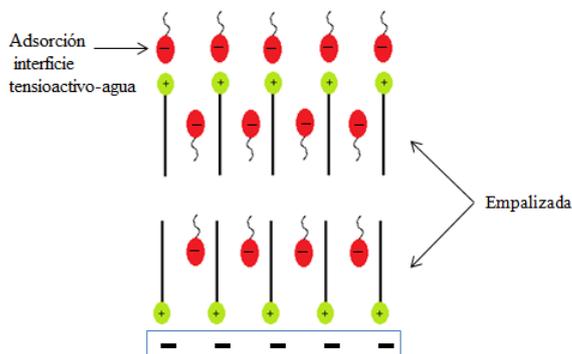
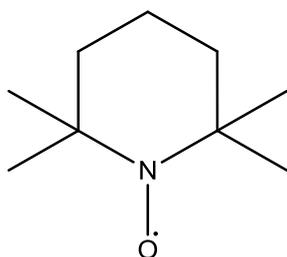


Figura 12.- Molécula de TEMPO.

Figura 13.- Zonas de adsolubilización de la molécula TEMPO en la bicapa de tensioactivo.

La bicapa de tensioactivos se puede formar tanto de tensioactivos aniónicos [72], catiónicos [73], no iónicos [74] como de mezclas de no iónicos con cualquiera de los anteriores [75]. La formación de la bicapa de tensioactivo se describe en 4 fases [76] a medida que se va incrementando la concentración del tensioactivo en solución (Figura 14).

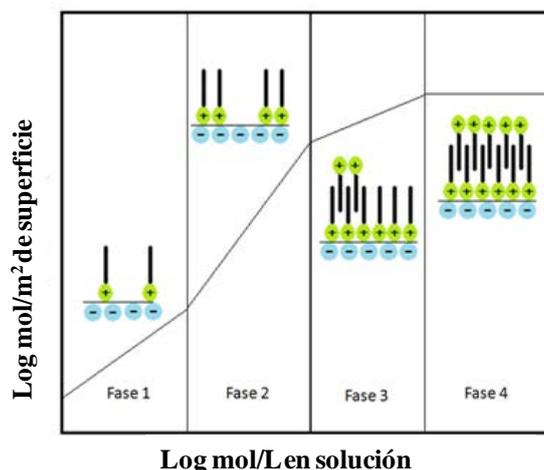


Figura 14.- Diferentes fases para la creación de la bicapa

Fase 1: Partiendo de la superficie de una partícula cargada, esta atrae, de manera aislada, moléculas que están en solución. La cabeza polar de la molécula se ve atraída por la carga de la superficie, que tiene signo opuesto.

Fase 2: Al incrementar la concentración, se observa la formación de hemimicelas en la superficie. Estas son pequeñas agrupaciones de moléculas colocadas de manera ordenada en forma de empalizada, con la zona afín en contacto con la superficie. En esta fase se observa un incremento de la velocidad de adsorción hasta alcanzar la monocapa. En este punto la carga total de las partículas es 0.

Fase 3: Se alcanza al incrementar un poco más la concentración de la molécula en solución. En esta fase las moléculas se organizan de manera inversa a la primera capa. Su zona afín a la zona expuesta en la superficie se adsorbe mediante fuerzas de Van der Waals. La velocidad en esta capa se ve disminuida respecto a la anterior, hasta formar la bicapa completa.

Fase 4: Una vez la bicapa está completamente formada, las partículas se repelerán entre ellas otra vez, ya que vuelven a tener igual carga. Las moléculas de tensioactivo ya no se adsorberán sobre la superficie, así que a medida que se siga incrementando la concentración en solución, se alcanzará la CMC.

Esta doble capa, como ya se ha indicado, puede ser formada por diferentes familias de tensioactivos, así como con mezclas de los mismos.

Para comprobar que se ha formado dicha bicapa sobre la superficie del sustrato de estudio, en esta tesis se ha utilizado, entre otros métodos, el potencial Z.

1.4.2.- Potencial Z

Cuando tenemos un coloide cargado negativamente (Figura 15) y su atmósfera está cargada positivamente, se produce un potencial eléctrico relativo a la solución. En la superficie se encontrará el valor máximo (capa de Stern [77,78]), y este irá disminuyendo a medida que la distancia vaya aumentando con la superficie, alcanzando el valor de 0 cuando se aproxime al límite de la capa difusa (Figura 16).

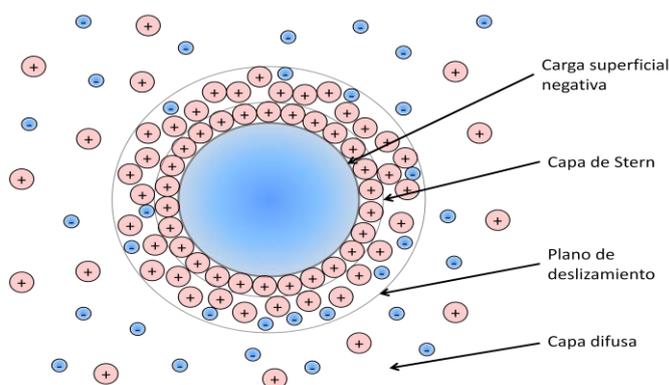


Figura 15.- Representación de un coloide cargado negativamente en suspensión, mostrando la carga iónica y la diferencia de potencial en función de la distancia desde la superficie cargada en un medio con una determinada fuerza iónica³.

El potencial Z [79,80] corresponde a la diferencia de potencial que existe en el plano de deslizamiento.

Este potencial eléctrico es un indicador de las fuerzas de repulsión existente entre coloides, y por tanto nos puede indicar la estabilidad de los coloides en suspensión.

El potencial Z se utiliza para conocer la estabilidad de los coloides. Habitualmente se consideran los rangos de estabilidad en función del valor absoluto del potencial Z, siendo muy inestable para valores de 0-10mV, relativamente estable de 10-20mV, moderadamente estable de 20-30mV y muy estable para valores de potencial Z superiores a 30mV [81]. Sin embargo, la realidad es más compleja, y aunque el potencial Z refleja parte del comportamiento de los

³ Fuerza iónica: es la suma de todas las cargas de los iones presentes en solución en valor absoluto

CAPÍTULO 1. Estado del arte

coloides en suspensión, no muestra una imagen completa. La estabilidad coloidal depende de dos factores: las fuerzas electrostáticas de repulsión (que muestra el potencial Z) y también las fuerzas de Van der Waals [82].

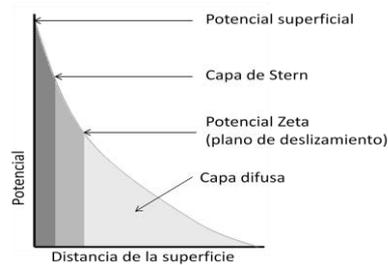


Figura 16.- La relación que existe entre el valor de potencial Z y el potencial superficial de las partículas depende del nivel de iones de la solución.

Existen diferentes parámetros a tener en cuenta cuando se estudia el potencial Z: El pH, la conductividad y la concentración.

- **pH:** Cuando se trabaja en medio acuoso, el pH es uno de los factores más importantes. Si la partícula en suspensión tiene un potencial Z negativo a pH neutro, si se incrementa el pH, las partículas tenderán a adquirir un potencial Z más negativo. Igualmente, si se disminuye el pH mediante la adición de un ácido, la carga puede llegar a neutralizarse cuando alcanza el punto isoeléctrico (PI) e incluso a virar a carga positiva si los iones son adsorbidos.

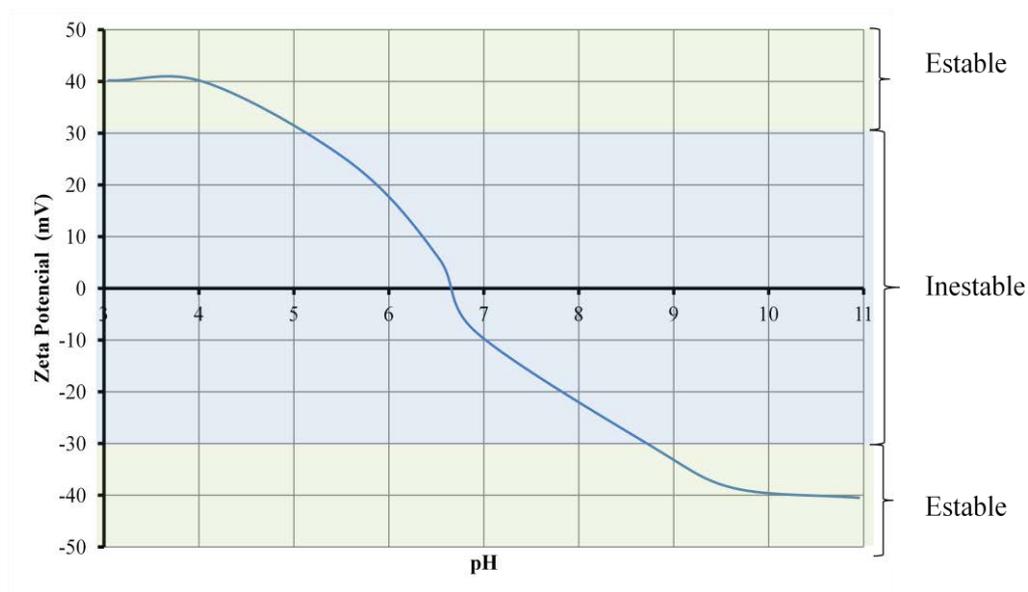


Figura 17.- Representación de las zonas de estabilidad e inestabilidad de una valoración de potencial Z de a diferentes pH de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ con H_2O miliQ.

- **Conductividad iónica:** El grosor de la doble capa de iones sobre la partícula está relacionada con la fuerza iónica del medio, siendo más fina a medida que se incrementa esta. Los iones inorgánicos presentes junto con los contraiones pueden interactuar con las partículas en suspensión de dos maneras: con una adsorción no específica (sin variar el PI de las partículas), o con una adsorción específica (que sí provocaría una alteración del PI) [83].

Los iones no adsorbidos específicamente se encuentran en el plano exterior de Helmholtz. Estos están separados de la superficie sólida por al menos una molécula de agua, y su atracción hacia la superficie es meramente electrostática. Sin embargo los adsorbidos específicamente se encuentran en la capa interna de Helmholtz, y están ligados a la superficie químicamente, por enlaces covalentes o coordinados (Figura 18).

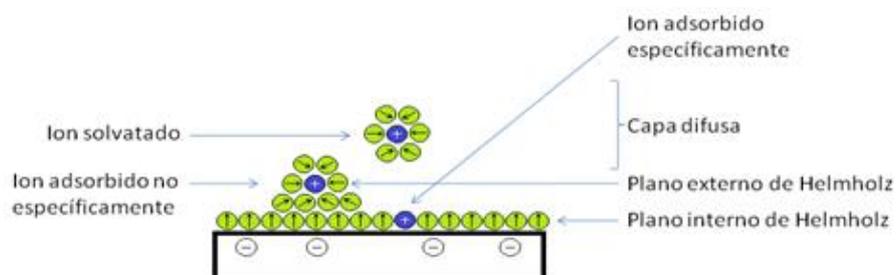


Figura 18.- Representación de adsorción específica y adsorción no específica.

CAPÍTULO 1. Estado del arte

- Concentración: El efecto de la concentración de un componente en una formulación puede dar información para alcanzar la estabilidad máxima posible. Existen diferentes fenómenos entre la interacción de una partícula cargada cuando se pone en contacto con un campo eléctrico: La electroforesis, la electroósmosis, el potencial de transmisión y el potencial de sedimentación.

El fenómeno de la electroforesis [78] es el utilizado para calcular el potencial Z de los coloides. Cuando un campo eléctrico se aplica a un electrolito, las partículas cargadas suspendidas en él se ven atraídas por el electrodo de carga opuesta. Las fuerzas viscosas que actúan sobre las partículas tienden a ofrecer resistencia a este movimiento. Cuando se alcanza el equilibrio entre estas dos fuerzas, las partículas se mueven con velocidad constante.

La velocidad de una partícula por unidad de campo eléctrico es la movilidad electroforética (U_E). El valor de potencial Z está relacionado con la U_E mediante la ecuación de Henry [84]:

$$U_E = \frac{2 \cdot \epsilon \cdot z \cdot f(\kappa a)}{3\eta}$$

Ecuación 1.- Ecuación de Henry

Donde ϵ es la constante dieléctrica, z es el valor de potencial Z, η es la viscosidad y $f(\kappa a)$ es la función de Henry.

Las unidades de κ , denominadas como longitud de Debye, son de longitud recíproca, y κ^{-1} se toma a menudo como una medida de grosor de la doble capa eléctrica. El parámetro “a” se refiere al radio de la partícula. Por tanto, κa mide la relación entre el radio de la partícula y el grosor eléctrico de la doble capa.

Las mediciones de la U_E se realizan a menudo en medios acuosos y con una concentración moderada de electrolitos. Para partículas mayores de 0,2 μm dispersadas en electrolitos que contienen una concentración superior a 10^{-3}M se utiliza la aproximación de Smoluchowski [85], para la cual el valor de $f(\kappa a)$ se considera de 1,5.

Para los casos en los que el medio no es acuoso, se utiliza la aproximación de Huckel, para el cual el valor de $f(\kappa a)$ se considera de 1.

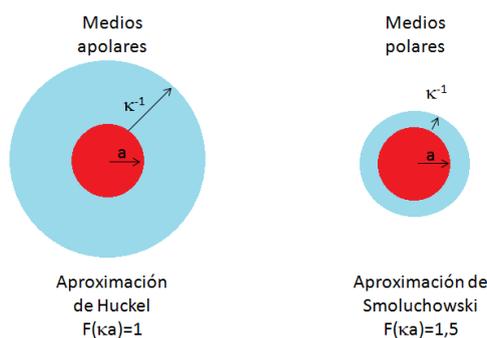


Figura 19.- Representación esquemática de las aproximaciones de Henry y de Smoluchowski utilizadas para hacer la conversión entre la U_E y el potencial Z .

Cuando tenemos tensioactivo en solución acuosa, este se desplaza hacia la zona superficial del líquido, colocándose con la cadena alifática hacia la otra fase, y dejando la cabeza polar hacia la fase donde está disuelta (Figura 20). Cuando la concentración de tensioactivo es suficiente como para haber saturado la superficie, entonces empieza su agrupamiento en el interior de la solución formando las micelas.

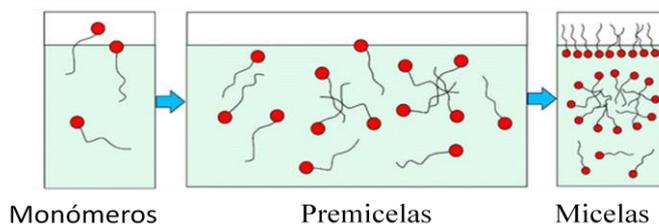


Figura 20.- Representación de tensioactivos en disolución acuosa [86].

En caso de haber partículas en sus suspensión, esta monocapa que se genera en la superficie también se genera sobre las partículas, formando monocapas, y posteriormente las bicapas.

Cuando hablamos de la formación de bicapas de tensioactivo sobre partículas, estas se estructuran formando una capa sobre la superficie, afectando así el valor de potencial Z . Si relacionamos las 4 fases de formación de bicapas vistas anteriormente (Figura 14), junto con el comportamiento de la evolución del potencial Z a medida que se va incrementando la concentración de tensioactivo, obtenemos la relación mostrada en la Figura 21.

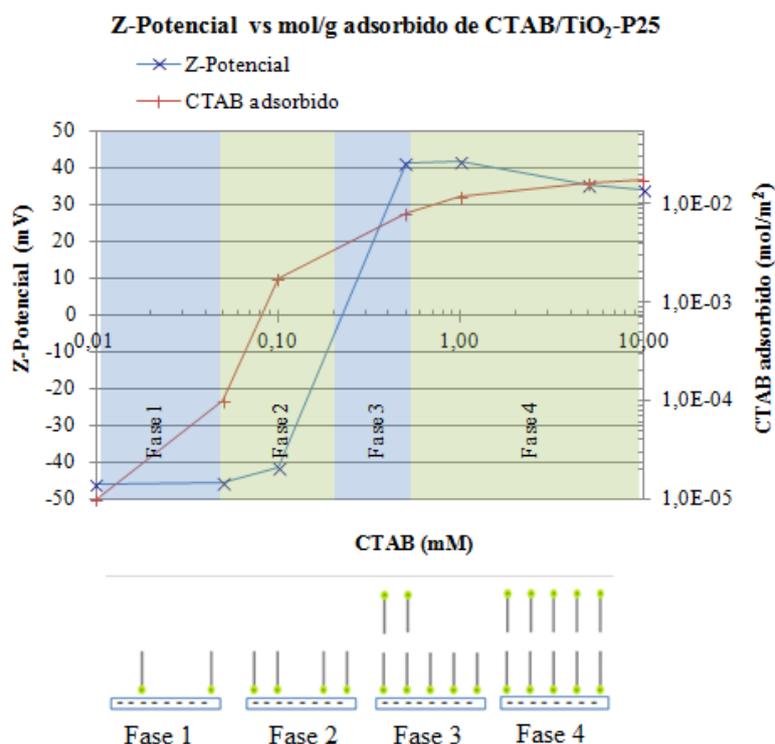


Figura 21.- Representación de las fases de adsorción de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), un tensioactivo catiónico, en 2000 ppm de TiO₂-P25 a pH 10 cargado negativamente, en función de la concentración de tensioactivo catiónico. En el eje secundario de ordenadas se hace referencia a la evolución en log mol/ m² adsorbido para relacionar los valores de potencial Z con la Figura 14.

En la fase 1 sólo se observa la adsorción aleatoria de moléculas de tensioactivo. La carga de la partícula corresponde a la inicial al pH de trabajo. En el caso de la Figura 21, se trataría de una partícula cargada negativamente.

A medida que se va incrementando la concentración del tensioactivo (Fase 2), se van formando hemimicelas sobre la superficie de la partícula, por lo que las cargas se van neutralizando, hasta formar la monocapa completa de tensioactivo. La formación de la monocapa coincide con el valor de potencial Z de 0mV, es decir, la neutralidad de la partícula.

En la fase 3, la concentración de tensioactivo es todavía superior. A través de las fuerzas de Van der Waals (fuerzas atractivas y repulsivas entre moléculas distintas y que no están unidas por ningún enlace intramolecular) una segunda capa de tensioactivo empieza a formar la bicapa, por lo que ahora el valor de potencial Z empieza a ser positivo. Esta carga se corresponde con la carga del tensioactivo que en este caso (Figura 21) es catiónico.

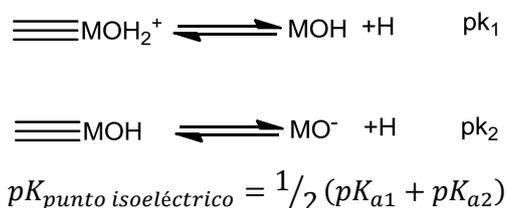
Finalmente, se forma la bicapa completa (final de la fase 4). Llegados a este punto, la carga de las partículas se mantiene constante, puesto que están saturadas de tensioactivo. El exceso de

tensioactivo ahora quedará libre en la solución, dando lugar a poder alcanzar la CMC y por tanto a la formación de micelas.

1.4.3.- La adsolubilización

La adsolubilización es el fenómeno que consiste en incorporar compuestos orgánicos en bicapas de tensioactivos adsorbidos sobre una superficie (Figura 9 A). Debido a las posibilidades que ofrece, es interesante valorar sus capacidades como método de eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales.

Las superficies más utilizadas sobre las que generar esta bicapa son el SiO_2 [71,73,87–90] y la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [75,91–95]. Esto es debido a varios factores, por una parte son materiales fácilmente accesibles y económicos, y por otra sus puntos isoeléctricos se muestran adecuados para trabajar a pHs neutros asegurando una carga en concreto sobre la superficie de la partícula (Ecuación 2). Por ejemplo, si uno desea trabajar con superficies cargadas negativamente, el PI del SiO_2 está entre los pH 1,7 y 3,5 [96], por lo que se podría trabajar a pH neutro sin temor a que pequeñas oscilaciones en la fuerza iónica de la solución pudieran alterar la carga de las partículas. Por otra parte, si se desea trabajar con partículas cargadas positivamente, la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene un PI que oscila entre 8-9 [96], por lo que a pH neutro, nos encontraremos por debajo del mismo y por tanto estará cargada positivamente.



Ecuación 2.- Protonación de la superficie del óxido del metal con el pH. A pH ácido la presencia de H^+ en solución desplaza la reacción hacia la forma protonada con carga positiva. Por el contrario, a pH alcalinos el óxido de metal ve favorecida su forma aniónica.

El hecho de poder trabajar sobre nano partículas ofrece la posibilidad de obtener una S_{esp} mayor, ya que a menor volumen de partícula, el valor de S_{esp} aumenta extremadamente.

$$S_{\text{esp}} = \frac{\text{Área}}{\text{Volumen}}$$

Ecuación 3.- Cálculo de la superficie específica de una partícula.

En el caso de algunas NP, también existen otras propiedades añadidas, como es el caso del TiO_2 , que ofrece actividad fotocatalítica [97]. El fenómeno de la fotocatalisis tiene lugar en la

superficie de la partícula (Figura 2), por tanto, al disminuir el volumen de esta al nivel nanométrico, la cantidad de superficie específica se ve incrementada considerablemente, obteniéndose así mejores resultados en la fotocatalisis.

K. Esumi *et al.* [71] estudió la adsorción de cloruro de dodecilmiridinio (DDP/SiO₂) y de cetilpiridinio (CP/SiO₂) sobre sílica cargada negativamente. A su vez, también estudió la capacidad de adsolubilizar hexanol y como este afectaba a la adsorción del tensioactivo sobre la partícula de SiO₂. En presencia de 40mM de hexanol, la concentración adsorbida de DDP y CP por debajo de su concentración de CMC es de $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol/g para 10^{-2} mol/L de DDP y de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/g para 10^{-4} mol/L de CP, una cantidad mayor a su concentración adsorbida sin presencia de 40mM de hexanol, que es de $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/g para DDP y de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/g para CP. A medida que se alcanza la CMC de cada uno de los tensioactivos se observa una disminución de la adsorción en presencia de 40mM de hexanol, que se traduce en un decremento de $0,2 \cdot 10^{-4}$ mol/g y $0,4 \cdot 10^{-4}$ mol/g para DDP y CP respectivamente respecto a los valores de referencia sin hexanol. Utilizando como molécula para adsolubilizar el PyCHO [88] (un marcador fluorescente que ha mostrado variar su λ_{\max} de emisión de manera lineal con la micropolaridad), observaron un decremento de la micropolaridad en las bicapas generadas sobre sílice a concentraciones inferiores a su concentración de CMC que justifica una mayor afinidad al PyCHO así como al hexano, por su naturaleza orgánica.

El mismo autor [87] estudió la capacidad de adsolubilización del colorante “*Yellow OB*” por las bicapas de dioctadecildimetilamonio (DODAC) en SiO₂ (DODAC/SiO₂). Justificó la capacidad de adsolubilización de la bicapa DODAC/SiO₂ a partir de observar una caída en la micropolaridad de la bicapa mediante PyCHO que justificaba una mayor afinidad por el “*Yellow OB*” (la λ_{\max} disminuyó de 470nm en solución a 440nm en el interior de la bicapa adsorbida)

K. Esumi *et al.* [73,90] también compararon la capacidad de adsolubilizar 2-naftol con tensioactivos de más de una cadena alifática. Para ello compararon los resultados obtenidos de la adsolubilización con los datos de la micropolaridad y la microviscosidad obtenida en adsorber dodeciltrimetilamonio (DTAB/SiO₂), didodecildimetilamonio (dDDAB/SiO₂) y el tridodecilmetilamonio (tDDAB/SiO₂) sobre sílica. Los datos de adsolubilización mostraron que el tensioactivo de dos cadenas era capaz de adsolubilizar hasta el doble de 2-naftol que el de una cadena, consiguiéndose con el de tres cadenas un poco más de capacidad adsolubilizante, aunque no una mejora tan notable. Por otra parte observaron que la micropolaridad de la bicapa formada disminuía con el número de cadenas del tensioactivo, es decir, el centro de la bicapa se hacía más apolar a medida que se utilizaban tensioactivos de más cadenas alifáticas, y por consiguiente, las bicapas del tensioactivo eran más afines a adsolubilizar compuestos orgánicos.

Finalmente, observaron que la microviscosidad aumentaba al incrementar el número de cadenas alifáticas del tensioactivo que formaba la bicapa, haciendo por tanto que la estructura de la bicapa estuviera más empaquetada y por tanto fuera más resistente a la desorción del 2-naftol al disminuir la concentración de tensioactivo en solución.

También se han hecho estudios de adsolubilización en bicapas de tensioactivo sobre alúmina. A. Das *et al.* [93] estudiaron la capacidad de adsolubilización del Verde de Malaquita (VM) por dodecilsulfato de sodio (SDS) adsorbido sobre alúmina cargada positivamente (SDS/Al₂O₃). Su comportamiento demostró ser eficaz, alcanzando adsolubilizaciones de $4 \cdot 10^{-4}$ mol/g.

Otros autores, como A. Adak *et al.* [95] también han utilizado SDS/Al₂O₃ adsorbido en su superficie para la eliminación de “Cristal Violeta”, también obteniendo adsolubilizaciones de $8 \cdot 10^{-5}$ mol/g.

K. Esumi *et al.* [75] estudiaron la capacidad de adsolubilizar “Yellow OB” y azobenceno en una bicapa mixta de tensioactivo iónico o de mezcla de iónico y no iónico. Como tensioactivos iónicos utilizaron el dodecilsulfato de litio (LiDS) y el sulfato de perfluorooctano de litio (LiFOS), y como no iónicos utilizaron el polioxietileno nonilfenil éter con diferentes cantidades de etoxilaciones (NP7,5 y el NP20). Para estudiar esto, calcularon el coeficiente de partición K, que se calcula a partir del cociente entre la fracción molar de la sustancia adsolubilizada (X_m) y la concentración de la sustancia a adsolubilizar en solución. Valores más altos de K hacen referencia a una capacidad de adsolubilizar mayor. Para “Yellow OB”, obtuvieron valores de K más altos para las mezclas LiDS-LiDS/Al₂O₃, (>2500 mol⁻¹) seguidos de LiDS-NP20/Al₂O₃ (>1300 mol⁻¹), donde el no iónico tiene una etoxilación mayor, y finalmente el LiDS-NP7,5/Al₂O₃ (>1200 mol⁻¹). En el caso del azobenceno, se obtuvieron valores muy similares en todas las muestras (>1300 mol⁻¹) excepto en LiFOS-NP20, donde son sensiblemente menores (>400 mol⁻¹). En conclusión, con el tensioactivo iónico solo, la capacidad de adsolubilizar es mayor que mezclándolo con tensioactivos no iónicos.

K. Esumi *et al.* [92] estudiaron la capacidad de adsolubilizar hexanol y heptafluorobutanol en LiDS/Al₂O₃ y LiFOS/Al₂O₃. Observaron que la capacidad de adsolubilizar ambos alcoholes por separado en cada una de las combinaciones tensioactivo/sustrato era muy similar, y que su capacidad de adsolubilizar aumentaba con la concentración de alcohol en el medio. Sin embargo, al intentar adsolubilizar ambos alcoholes a la vez, observaron una mayor afinidad del hexanol, pudiendo adsolubilizarse más del doble que de heptafluorobutanol. Para confirmar esta afinidad, se adsolubilizó pireno, y se confirmó una menor micropolaridad de hexanol con LiDS/Al₂O₃ y LiFOS/Al₂O₃ seguidos de heptafluorobutanol con LiDS/Al₂O₃, no observándose prácticamente cambios para heptafluorobutanol con LiFOS/Al₂O₃.

CAPÍTULO 1. Estado del arte

En el caso de la celulosa, su uso como fibra textil abre la posibilidad de tener tejidos con propiedades determinadas. Su uso en filtros puede permitir una mejor eliminación de contaminantes orgánicos [98–100].

S. Alila *et al.* [98] han estudiado la capacidad de eliminar alacloro, linurón y antracina de aguas contaminadas generando un *grafting* con aminoderivados sobre la superficie de la celulosa consiguiendo potenciar su capacidad adsolubilizadora desde 20-50 $\mu\text{mol/g}$ hasta 400-1000 $\mu\text{mol/g}$.

F. Aloulou *et al.* [99] han generado una bicapa de tensioactivo sobre fibras de celulosa previo tratamiento con polielectrolitos para potenciar su adsorción, esta bicapa la han utilizado para la eliminación 2-naftol, consiguiéndose incrementos en la capacidad de adsolubilización de 20 $\mu\text{mol/g}$ hasta 320-660 $\mu\text{mol/g}$.

S. Alila *et al.* [100] incrementaron la cantidad de tensioactivo adsorbido (CTAB/celulosa y DTAB/celulosa) sobre la superficie mediante su oxidación con TEMPO y estudiaron la adsolubilización de varios compuestos orgánicos. Observaron que los compuestos orgánicos que tienen cargas polares, como es el caso de halógenos y los grupos hidroxilos (OH^-), interactúan con los tensioactivos de la bicapa, y dichas interacciones no son negligibles, ya que a concentraciones bajas de tensioactivo, la presencia de estos disminuye la concentración de agregación de las admicelas en la superficie llegando a disminuir tres veces para CTAB y dos para DTAB.

Las arcillas [101–103], al igual que la zeolita [104–107] y la hidrotalcita [108,109] se utilizan como adsorbentes. Al generarles una bicapa de tensioactivo, sus propiedades se ven potenciadas, ya que no solo serán capaces de adsorber, sino también de adsolubilizar.

E. Klumpp *et al.* [102] estudiaron el efecto de adsolubilizar 2-naftol en CTAB/bentonita (una arcilla). Observaron que el 2-naftol, por debajo de la concentración de CMC actúa como co-surfactante, potenciando la adsorción del tensioactivo sobre la superficie, consiguiendo adsorber casi un 50% más de CTAB a concentraciones por debajo de su CMC.

J. Ma *et al.* [101] han utilizado organobentonita, que consiste en bentonita recubierta con una bicapa de CTAB, para la eliminación de fenol, p-nitrofenol y β -naftol, obteniendo unos resultados de eliminación del 69%, 92% y 99% respectivamente.

Sakai *et al.* [110] estudiaron el mismo efecto de la capacidad adsolubilizante en función de la cantidad de cadenas alifáticas del tensioactivo, pero con tensioactivos gemini. Utilizando dos tensioactivos, el dodeciltrimetilamonio (DTAB/montmorillonita) y el gemini 1,2-bis(dodecildimetilamonio)etano (12-2-12/montmorillonita) adsorbidos sobre montmorillonita,

observaron que, en el caso del tensioactivo gemini, su capacidad de adsolubilización era mayor, ya que alcanzaba iguales cantidades al de una sola cadena alifática, pero a una concentración de tensioactivo muy inferior, ya que su máximo de capacidad adsolubilizante la alcanza por debajo de su CMC, y esta es inferior para el tensioactivo gemini (CMC de DTAB 12mM, CMC de 12-2-12 de 0,2mM).

K. Hayakawa *et al.* [104] han estudiado la capacidad de adsolubilizar cloroquina, un fármaco utilizado para el tratamiento de la malaria, en diversos tipos de zeolitas con dobles capas de bromuro de tetradecil y dodecilamonio. Observaron que aunque algunas zeolitas son capaces de adsorber la cloroquina, con la doble capa, la cantidad de cloroquina adsorbida/adsolubilizada se veía incrementada de $0,1\mu\text{mol/g}$ a $0,5\mu\text{mol/g}$. Por otra parte, también observaron que la concentración de NaCl en la solución podía controlar la liberación de la cloroquina.

K. Hayakawa *et al.* [105,106] estudiaron el efecto de adsolubilizar Rhodamine B sobre las zeolitas Tipo-P (ZP) y Sílica modernita (HSZ-3) con bicapas de tensioactivo de DTAB y TTAB. Observaron que los complejos DTAB/HSZ-3 y TTAB/HSZ-3 necesitan tener una concentración de tensioactivo superior a la CMC para poder empezar a adsolubilizar, mientras que para TTAB/ZP comienza a adsolubilizar a concentraciones mucho más bajas que su CMC. Esto es debido al tipo de agregación de los tensioactivos sobre la superficie. Debido a que la interacción hidrofóbica entre HSZ-3 y los tensioactivos es mayor, disminuye su grado de agregación, afectando a la capacidad de adsolubilización. Comparando un mismo valor de constante de adsolubilización de $K=0,25\cdot 10^{-6}$ se observa que la concentración de tensioactivo adsorbido sobre la superficie en DTAB/HSZ-3 es de $123\mu\text{mol/g}$ para TTAB/HSZ-3 $36\mu\text{mol/g}$ y tan solo 6mmol de TTAB/ZP.

A. Rivera *et al.* [107] han estudiado la capacidad de las clinoptilolitas (una zeolita) de adsorber tensioactivos en bicapas en superficie, concluyendo que los tensioactivos catiónicos son los más adecuados, dando una capacidad de adsolubilización de sulfametoxazol de $0,55\text{mmol/g}$.

Algunos autores, han intentado potenciar la capacidad de adsorción de la hidrotalcita, un compuesto químico octaédrico a base de magnesio utilizado por sus propiedades como adsorbente y comercializado como medicamento antiácido. Para ello han adsorbido una doble capa de tensioactivo en su superficie. F. Bruna *et al.* [108] han estudiado la capacidad de adsolubilizar carbetamida y metamitron (pesticidas de baja polaridad) mediante hidrotalcita con dodecilsulfato adsorbido en sus superficie formando una bicapa obteniendo buenos resultados, 72 y $116\cdot 10^{-6}\text{mol/g}$ respectivamente. K. Esumi *et al.* [109] adsorbieron SDS sobre hidrotalcita para adsolubilizar 2-naftol, obteniendo resultados de $2,6\cdot 10^{-5}\text{mol/g}$.

1.4.3.1.- Zonas de adsolubilización

Existen tres zonas de retención de contaminantes en la bicapa, dos zonas de adsolubilización en el interior de la misma y una zona de adsorción en la parte externa. Las zonas de adsolubilización son: en su interior y en la empalizada. En función de la composición y de las características de la molécula a adsolubilizar, es posible encontrarse con tres casos, que tenga más tendencia a adsolubilizarse en el interior, que tenga más tendencia a adsolubilizarse en la empalizada o que tenga igual de tendencia a adsolubilizarse en los dos sitios.

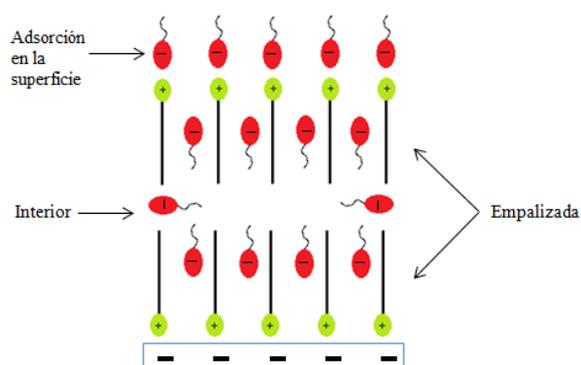


Figura 22.- Representación de las zonas de adsorción y de adsolubilización (empalizada e interior) donde es posible adsolubilizar en una bicapa de tensioactivo.

J. Rouse *et al.* [111] estudiaron el tipo de adsolubilización del 1-naftol, naftaleno y naftano en una bicapa de disulfonato de hexadecil difenil óxido (DPDS). Para ello trabajaron con la constante de adsolubilización K_m [112], que relaciona la fracción molar del compuesto adsolubilizado (X_m) y la fracción molar del compuesto en la fase acuosa (X_a). Representando K_m vs X_m , si la pendiente de la recta disminuye, el compuesto se adsolubiliza en la empalizada, y si aumenta se adsolubiliza en el interior de la doble capa. Siendo ambos valores definidos por la Ecuación 4, donde $S_{m,mic}$ es la solubilidad aparente del compuesto a adsolubilizar, $S_{m,cmc}$ la solubilidad aparente del compuesto a adsolubilizar en la concentración de CMC del tensioactivo, C_{tens} la concentración real del tensioactivo y V_w el volumen molar del agua, que a 25°C es de 0,01805 L/mol.

$$K_m = \frac{X_m}{X_a} = \frac{(S_{m,mic} - S_{m,cmc}) / (C_{tens} - CMC + S_{m,mic} - S_{m,cmc})}{S_{m,cmc} \cdot V_w}$$

Ecuación 4. Cálculo de la constante de adsolubilización.

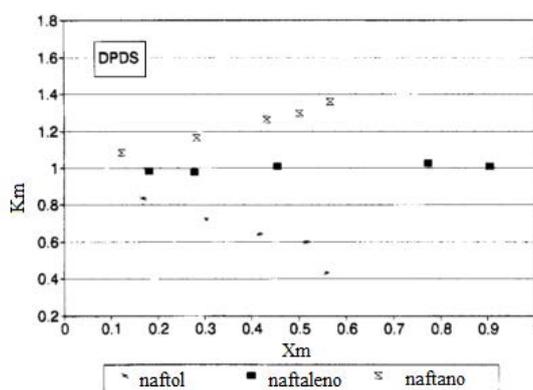


Figura 23.- Representación de las pendientes al representar K_m vs X_m para naftol, naftaleno y naftano. Se observa que la pendiente obtenida para el naftol es negativa, por lo que se adsolubiliza mejor en el interior de la bicapa. El naftaleno no ofrece pendiente, por lo que su adsolubilización se produce de manera equitativa en empalizada y centro de la bicapa. El naftano muestra una pendiente positiva, por lo que tiene más tendencia a adsolubilizarse en la empalizada de la bicapa [111].

Observaron que el naftano se adsolubilizaba preferentemente en la empalizada, el naftol en el centro de la bicapa y el 1-naftol se adsolubilizaba equitativamente en ambos lugares (Figura 23).

B. Kitiyanan *et al.* [89] estudiaron el comportamiento en la adsolubilización de estireno e isopreno en una doble capa de bromuro de cetrimonio, también sobre sílice (CM/SiO₂). Observaron que el estireno, a concentraciones bajas se adsolubiliza tanto dentro de la bicapa de tensioactivo como en la empalizada (la recta no ofrece pendiente). Sin embargo, cuando la concentración aumenta, este se absorbe principalmente en la empalizada. Por otra parte, el isopreno a concentraciones bajas solo se adsolubiliza en el interior de la bicapa, pasando a solubilizarse en ambos sitios por igual a concentraciones altas.

J.H. O'Haver *et al.* [94] compararon el comportamiento de adsolubilización en bicapas de SDS/Al₂O₃ entre cadenas de hidrocarburos saturados de 5, 6 y 7 carbonos, y sus respectivos alcoholes. Observaron que al calcular la constante K_m , esta aumentaba para las cadenas alifáticas a medida que aumentaba la concentración de los mismos en solución, lo cual estaba relacionado con su adsolubilización en el centro de la bicapa. No se observó un incremento de la adsorción del tensioactivo adsorbido al incrementar la concentración de los hidrocarburos en solución. Por otra parte, al incrementar la concentración de los alcoholes en solución, la concentración de tensioactivo adsorbido aumentaba. También observaron que a más larga la cadena hidrocarbonada, a concentraciones bajas, más se incrementaba la capacidad de adsorber tensioactivo. A la vez observaron una disminución del valor de la constante K_m para sus respectivos alcoholes, esto hacía referencia a su preferencia a adsolubilizarse en la empalizada de la bicapa, más cerca de la cabeza polar del tensioactivo.

1.5.- El TiO₂-P25

1.5.1.- Estructura cristalina

El TiO₂, por su parte, es utilizado por sus propiedades fotocatalíticas. Se puede encontrar de manera polimorfa en la naturaleza en anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbico) y TiO₂ (B) (monoclínico) [113–115]. Sus estructuras básicas consisten en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno en una configuración octaédrica.

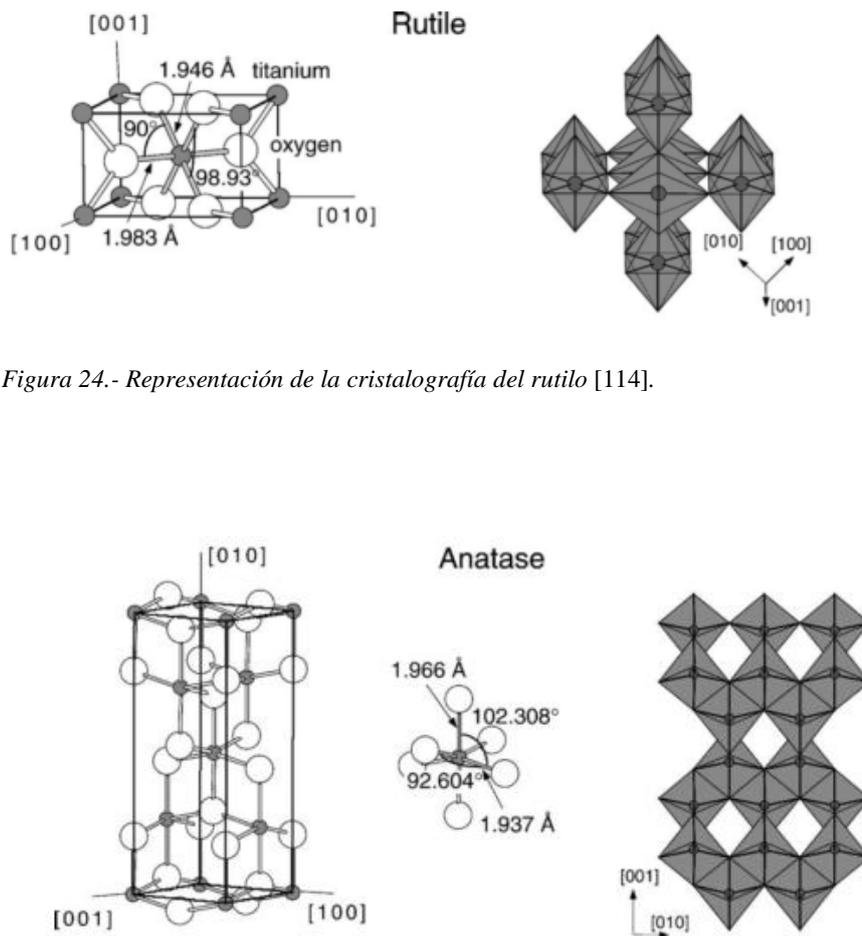


Figura 24.- Representación de la cristalografía del rutilo [114].

Figura 25.- Representación de la cristalografía de la anatasa [114].

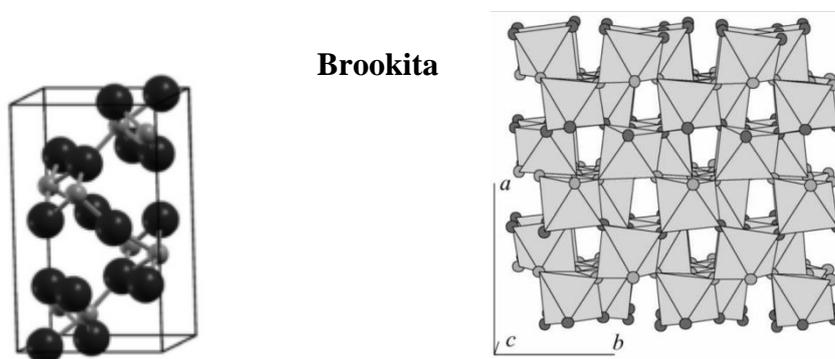


Figura 26.- Representación de la cristalografía de la brookita [115,116]

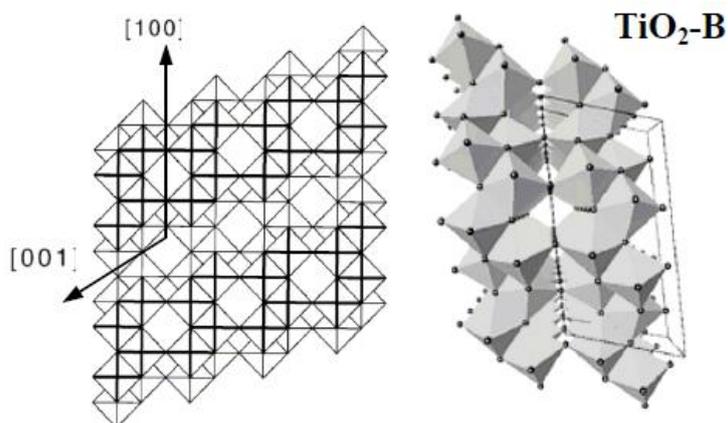


Figura 27.- Representación de la cristalografía del TiO₂-B [117].

Entre estas formas, el rutilo es la forma estable, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables y se transforman en rutilo a temperatura alta [115]. Tanto el TiO₂(B), como la brookita, la anatasa y el rutilo tienen propiedades fotocatalíticas [117].

El TiO₂ se caracteriza, entre otras cosas, por ser un buen fotocatalizador, y dicha funcionalidad mejora al trabajar con nano-TiO₂ [118], el ancho de banda de los niveles energéticos se incrementa y los bordes de banda cambian para producir mayores potenciales redox [119]. Sin embargo, la energía libre de reorganización del solvente para la transferencia de carga con el sustrato permanece inalterada.

1.5.2.- TiO₂ como fotocatalizador

Durante los últimos veinte años, el uso de nano-TiO₂ para la degradación fotocatalítica de contaminantes en el agua se ha mostrado como una técnica muy útil [119,120]. Sus principales ventajas son la capacidad de mineralizar los contaminantes orgánicos a CO₂.

Existen dos técnicas de utilización de las NP de TiO₂: mediante las suspensión de partículas o mediante sistemas de paneles con NP de TiO₂ inmovilizado [121]. Con la generación in situ de pares electrón-hueco al irradiarse con luz, el nano-TiO₂ puede mineralizar un amplio rango de compuestos convirtiendo contaminantes orgánicos en CO₂, agua e iones inorgánicos. También hay que destacar su bajo coste, su fotoestabilidad en solución, su selectividad redox y su fuerte poder oxidante [122].

Sin embargo, aunque las NP en suspensión poseen mayor superficie específica y aparentemente tendrían que tener un mejor rendimiento fotocatalítico, esto no es así debido a la formación de aglomerados y a que la penetración de la luz UV es inferior a la esperada, ya que también adsorben los catalizadores y los contaminantes orgánicos presentes. Para mejorar el rendimiento se utilizan materiales como sustratos de dichas NP [123]. Pero también hay que tener en cuenta que la utilización de soportes como portadores de NP tiene ciertas limitaciones, como es una baja dispersión en la parte más externa del soporte, que es donde la NP puede ser fotocatalítica, o su tendencia a aglomerarse para reducir sus elevadas energías superficiales [124].

Rajeswari *et al.* [125] demostraron la capacidad de eliminar carbendazim, un pesticida comercial, hasta un 76% en 60 min utilizando una dispersión de 1g/L de TiO₂ (Degussa-P25).

Kanakaraju *et al.* [126] estudiaron la eliminación de productos farmacéuticos mediante degradación fotocatalítica utilizando una dispersión de TiO₂ (Degussa-P25), obteniendo resultados prometedores, pero con el inconveniente de la generación de subproductos en su eliminación de los que se desconoce su peligrosidad.

Santos *et al.* [127] estudiaron, como tratamiento terciario, la capacidad de eliminar residuos orgánicos de aguas residuales provenientes de refinerías mediante fotocatalisis utilizando tres tipos de catalizadores en dispersiones de 3g/L: TiO₂ (Aldrich), ZnO (Aldrich) y TiO₂ (Degussa-P25). Obtuvieron mejores resultados con TiO₂ (Degussa-P25), alcanzando una eliminación de fenoles del 93%, un 63% de TOC y más del 50% del aceite y grasa residual inicial.

Borges *et al.* [128] utilizaron también la fotocatalisis con una dispersión de TiO₂ (Degussa-P25) como tratamiento terciario en depuración de aguas reales en una planta depuradora de aguas provenientes de fangos activados. Las concentraciones utilizadas fueron de 3, 5 y 6g/L.

Consiguieron una alta eliminación de fosfatos, bajar la conductividad un 20% y agua desinfectada.

C. Chen *et al.*[129] estudiaron la fotocatalisis de VM con NP de TiO₂. Consiguieron degradar el 90% de 50ppm de VM en agua desionizada con 500ppm de TiO₂ y 15W de UV-365nm tras 4h de irradiación. Para simular las aguas reales de un efluente textil de la industria de teñido, incrementaron la fuerza iónica del agua con NaCl hasta 120g/L y pusieron el agua a pH 9, observando una disminución de la capacidad fotocatalítica del 15%.

L. Rizzo *et al.* [49] estudiaron la fotocatalisis del DCF con NP de TiO₂ en agua miliQ. Consiguieron degradar el 100% de 5ppm DCF tras 1h de exposición a luz UV-350nm con 200ppm de NP de TiO₂. Sin embargo, al utilizar aguas reales A. Achilleos *et al.* [130] observaron que la fotocatalisis no tenía lugar, seguramente debido a la presencia de otros iones en solución que inhabilitaba la capacidad fotocatalítica del TiO₂.

S. Qourzal *et al.* [131] degradaron fotocatalíticamente $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de 2-naftol mediante la utilización de una dispersión de 1g/L de NP de TiO₂ en agua con 125W de UV-365 con un filtro para evitar UV<340nm. Consiguieron fotodegradar el 2-naftol completamente tras 180 minutos. Por tal de simular aguas reales, hicieron ensayos en presencia de los cationes Na⁺, K⁺, Mg⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺, no observando diferencias remarcables en el proceso de fotocatalisis.

En la actualidad se está utilizando la fotocatalisis para la eliminación de algunos contaminantes en procesos terciarios en aguas residuales. El principal inconveniente de esta técnica es que las aguas residuales (AR) están cargadas con diversos contaminantes orgánicos, así como inorgánicos, que pueden inhabilitar la capacidad fotocatalítica del TiO₂.

H. Chen *et al.* [132] estudiaron la capacidad de inhibición de TiO₂ en AR por presencia de iones inorgánicos en procesos fotocatalíticos para la fotodegradación de dicloroetano. Concluyeron que los iones que más afectan en la inhibición de la capacidad fotocatalítica del TiO₂ son NO₃⁻ < Cl⁻ < [HCO₃⁻, CO₃²⁻] < SO₄²⁻ < H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻.

M. Sökmen *et al.* [133] estudiaron el efecto de la presencia de diferentes sales en la capacidad fotocatalítica del TiO₂ sobre “Astrazon Naranja G”. Observaron que al utilizar HPO₄²⁻, C₂O₄²⁻ y CH₃COO⁻ la degradación fotocatalítica disminuía un 10%, 32% y 10% respectivamente.

S. Carbonaro *et al.* [134] estudiaron como influenciaba la presencia de sales de las AR en la fotocatalisis de iopromuro, acetaminofeno, sulfametoxazol y carbamacepina, obteniendo un descenso en la capacidad fotocatalítica del 78%, 40%, 54% y del 60% respectivamente.

G. Epling *et al.* [135] estudiaron como afectaba la presencia de diferentes tipos de iones en las AR en cuanto a la fotodegradación de colorantes. Observaron que la presencia de Cl^- inhibía la fotodegradación de colorantes aniónicos y catiónicos (disminuyendo un 22% la efectividad en azul de metileno, un colorante catiónico, y de un 68% en “D&C Verde num.8”, un colorante aniónico). También observaron que la presencia de nitratos y de bicarbonatos podían incrementar la fotocatalisis de colorantes catiónicos (incrementaron 19% la fotocatalisis de azul de metileno y un 17% el verde de metileno).

El TiO_2 se presenta pues, como un fotocatalizador capaz de degradar diversos contaminantes orgánicos presentes en el agua mediante la fotooxidación.

1.5.3.- TiO_2 como adsolubilizante

El TiO_2 puede tener la superficie cargada positiva o negativamente en función del pH del medio, ya que se trata de una cerámica anfótera. Esta propiedad es utilizable para adsorber tensioactivos iónicos en forma de bicapas, que posteriormente pueden utilizarse para adsolubilizar compuestos orgánicos.

Algunos autores, como N. Veronovski *et al.* [136,137], K. Esumi *et al.* [90,138–141] y P. Favoriti *et al.* [142] estudiaron la estabilidad del TiO_2 al adsorber tensioactivos así como la capacidad de adsolubilización de los mismos generalmente de 2-naftol y naftaleno.

N. Veronovski *et al.* [136,137] estudiaron la estabilidad de TiO_2 en solución mediante la utilización de tensioactivos catiónicos. En sus estudios, observaron, a través del potencial Z, la formación de la monocapa de tensioactivo en su superficie, que resulta cuando este alcanza el valor de 0mV, y que está relacionado con la máxima inestabilidad de las partículas en solución. A medida que se siguieron incrementando la concentración de tensioactivo en solución, observaron la inversión de polaridad de las partículas, que está relacionada con la formación de la bicapa, hasta alcanzar la concentración de CMC del tensioactivo, concentración a partir de la cual el valor de potencial Z se mantiene relativamente constante.

K Esumi *et al.* [90] estudiaron como afectaba la concentración de tensioactivo adsorbido de DTAB/ TiO_2 con respecto a la concentración de 2-naftol adsolubilizado, obteniendo un incremento de la adsolubilización con la concentración de DTAB hasta la concentración de CMC, incrementado desde 10 $\mu\text{g/mol}$ de 2-naftol adsolubilizado para la muestra de TiO_2 sin DTAB hasta 25mmg/mol de 2-naftol adsolubilizado para la muestra con 26,3 $\mu\text{mol/g}$ de DTAB adsorbido. A partir de dicha concentración no ofrece mejoras en la adsolubilización. A

concentraciones mayores de DTAB, existen más admicelas sobre la superficie, y por tanto más zonas apolares donde es posible adsolubilizar el 2-naftol, alcanzando el máximo de concentración posible adsolubilizada cuando la bicapa está completamente formada.

El mismo autor también comparó el efecto de adsorber tensioactivos de una (DTAB) o dos cadenas alifáticas (dDDAB) [138] sobre TiO_2 previamente tratado con una monocapa, anclada covalentemente a la superficie, de cadenas alifáticas de 12 carbonos (1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano y 1-dodeceno), y cómo afectaba esto a su capacidad adsolubilizante con 2-naftol. Observó que la cantidad de tensioactivo adsorbido sobre el TiO_2 pretratado era 12 veces superior que para el caso del TiO_2 sin tratar. Este incremento en la adsorción de DTAB afectaba a la adsolubilización, incrementando 1,5 veces la cantidad de 2-naftol adsolubilizado. Por otra parte, en el caso del dDDAB se observaba un incremento de la concentración de tensioactivo adsorbido de 1,6 veces con respecto al TiO_2 sin tratar. Sin embargo, el incremento de adsorción de este tensioactivo no reflejó una mejora en la adsolubilización. Estudiando la microviscosidad de las bicapas creadas, se observó que la compactación de las capas de dDDAB era muy similar tanto para el TiO_2 tratado como sin tratar, mientras que para el caso del DTAB adsorbido en el TiO_2 tratado tenía una microviscosidad más alta que en la bicapa generada de DTAB sobre TiO_2 sin tratar, aportando más compactación a la bicapa y por tanto más capacidad adsolubilizante. Por consiguiente, la compactación de las bicapas de tensioactivo adsorbido mejora la capacidad adsolubilizante.

K. Esumi *et al.* [139] estudiaron cómo afectaba la longitud de cadena alifática enlazada covalentemente sobre TiO_2 a la adsolubilización de 2-naftol con DTAB, y también compararon los resultados obtenidos al utilizar un tensioactivo de doble cadena (dDDAB). Para ello funcionalizaron la superficie del TiO_2 con diversas cadenas alifáticas. Utilizaron 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano con TiO_2 , lo hicieron reaccionar con cadenas lineales monoinsaturadas de diferente longitud [138] y lo pusieron en contacto con DTAB y dDDAB. Observaron que la cantidad de tensioactivo adsorbido era mayor a medida que se incrementaba la longitud de la cadena anclada a la superficie (variando para DTAB de $4\mu\text{mol/g}$ para cadenas de 4 carbonos hasta $7\mu\text{mol/g}$ para cadenas de C_{16} y para dDDAB de $3\mu\text{mol/g}$ para cadenas de 4 carbonos hasta $6\mu\text{mol/g}$) a igual concentración de tensioactivo en el medio (10mM para DTAB y $0,2\text{mM}$ para dDDAB). En cuanto a la afectación en la adsolubilización de 2-naftol, observaron que también se incrementaba en función de la concentración de tensioactivo adsorbido y por tanto en función de la longitud de la cadena anclada, variando de 17 a $25\mu\text{mol/g}$ de 2-naftol para DTAB y de 24 a $30\mu\text{mol/g}$ de 2-naftol para dDDAB a las concentraciones del medio citadas anteriormente respectivamente. En conclusión, a mayor longitud de cadena

alifática anclada en la superficie, mayor concentración de tensioactivo adsorbido y mayor concentración de 2-naftol adsolubilizado.

K. Esumi *et al.* [140] estudiaron la adsorción de DTAB/TiO₂ y 1,2-bis(dodeciltrimetilamonio)etano/TiO₂ para adsolubilizar 2-naftol, concluyendo que el 1,2-bis(dodeciltrimetilamonio)etano/TiO₂ es capaz de adsolubilizar igual cantidad de 2-naftol (~25 μmol/g) pero a concentraciones mucho más bajas, ya que necesitan 7,5mM y 0,05mM de DTAB y 1,2-bis(dodeciltrimetilamonio)etano respectivamente. Por tanto, el bis(dodeciltrimetilamonio)etano consigue adsolubilizar mayores concentraciones de 2-naftol a concentraciones en solución mucho más bajas.

El mismo autor también estudió la capacidad de adsorber iones metálicos [141] junto con la adsolubilización del 2-naftol en una bicapa de SDS/TiO₂ y SDS/TiO₂ pretratado hidrofólicamente. Concluyeron que la concentración de Cu²⁺ adsolubilizado se incrementaba cuando se aumentaba el pH de 3 a 5, y mostraron que con SDS adsorbido, ambos TiO₂ (tratado y sin tratar), eran capaces de eliminar los dos contaminantes (con máximos de eficacia de 80 μmol/g de Cu²⁺ y 16 μmol/g de 2-naftol), por adsorción y por adsolubilización. Aunque el SDS/TiO₂ tratado hidrofólicamente lo conseguía a concentraciones de 3mM de SDS, en cambio el SDS/TiO₂ sin tratar necesita concentraciones en el medio de 5mM.

P. Favoriti *et al.* [142] estudiaron el efecto del contraión del tensioactivo utilizando para ello el salicilato de cetilpiridinio (SCP), 4-aminosalicilato de cetilpiridinio (4ASCP), 5-aminosalicilato de cetilpiridinio (5ASCP) y cloruro de cetilpiridinio (CCP). Observaron que algunos contraiones, cuando se asocian con tensioactivos catiónicos, favorecen la adsorción sobre la superficie, pero a mayor tamaño de sus contraiones, mayor dificultad para formar la bicapa de tensioactivo.

1.5.4.- Toxicidad

En cuanto a toxicidad, el uso de nano-TiO₂ en nuestras vidas ha planteado serias preocupaciones en varios sectores, como el de la salud o el del consumo. Muchos productos hoy en día llevan NP, como es el caso de las cremas solares, cosméticos o aditivos farmacéuticos. Varias investigaciones han demostrado que las propiedades fisicoquímicas, la forma, el tamaño, las características de superficie y la estructura interna del nano-TiO₂ pueden tener diferentes grados de toxicidad en diferentes grupos de organismos [143].

Comúnmente se consideró de baja toxicidad hasta 2006, cuando la IARC (*International Agency of Research on Cancer*) pasó a clasificarlas como Carcinógeno del Grupo 2B [144].

Las NP de TiO₂ pueden entrar en el organismo mediante varias rutas: inhalación, penetración por la piel e ingestión. Una vez han entrado en el organismo, estas podrían inducir estrés oxidativo, citotoxicidad, genotoxicidad, inflamación, etc.

La inhalación es la ruta más importante de acceso al organismo, sobre todo por las personas que trabajan en puestos donde existe una manipulación directa con el producto. Actualmente se han hecho diversos estudios para valorar el grado de toxicidad por esta vía a nivel citotóxico y genotóxico, aunque en general, el conocimiento respecto a su toxicidad es insatisfactorio debido a la falta de información en cuanto a exposición y dosis. Una vez inhaladas las NP, la distribución de estas en el organismo toman diferentes vías. Según M. Simkó *et al.* [73] las partículas más pequeñas (1nm) se depositan en un 90% en la zona nasofaríngea y el resto (1-5nm) en la zona traqueobronquial [74]. Las partículas entre 1-5nm se distribuyen a través de las tres regiones, mientras que las NP de 20nm se distribuyen generalmente en un 50% en la zona alveolar [75].

La piel es el órgano más grande del cuerpo, y puede ser un gran portal de entrada de NP en el cuerpo humano. Hay conflicto respecto a si las NP de TiO₂ son capaces o no de atravesar la piel [144,145], aunque la mayoría de estudios indican que no. La parte más externa de la piel consiste en una capa gruesa de estrato córneo que es difícil de atravesar por las partículas inorgánicas. Teóricamente, solo aquellos materiales con un coeficiente de reparto octanol/agua apropiado y un peso molecular bajo (< ca 500) debería poder penetrar la piel humana a través del estrato córneo [146].

Entre los estudios que aseguran que las NP de TiO₂ no son capaces de penetrar el estrato córneo, caben destacar los estudios que ha realizado el Comité Científico de Seguridad en el Consumo (CCSC) donde se indica que no muestran un riesgo significativo para la salud humana [147]. Solo no recomienda utilizar NP de TiO₂ en cremas que contengan alto nivel de actividad fotocatalítica. Otros estudios realizados por J. Schulz *et al.* [148], F. Pflücker *et al.* [149] y M. Newman *et al.* [150] también han concluido que las NP de TiO₂ no penetran en la piel humana en resultados *in vitro* y J. Lademann *et al.* [151] observaron los mismos resultados en tejido vivo.

Por otra parte, entre los estudios que aseguran que son capaces de penetrar la piel humana, caben destacar los de C. Bennat *et al.* [152], que han podido demostrar, *in vivo* y también *in vitro*, la penetración en la piel de NP de TiO₂ de tamaño igual o inferior a 20nm. Creen que pueden haber penetrado más allá del estrato córneo a través de poros o folículos de la piel.

Otra ruta de acceso de las NP al organismo es vía el tracto gastrointestinal. Estas pueden entrar a través de productos alimentarios, bebidas, medicinas, etc. [153,154]. En los últimos años se ha estudiado la utilización de NP como vectores transportadores en medicina por tal de incrementar

la captación oral de medicamentos [155]. M. Hamza *et al.* [156] observaron también que las NP de TiO₂ son retenidas mayoritariamente en hígado, bazo, riñones y tejido pulmonar.

Las NP de TiO₂ se están utilizando como herramienta fotocatalítica para procesos de degradación de químicos en aguas residuales, pero su toxicidad todavía no es del todo conocida. Debido a que las posibles rutas de entrada al organismo de las NP son múltiples, su uso debe estar controlado para minimizar sus efectos negativos, así como potenciado para aprovechar sus propiedades adsorbentes y fotocatalíticas.

1.6.- Descripción de sustancias a adsolubilizar

Se han utilizado diferentes sustancias. Por una parte se ha realizado un estudio previo con una molécula orgánica fluorescente para estudiar qué familias de tensioactivo son más eficaces en el proceso de adsolubilización. Seguidamente se ha pasado a estudiar, con los tensioactivos seleccionados, las sustancias a adsolubilizar de interés.

1.6.1.- La Fluoresceína

Para estudiar la capacidad de adsolubilización de las bicapas de tensioactivo, antes de proceder a estudiar su efectividad con los contaminantes seleccionados, se ha estudiado su comportamiento con un marcador fluorescente, la fluoresceína. Es una molécula muy utilizada como marcador biológico [157,158], en oftalmología para detectar anomalías del fondo del ojo [159] y del iris [160] y para hacer estudios hidrológicos debido a su fácil detección a concentraciones muy bajas [161].

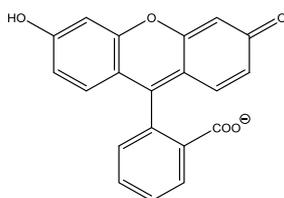


Figura 28.- 3',6'-dihidroxiespiro[2-benzofuran-3,9'-xanten]-1-ona (Fluoresceína).

La fluoresceína es una sustancia orgánica. Su sal sódica es fácilmente soluble en agua (1mg/mL) a pH básico y su toxicidad es baja [162] (LD50 en ratas 6,721mg/kg, por lo que la dosis letal en un humano de 80kg sería de 500g de colorante puro).

Se caracteriza por ser una sustancia fluorescente cuando se irradia con luz UV. La mayor emisión de luz se consigue a pH próximos a 8, excitando a longitudes de onda cercanas a 485nm y emitiendo a longitudes de onda cercanas a 550nm (Figura 14).

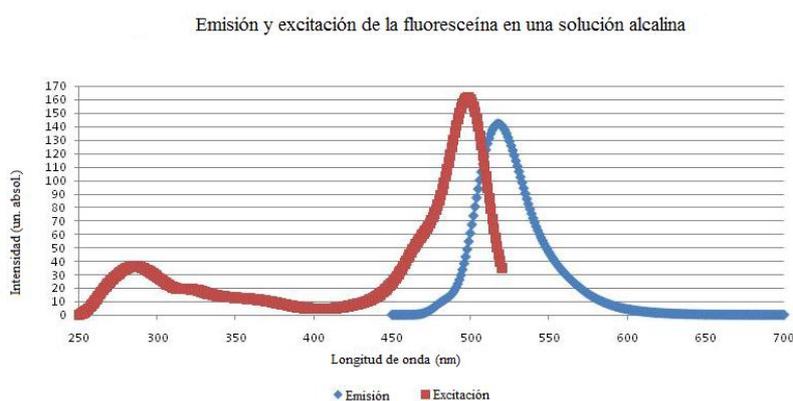


Figura 29.- Espectro de excitación y de emisión de la fluoresceína a pH alcalino⁴.

En los casos donde la adsolubilización se ha considerado factible y significativa se ha procedido a analizar y cuantificar la capacidad de adsolubilización con 2-naftol (un compuesto orgánico aromático), el Verde de Malaquita (VM) (un colorante orgánico) y el diclofenaco (DCF) (un fármaco).

1.6.2.- 2-Naftol

Los fenoles y sus derivados, como es el caso del 2-naftol (Figura 30), son unos contaminantes orgánicos habituales de las aguas residuales [163–165] y figuran en la lista de contaminantes prioritarios en la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos y la EU [166].

⁴ <http://www.fluoresceinasodica.com/fluorescencia/> (11/05/2017)

CAPÍTULO 1. Estado del arte

El tratamiento de agua residual que contiene 2-naftol se considera un problema para el medio ambiente, por ello se han estudiado diversas maneras de eliminarlo, ya sea mediante degradación microbiana [167], oxidación [168], extracción con solventes [169] o mediante adsorción [170].

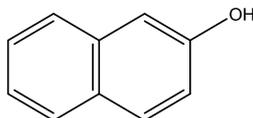


Figura 30.- Estructura químicas del 2-naftol (2-hydroxinaftaleno).

A. Sobczynski *et al.* [171] estudiaron los intermedios de degradación de fenoles tras la degradación fotocatalítica durante 3h. Concluyeron que el 25% del fenol inicial estaba mineralizado tras 3h, pero un 38% de la MO restante pertenecía a productos de degradación del fenol, de los cuales había 14,7% de hidroquinona, 2,4% de p-benzoquinona, 4,1% de catechol y un 17% todavía sin determinar.

S.Quorzal *et al.* [165] estudiaron la cinética de degradación de 2-naftol por fotocátalisis en aguas sintéticas al estar en contacto con TiO₂, variando, entre otros parámetros, el tipo de TiO₂, el catalizador y la presencia de diferentes aceptores de electrones (H₂O₂, KBrO₃, K₂S₂O₈ y O₂). Concluyeron que el TiO₂ era efectivo eliminando 2-naftol en presencia de oxígeno o luz. El TiO₂-P25 de Degussa® fue el tamaño que ofreció mejor capacidad fotocatalítica (~20nm). A partir de 5·10⁻⁴ mol/L de 2-naftol en una solución con 1g/L de TiO₂, el TiO₂-P25 alcanzó velocidades de degradación de 0,1·10⁻⁴ mol/l·min, duplicando la velocidad de degradación de otros tamaños superiores estudiados. La presencia de aceptores de electrones incrementó dicha degradación, alcanzando 0,24·10⁻⁴ mol/l·min para 5·10⁻⁴ mol/L de K₂S₂O₈. En cuanto al catalizador, los resultados con Ag⁺ obtuvieron mejores resultados con una velocidad de degradación de 0,3·10⁻⁴ mol/L·min, similares a los resultados obtenidos con K₂S₂O₈, para una concentración de Ag⁺ de 5·10⁻⁴ mol/L.

| | 2-naftol (mmol/L) | TiO ₂ (ppm) | KBrO ₃ (mmol/L) | H ₂ O ₂ (mmol/L) | K ₂ S ₂ O ₈ (mmol/L) | Ag ⁺ (mmol/L) | Velocidad degradación (mmol/L·min) |
|--------------------------|-------------------|------------------------|----------------------------|--|---|--------------------------|------------------------------------|
| Oxidación Fotocatalítica | 0,5 | 1000 | | | | | 0,0100 |
| | 0,5 | 1000 | 0,5 | | | | 0,0150 |
| | 0,5 | 1000 | | 0,5 | | | 0,0200 |
| | 0,5 | 1000 | | | 0,5 | | 0,0240 |
| | 0,5 | 1000 | | | | 0,5 | 0,0303 |

Tabla 1.- Resumen de la velocidad de degradación del 2-naftol en presencia de diferentes catalizadores [165].

La estructura del 2-naftol, una molécula orgánica parcialmente soluble en agua (66mg/L [172]) y sin cargas, nos puede permitir estudiar el fenómeno de la adsolubilización con una molécula que solamente se debe ver atraída por la apolaridad del interior de la bicapa, y no por las cargas de los tensioactivos de la misma.

1.6.3.- Verde de Malaquita (VM)

El VM (Figura 31) es un colorante verde de carga catiónica. Es eficaz ante una amplia variedad de parásitos, bacterias y hongos [173,174].

La industria de la acuicultura ha estado utilizando el VM extensamente como biocida [129], aunque actualmente ya no está permitido. Otros usos del VM son como aditivo alimentario en India [175], como desinfectante médico y antihelmíntico [176] y como colorante de tejidos acrílicos [174].

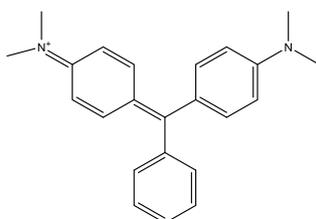


Figura 31.- Estructura química del verde de malaquita (Cloruro de 4-[[4-(dimetilamino)fenil](fenil)metiliden]-N,N-dimetilciclohexa-2,5-dien-1-iminio).

Actualmente, se ha convertido en un compuesto muy polémico debido a los riesgos que conlleva para la salud de los consumidores de pescado que haya sido tratado con esta sustancia [177,178], sus efectos sobre el sistema inmunológico y el sistema reproductivo y sus propiedades genotóxicas y carcinogénicas [179].

En algunos países ya se está prohibiendo su uso, como es el caso de EE.UU., donde la *Federal Drug Administration* (FDA) ha prohibido su utilización, o en la EU [180]. Pero debido a su bajo coste, eficacia y disponibilidad [181] todavía se sigue utilizando en muchos países.

Al igual que para el caso del 2-naftol, se ha estudiado su eliminación mediante oxidación fotocatalítica con TiO₂-P25.

C. Chen *et al.* [129] estudiaron la degradación del VM mediante la oxidación fotocatalítica utilizando TiO₂-P25 a $\lambda=320\text{nm}$ en aguas sintéticas, consiguiendo la total degradación de 50ppm de VM con 500ppm de TiO₂-P25 en 4h. Observaron que los parámetros que hacían incrementar la cinética de degradación eran los pH alcalinos (ya que debido a la polaridad positiva del TiO₂-P25, la adsorción del VM aumentaba y por tanto la cinética de degradación

CAPÍTULO 1. Estado del arte

aumentaba), una baja fuerza iónica, (ya que las sales compiten por adsorberse sobre el TiO₂-P25) y concentraciones altas del fotocatalizador.

M. Hasnat *et al.* [182] estudiaron la degradación de VM con TiO₂-P25 a concentraciones más bajas de agente fotocatalítico. Utilizaron una concentración de 100mg de TiO₂-P25 en 50mL sobre la cual añadieron 10mL de una solución de VM de 0,1mM (1.667ppm TiO₂-P25 y 6,082ppm de VM). Exponiéndolo a una radiación UV de $\lambda=320\text{nm}$ consiguieron degradar el 100% de VM en 80 minutos.

P. Lee *et al.* [183] también estudiaron la degradación de 5, 10 y 25ppm de VM con TiO₂-P25, pero inmovilizado sobre seis hojas de vidrio de 2,5”x1”x0,1”, conteniendo un total de 1,1g de TiO₂-P25 inmovilizado, y expuesto a luz UV durante 360 minutos. Concluyeron que la concentración de VM inicial afectaba el porcentaje de degradación, ya que todo el colorante no era capaz de alcanzar la superficie de las hojas que contenían el TiO₂-P25. La eficacia de degradación obtenida fue de 100, 88,5 y 83,5% respectivamente. También estudiaron el efecto de la utilización de luz solar, luz UV y luz fluorescente, obteniendo para 5ppm de VM eficacias del 100%, 46,1% y 41,6% respectivamente. Finalmente también evaluaron la capacidad de reutilización de las hojas de TiO₂-P25, obteniendo una disminución de la eficacia del 100% al 63% tras 8 ciclos.

A. Prado *et al.* [184] compararon la degradación de $5 \cdot 10^{-6}\text{M}$ de VM con la utilización de 100ppm de TiO₂-P25 y de nanotubos de TiO₂ (TiNT). Aunque obtuvieron una degradación más rápida para el TiO₂-P25 que para los TiNT (se alcanzó el 100% de degradación en 75 y 105 minutos respectivamente), los resultados obtenidos con los sustratos reutilizados fueron mucho mayores para el caso de los TiNT, obteniendo un 80% de degradación del VM tras 10 ciclos, mientras que con el TiO₂-P25 solo se obtuvo un 10%.

| | VM (mmol/L) | TiO ₂ (ppm) | Luz Solar | Luz UV | Luz Fluorescente | Ciclos | Velocidad degradación (mmol/L·min) | % Degradado |
|-----------------------------|-------------|------------------------|-----------|--------|------------------|--------|------------------------------------|-------------|
| Oxidación Fotocatalítica | 0,108 | 500 | | x | | 1 | $4,46 \cdot 10^{-4}$ [129] | 99,00% |
| | 0,020 | 20 | | x | | 1 | $2,50 \cdot 10^{-4}$ [182] | 100,00% |
| | 0,011 | 733 | x | | | 1 | $3,14 \cdot 10^{-5}$ [183] | 100,00% |
| | 0,022 | 733 | x | | | 1 | $5,56 \cdot 10^{-5}$ [183] | 88,47% |
| | 0,054 | 733 | x | | | 1 | $1,29 \cdot 10^{-4}$ [183] | 83,51% |
| | 0,011 | 733 | | x | | 1 | $1,45 \cdot 10^{-5}$ [183] | 46,10% |
| | 0,011 | 733 | | | x | 1 | $1,31 \cdot 10^{-5}$ [183] | 41,58% |
| | 0,011 | 733 | x | | | 8 | $1,98 \cdot 10^{-5}$ [183] | 63,00% |
| | 0,050 | 1000 | | x | | 1 | $6,67 \cdot 10^{-4}$ [184] | 100% |
| | 0,050 | | | x | | 1 | $4,76 \cdot 10^{-4}$ [184] | 100% |
| | 0,050 | 1000 | | x | | 10 | $2,22 \cdot 10^{-4}$ [184] | 80% |
| | 0,050 | | | x | | 10 | $2,22 \cdot 10^{-5}$ [184] | 8% |

Tabla 2.- Resumen de la velocidad de degradación del VM bajo diferentes condiciones.

La estructura del VM, una molécula orgánica, cuya sal es soluble en agua (40.000mg/L [185]) y con cargas catiónicas, nos puede permitir estudiar el fenómeno de la adsorbilización con una molécula que se ve atraída por la polaridad de la bicapa, y a la vez por la apolaridad del centro de la bicapa.

1.6.4.- Diclofenaco (DCF)

El DCF (Figura 32) se trata de un principio activo no esteroideo utilizado como analgésico, antiartrítico y antirreumático [130,186].

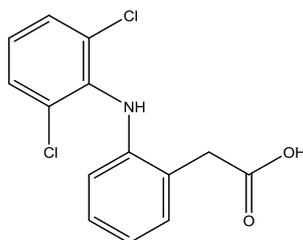


Figura 32.- Estructura químicas del DCF (2-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil}acético).

En España se consume cada año 32,3 toneladas de DCF [187]. Aproximadamente un 15% de la dosis consumida es excretada por el cuerpo sin haber sufrido ningún cambio en su composición [188]. Se detecta comúnmente en las aguas residuales de las plantas de tratamiento de agua, así como en la fauna presente dentro de las aguas, ya que su descomposición es limitada [189].

La continua exposición a este compuesto puede resultar en efectos negativos para el medio ambiente y también en la aparición de resistencias en microbios [188].

CAPÍTULO 1. Estado del arte

Al igual que los compuestos anteriores, diversos autores han estudiado su descomposición fotocatalítica mediante la utilización de TiO_2 y luz UV.

D. Kanakaraju *et al.* [190] estudiaron como afectaba la calidad del agua en la fotodegradación del DCF con TiO_2 -P25, así como el uso de luz solar y luz UV. Al hacer los tests con agua destilada, se observó una mejora de la capacidad de degradación, alcanzando un 100% de degradación de 30ppm de DCF con 100ppm de P25 a los 250 minutos, mientras que con agua dura, todavía quedaba algo más del 60% presente. En cuanto al uso de luz solar, se observaron unos resultados mejores que con UV artificial ($\lambda=300-400\text{nm}$) obteniendo una completa fotodegradación tras solo 30 minutos.

L. Rizzo *et al.* [49] Observaron que al poner en contacto 5ppm de DCF con 200ppm de TiO_2 -P25 a oscuras, se alcanzaba un máximo de adsorción del DCF del 15% tras 30 minutos. Por otra parte, al hacer la fotólisis del DCF en agua destilada, observaron que no existía ninguna descomposición significativa tras 120 minutos. Sin embargo, al realizar la fotocatalisis con DCF, TiO_2 -P25 y UV de $\lambda=300-420\text{nm}$ si se observó una degradación fotocatalítica del DCF, obteniendo una degradación del 100% tras 70 min.

B.Czech *et al.* [191] estudiaron la fotodegradación del DCF con diferentes familias de anatasas. Observaron que, para todos los casos, tras someter a degradación fotocatalítica 50ppm de DCF con cada una de las anatasas se consiguieron degradaciones del 65% entre los 20-40 primeros minutos.

| | DCF (mmol/L) | TiO_2 (ppm) | Luz Solar | Luz UV | H ₂ O destilada | H ₂ O dura | Velocidad degradación (mmol/L·min) | % Degradado |
|-----------------------------|--------------|----------------------|-----------|--------|----------------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------|
| Oxidación Fotocatalítica | 0,101 | 100 | | x | x | | $4,05 \cdot 10^{-4}$ [190] | 100% |
| | 0,101 | 100 | | x | | x | $2,43 \cdot 10^{-4}$ [190] | 60% |
| | 0,101 | 100 | x | | x | | $3,38 \cdot 10^{-3}$ [190] | 100% |
| | 0,017 | 0 | | x | x | | 0 [49] | 0% |
| | 0,017 | 200 | | x | x | | $2,01 \cdot 10^{-4}$ [49] | 70% |
| | 0,169 | ¿? | | x | x | | $2,74 \cdot 10^{-4}$ [191] | 40% |

Tabla 3.- Resumen de la velocidad de degradación y porcentaje degradado de los datos encontrados en bibliografía para diferentes casos de degradación fotocatalítica del DCF.

La estructura del DCF, una molécula orgánica parcialmente soluble en agua (1.113ppm [192]) y con cargas aniónicas, nos puede permitir estudiar el fenómeno de la adsolubilización con una molécula que se vea atraída por la polaridad de la bicapa, y a la vez por la apolaridad del centro de la bicapa.

1.7.- Objetivos

Debido a la presencia de contaminantes emergentes (CEs) en las aguas residuales (AR), desde este trabajo se pretende analizar una nueva técnica de tratamiento de agua y valorar su efectividad en la eliminación de CEs.

Una parte importante de los CEs presentes en nuestras aguas residuales son sustancias orgánicas parcialmente solubles en agua, y que por tanto, tendrían afinidad para ser adsolubilizadas al igual que las sustancias citadas en el estado de la técnica. La adsolubilización se presenta pues, como una apuesta eficaz que puede ayudar a mejorar la calidad de nuestras aguas.

En este trabajo se pretende estudiar, más allá de la estabilización y la capacidad de adsolubilización, la propiedad fotocatalítica que tiene el nano-TiO₂ en la degradación de los contaminantes adsolubilizados mediante esta técnica, así como la capacidad de regeneración de los mismos.

El objetivo de este trabajo consiste en la eliminación de contaminantes orgánicos mediante la unificación de dos técnicas: la adsolubilización y la degradación fotocatalítica con TiO₂-P25. Por una parte, la bicapa de tensioactivo permite la adsolubilización del medio de sustancias orgánicas parcialmente solubles en agua, así como la adsorción, mediante la atracción por cargas, de sustancias solubles polares de carga opuesta presentes en el medio.

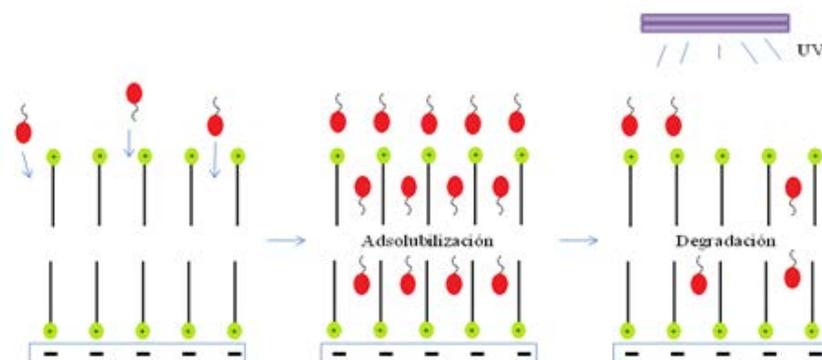


Figura 33.- Representación del proceso de adsolubilización mediante bicapa de tensioactivo catiónico y de degradación del contaminante mediante fotocatalisis con TiO₂.

La fotocatalisis tiene lugar, principalmente, sobre la superficie del TiO₂-P25. Gracias a la combinación de los fenómenos de la adsolubilización y la adsorción, las sustancias susceptibles de ser fotodegradadas, están más próximas y más concentradas en la zona más fotoactiva del TiO₂-P25, debiendo favorecerse así su eliminación.

CAPÍTULO 1. Estado del arte

Para alcanzar dicho objetivo, durante el desarrollo de esta tesis, se ha profundizado en el estudio de diferentes puntos:

Estudio de compactación de tensioactivos sobre la superficie del TiO₂-P25

Para poder conocer el comportamiento de los tensioactivos sobre la superficie de estudio, se trabajará con diferentes familias de tensioactivos: alquilsulfatos (aniónicos) y alquiltrimetilamonios (catiónicos) (ver Anexos: Tabla 22), así como con sus mezclas y a diferentes concentraciones. Esto permitirá conocer los pasos mediante los cuales se generan las bicapas de tensioactivo, así como su compactación en la superficie. Cabe destacar que la mayor parte de tensioactivos de uso comercial no son de gran pureza, por lo que el estudio de las mezclas de tensioactivos de las mismas familias también pretende simular la utilización de tensioactivos en condiciones reales en industria. Se estudiará el efecto que tiene:

- La longitud de la cadena alquílica del tensioactivo

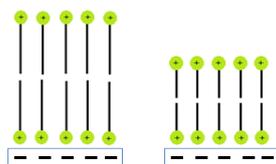


Figura 34.- Representación de dos bicapas de tensioactivo de igual cabeza polar (en este caso tensioactivo de carga catiónica) pero de diferente longitud de cadena alquílica (izq. Larga, der. Corta).

- La estructura de la cabeza polar

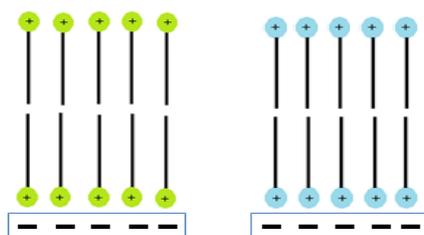


Figura 35.- Representación de dos bicapas de tensioactivo de igual longitud de cadena alquílica pero de diferente cabeza polar

- La mezcla de tensioactivos

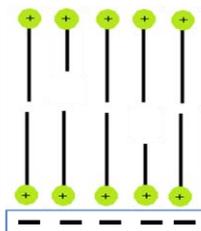


Figura 36.- La mezcla de tensioactivos de igual cabeza polar y diferente longitud de cadena alquílica

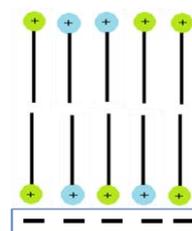


Figura 37.- La mezcla de tensioactivos de igual longitud de cadena alquílica pero de diferente estructura de cabeza polar.

Estabilidad de bicapas

Una vez la bicapa está formada, se estudiará la estabilidad de la misma. Para ello se tendrán en cuenta diferentes parámetros, como son el pH, la fuerza iónica, el efecto de la incidencia de UV, la temperatura, etc.

El pH puede hacer variar la polaridad del $\text{TiO}_2\text{-P25}$, y con esta puede desestabilizarse la bicapa formada. La fuerza iónica puede variar el PI de las partículas, y con él también la polaridad. Las capacidades fotocatalíticas del $\text{TiO}_2\text{-P25}$ son conocidas, y estas pueden ser aprovechadas en la depuración de aguas residuales. Para poder combinar ambos efectos, adsolubilización y fotocátalisis, es importante conocer la estabilidad de las diferentes familias de tensioactivos (aniónicos, catiónicos y no iónicos) sobre su superficie cuando se aplica UV, ya que estos también podrían degradarse.

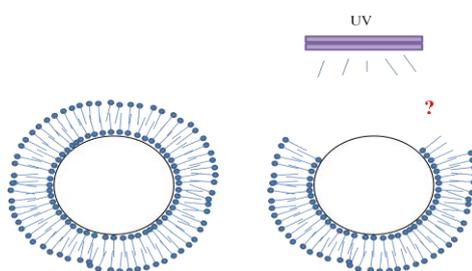


Figura 38.- Representación de las bicapas que pueden ser susceptibles de degradarse por la incidencia de la luz UV en mayor o menor medida en función de las características del tensioactivo.

Capacidad de adsolubilización

Cada familia de tensioactivos presenta una capacidad de adsolubilización determinada que viene condicionada por la estructura del tensioactivo y de la compactación de este sobre la superficie.

Se estudiará cuales son más eficaces para el proceso de adsolubilización, así como la estabilidad de dicha adsolubilización. Las moléculas que se utilizarán para ser adsolubilizadas serán el 2-naftol (Figura 39 A) de carga neutra y el DCF (Figura 39 B) de carga negativa y el VM (Figura 39 C) de carga positiva.

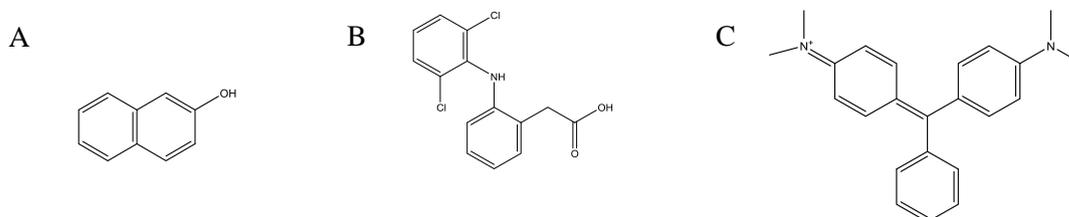


Figura 39.- Estructuras químicas de 2-Naftol (2-hydroxinaftaleno) (A), DCF (2-{2-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil}acético) (B) y Verde de malaquita (Cloruro de 4-[[4-(dimetilamino)fenil](fenil)metiliden]-N,N-dimetilciclohexa-2,5-dien-1-iminio).

El hecho de formar bicapas de tensioactivo adsorbido sobre la superficie de $\text{TiO}_2\text{-P25}$, induce la formación de zonas de polaridad opuesta al medio donde se han formado. Estas zonas son capaces de adsolubilizar sustancias parcialmente disueltas en el medio pero que son más afines a polaridades inversas. Los contaminantes emergentes mayoritariamente se tratan de compuestos orgánicos parcialmente solubles en agua, por lo que serían un objetivo de adsolubilización.

Degradación fotocatalítica

Se estudiará el efecto de combinar la degradación fotocatalítica sobre el contaminante adsolubilizado y también la capacidad regenerativa del conjunto (Figura 40), es decir, la capacidad de reutilizar las bicapas para más de un proceso de degradación fotocatalítica.

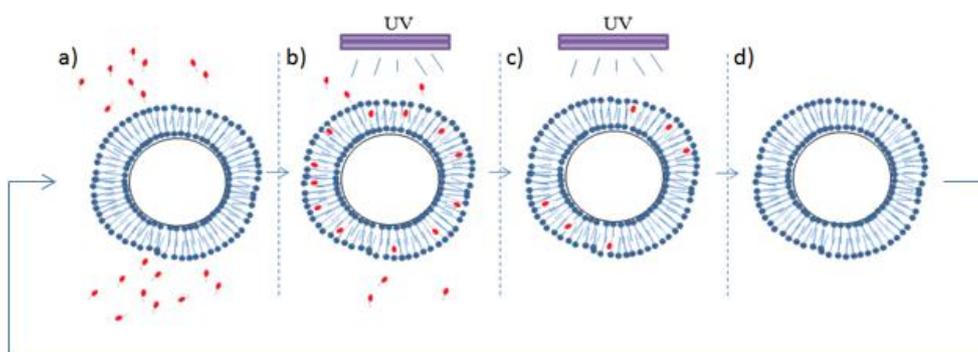


Figura 40.- Representación teórica del proceso de adsolubilización y fotocatalisis que se persigue en este trabajo. A) Una vez formada la bicapa de tensioactivo sobre el $\text{TiO}_2\text{-P25}$, esta atrae un contaminante orgánico parcialmente soluble en agua. B) Una vez adsolubilizado, se irradia con UV para iniciar el proceso de fotocatalisis del contaminante. C) Al degradarse, deja espacio a más contaminante para ser adsolubilizado, para posteriormente fotodegradarlo. D) Idealmente, al final del proceso, el contaminante ha degradado completamente.

La fotocatalisis debe degradar los compuestos orgánicos presentes dentro de la bicapa de tensioactivo, permitiendo continuar la adsolubilización de más contaminante presente en la solución, siempre y cuando el tensioactivo no se degrade debido a la actividad fotocatalítica.

Este método se comparará con otros existentes para verificar su eficacia.

Resumiendo, los objetivos de esta tesis son:

- El estudio de la compactación de diferentes familias de tensioactivos sobre la superficie de $\text{TiO}_2\text{-P25}$
- El estudio de la estabilidad de las bicapas de tensioactivo adsorbidas sobre el $\text{TiO}_2\text{-P25}$
- Capacidad de adsolubilización de las bicapas generadas
- Degradación fotocatalítica de los contaminantes adsolubilizados

**CAPÍTULO 2. INTERACCIONES
SUPERFICIALES ENTRE NP Y
TENSIOACTIVOS PARA FORMAR BICAPAS**

2.1.- Caracterización de bicapas sobre TiO₂

Para comprobar la funcionalización de las partículas con los diferentes tipos de tensioactivos se ha procedido a analizarlas con diferentes métodos. Para ello, se ha de tener en cuenta el tipo de enlace que existe entre el tensioactivo y la partícula.

La primera capa de tensioactivo se adsorbe sobre la superficie de la NP por atracción de cargas [193], por tanto se trata de enlaces iónicos. La segunda capa de tensioactivo se adsorbe sobre la primera capa a través de fuerzas débiles de atracción entre las cadenas alifáticas o atracción por fuerzas hidrofóbicas [194] (fuerzas de Van der Waals). Por tanto, si las partículas están cargadas, es posible observar sus oscilaciones (mV) a través del potencial Z.

Para poder valorar la cantidad adsorbida se mira a través del TGA. Sometiendo las partículas funcionalizadas a temperaturas altas, se puede ver la temperatura a la cual se elimina el componente orgánico dejando sólo el mineral. Ello permite ver dos cosas, por una parte, identificar el componente orgánico eliminado, y por otra cuantificar la cantidad de materia orgánica (MO) presente.

Finalmente, debido a su estructura formando bicapas, varía la dureza de su superficie. Este dato se puede extraer a través del dato de la fase del microscopio de fuerza atómica (AFM).

2.1.1.- Microscopio de fuerza atómica (AFM)

2.1.1.1.- Introducción

El AFM es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Al analizar una muestra, es capaz de registrar su topografía mediante una sonda de forma cónica. La sonda va acoplada a una palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200µm.

La sonda puede interactuar con la superficie de diferentes maneras: modo contacto y modo dinámico. En esta tesis se ha trabajado con el modo contacto por repiqueteo (*tapping mode*) por tal de poder tener conocimiento de la dureza del sustrato, ya que es el dato que nos interesa para verificar la presencia del tensioactivo. Los ensayos se han realizado utilizando el microscopio AFM multimode con electrónica nanoscope V de Bruker.

2.1.1.2.- Resultados

Para verificar la presencia de tensioactivo sobre el TiO_2 -P25, se han preparado muestras de P25 junto con CTAB, que es el tensioactivo que presentaba mayor longitud de cadena alifática y por tanto mayor supuesta atracción por fuerzas de Van de Waals entre la monocapa y la bicapa.

A continuación se muestran los resultados de la topografía y la fase de CTAB sobre P25 a diferentes alturas:

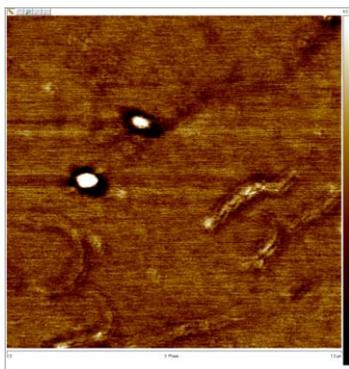


Figura 41.- Muestra de P25 tratada con CTAB 0,5mM a pH 10. Imagen de la Fase a resolución de $1\mu\text{m}$.

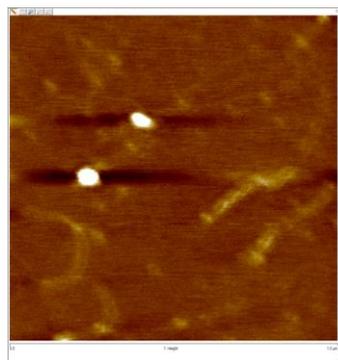


Figura 42.- Muestra de P25 tratada con CTAB 0,5mM a pH 10. Imagen de la Altura a resolución de $1\mu\text{m}$.

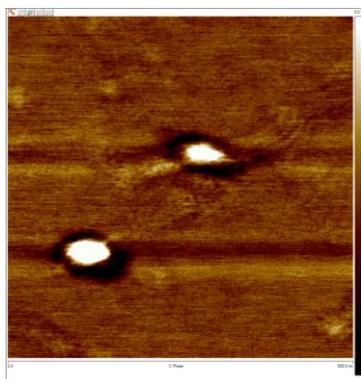


Figura 43.- Muestra de P25 tratada con CTAB 0,5mM a pH 10. Imagen de la Fase a resolución de $0,5\mu\text{m}$.

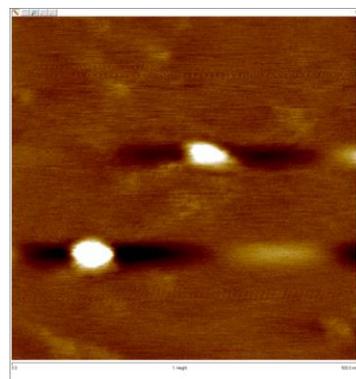


Figura 44.- Muestra de P25 tratada con CTAB 0,5mM a pH 10. Imagen de la Fase a resolución de $0,5\mu\text{m}$.

2.1.1.3.- Conclusiones

Según bibliografía, la zona oscura que envuelve las partícula puede tratarse de fase orgánica de la funcionalización así como también la humedad [195]. La fase que se muestra como más oscura hace referencia a la existencia de zonas más blandas sobre la partícula de TiO_2 -P25.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Ante la imposibilidad de distinguir ambas cosas por este método, se decide seguir realizando otros estudios.

2.1.2.- Potencial Z

A través de estudios a diferentes concentraciones de tensioactivo con una misma cantidad de TiO₂-P25 y a un pH determinado, se ha realizado un amplio estudio de los diferentes valores de potencial Z resultantes, para ver la formación de la bicapa sobre las partículas de TiO₂-P25.

2.1.2.1.- Tensioactivos aniónicos

2.1.2.1.1.- Introducción

El estudio con tensioactivos aniónicos se ha trabajado a pH 3 para asegurar trabajar por debajo del punto isoeléctrico (PI) del P25. De esta manera se asegura que las partículas tengan carga positiva y puedan interactuar perfectamente con tensioactivos de tipo aniónico.

Los tensioactivos estudiados se han estructurado en los siguientes bloques:

- Comportamiento de la familia de alquilsulfatos, con igual cabeza polar y diferente longitud de cadena alifática

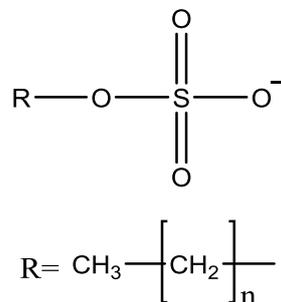


Figura 45.- Estructura de los alquilsulfatos, donde R hace referencia a cadenas alifáticas de diferentes dimensiones, y n=13 (STDS), 11 (SDS), 9 (SDeS) y 7 (SOS).

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

- Tensioactivos de igual longitud de cadena alifática y diferente estructura de cabeza polar.

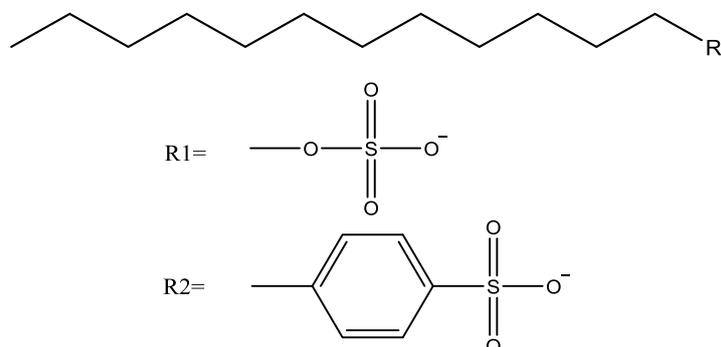


Figura 46.- En este caso se han estudiado tensioactivos de longitud de cadena alifática C₁₂, y como cabeza polar (R) se ha estudiado el sulfato (R1=SDS) y el bencilsulfonato (R2=LBS).

- Mezclas binarias de tensioactivos de igual cabeza polar pero diferente longitud de cadena alifática (SOS:SDS).
- Mezcla binaria de tensioactivo aniónico y no-iónico de igual longitud de cadena alifática (SDS y C12EO10).

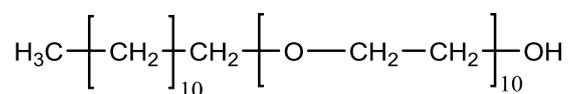
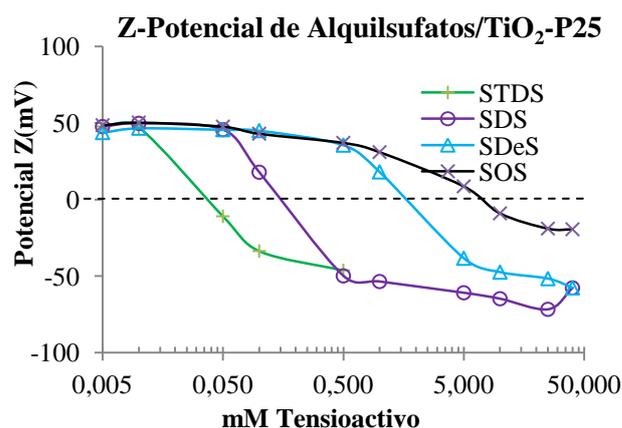


Figura 47.- Estructura química del C12EO10.

2.1.2.1.2.- Resultados

Comportamiento de la familia de alquilsulfatos, con igual cabeza polar y diferente longitud de cadena alifática

Tras haber analizado el comportamiento de la familia de alquilsulfatos (Figura 48) de igual cabeza polar y diferente longitud de cadena alifática, se ha observado que a medida que se incrementa la longitud de cadena alifática, disminuye la concentración necesaria para formar la doble capa de tensioactivo sobre la superficie del TiO₂-P25 (potencial Z de 0mV).



| Nombre | C _x | Monocapa (mol/L) | Bicapa (mol/L) |
|--------|----------------|------------------|----------------|
| STDS | 14 | 0,035 | 0,1 |
| SDS | 12 | 0,15 | 0,5 |
| SDeS | 10 | 1,75 | 5 |
| SOS | 8 | 7 | 25 |

Figura 48.- Representación de los valores de potencial Z de 50 ppm de TiO₂-P25 en solución a pH 3 y fuerza iónica 10mM de NaCl con diferentes tensioactivos aniónicos de igual cabeza polar pero diferente longitud de cadena alifática a diferentes concentraciones.

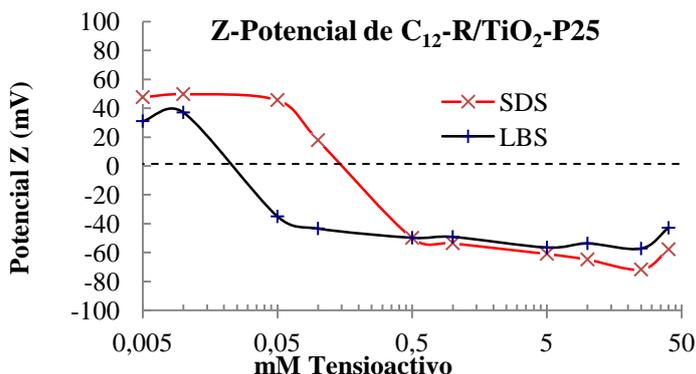
Tabla 4.- Valores de concentración necesaria de los alquilsulfatos estudiados para alcanzar los niveles de monocapa y bicapa.

Se observa que a medida que se incrementa la longitud de cadena alifática de C₈ a C₁₄ disminuye la concentración necesaria para alcanzar los valores de de monocapa (para potencial Z de 0mV) y de bicapa (concentración superior a la de monocapa donde se observa un punto de inflexión en la curvatura) (Tabla 4).

Tensioactivos de igual longitud de cadena alifática y diferente estructura de cabeza polar.

Los tensioactivos que tienen igual cadena alifática pero diferente cabeza polar muestran un comportamiento distinto. Como se puede observar, a mayor interacción entre las cabezas polares del tensioactivo (atracción por *pi-stacking* o por atracción por cargas), más se favorece la compactación sobre la superficie (formación de hemimicelas), alcanzando la formación de la monocapa a concentraciones en solución mucho más bajas.

En el caso del LBS (Figura 49), el hecho de tener un bencilo en su formulación, favorece la atracción entre cabezas polares mediante enlaces tipo *pi-stacking*. La concentración en solución necesaria para alcanzar la formación de monocapa en el SDS es 6 veces superior al LBS, y de igual manera, la concentración de formación de bicapa del SDS es 10 veces superior a la del LBS (Tabla 5).



| Nombre | C _x | Monocapa (mol/L) | Bicapa (mol/L) |
|--------|----------------|------------------|----------------|
| LBS | 12 | 0,025 | 0,05 |
| SDS | 12 | 0,15 | 0,5 |

Figura 49.- Representación de los valores de potencial Z de 50 ppm de TiO₂-P25 en solución a pH 3 y fuerza iónica 10mM de NaCl con diferentes tensioactivos aniónicos de igual cadena alifática (C₁₂) pero diferente cabeza polar (R) y a diferentes concentraciones.

Tabla 5.- Valores de concentración necesaria de LBS y SDS para alcanzar los niveles de monocapa y bicapa.

Se observa que a medida que se incrementa la atracción entre las cabezas polares de los tensioactivos que forman la bicapa, menos concentración en solución del tensioactivo será necesaria.

Mezclas binarias de tensioactivos de igual cabeza polar pero diferente longitud de cadena alifática (SOS:SDS).

Debido a que los tensioactivos de cadena más corta tienen precios más elevados y a la vez es necesario trabajar con ellos a concentraciones más altas para alcanzar los valores de monocapa y bicapa, y a que los tensioactivos industriales que se comercializan como *comodity* acostumbran a no venderse puros, se valora el comportamiento de las mezclas binarias de tensioactivos de igual cabeza polar pero de diferente longitud de cadena alifática por tal de observar si su comportamiento conjunto ofrece alguna desventaja o algún efecto sinérgico.

Se ha trabajado con las relaciones molares en solución mostradas en la Tabla 6.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

| % SOS | % SDS | Abreviación |
|-------|-------|-------------|
| 100 | 0 | 100:0 |
| 75 | 25 | 75:25 |
| 50 | 50 | 50:50 |
| 25 | 75 | 25:75 |
| 0 | 100 | 0:100 |

Tabla 6.- Abreviaciones utilizadas para representar las proporciones de cada tensioactivo en la mezcla. La concentración final presente en cada caso estará contenida con las proporciones indicadas. Por ejemplo, si la concentración es de 5mM para la mezcla de 25:75, contendrá 1,25mM de SOS y 3,75mM de SDS.

Al analizar la mezcla de tensioactivos aniónicos de igual cabeza polar pero de diferente longitud de cadena alquílica (Figura 50) se observa que el comportamiento de la mezcla no es igual al promedio de los resultados obtenidos con cada uno de los tensioactivos por separado, si no que existe cierta tendencia a que los valores de concentración de tensioactivo total para alcanzar la concentración de monocapa y bicapa estén desplazados hacia los valores del tensioactivo de cadena alifática más larga.

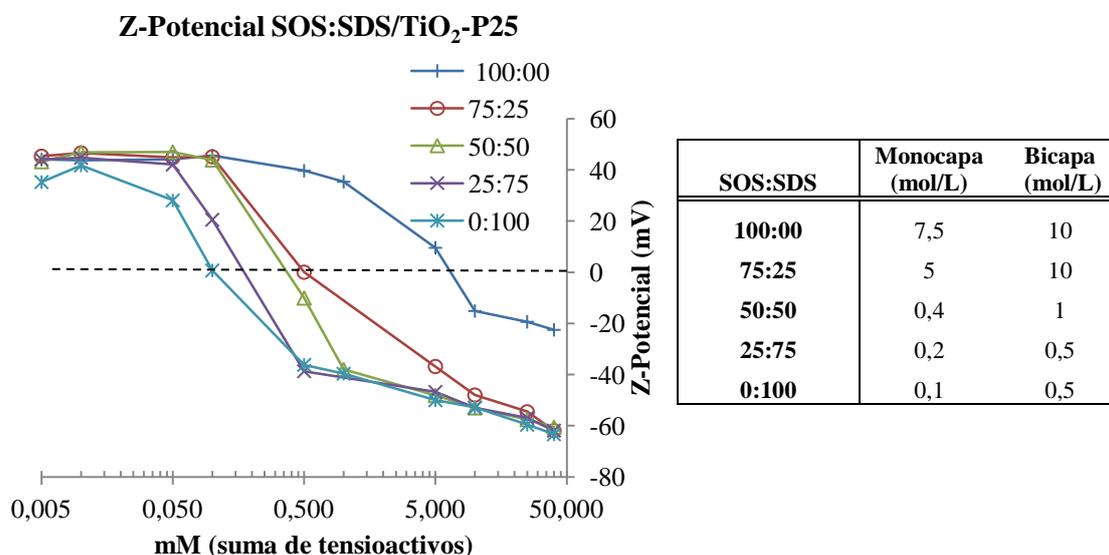


Figura 50.- Representación de los valores de potencial Z de 50 ppm de TiO₂-P25 en solución a pH 3 y fuerza iónica 10mM de NaCl con diferentes proporciones SOS:SDS y a diferentes concentraciones totales en solución.

Tabla 7.- Valores de concentración necesaria en solución de las mezclas de SOS:SDS para alcanzar los niveles de monocapa y bicapa sobre TiO₂-P25.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Existe un desplazamiento del punto de formación de monocapa o de potencial Z igual a 0mV hacia el tensioactivo de cadena alifática más larga [196]. Por ejemplo, al trabajar con mezclas que contienen un 75% de SOS y un 25% de SDS, el punto de potencial Z de 0mV se ve desplazado a 0,5mM de tensioactivo total.

Mezcla binaria de tensioactivo aniónico y no-iónico de igual longitud de cadena alifática (SDS y C12EO10).

Cuando se mezcla un tensioactivo aniónico con un tensioactivo no iónico de igual longitud de cadena alifática su comportamiento se ve afectado, esto es debido a que el tensioactivo no iónico también colabora en la formación de la bicapa.

Se ha trabajado con las siguientes relaciones molares en solución (Tabla 8):

| % SDS | % C12EO10 | Abreviación |
|-------|-----------|-------------|
| 100 | 0 | 100:0 |
| 75 | 25 | 75:25 |
| 50 | 50 | 50:50 |
| 25 | 75 | 25:75 |
| 0 | 100 | 0:100 |

Tabla 8.- Abreviaciones utilizadas para representar las proporciones de cada tensioactivo en la mezcla. La concentración final presente en cada caso estará contenida con las proporciones indicadas.

En el caso mostrado en la Figura 51, se observa que el tensioactivo no iónico por sí solo no es capaz de llegar a formar la monocapa con el TiO₂-P25 a concentraciones inferiores a 50mM. Sin embargo, al ser mezclado con el tensioactivo aniónico se consigue formar la monocapa a concentraciones inferiores incluso que el propio tensioactivo aniónico por sí solo [142].

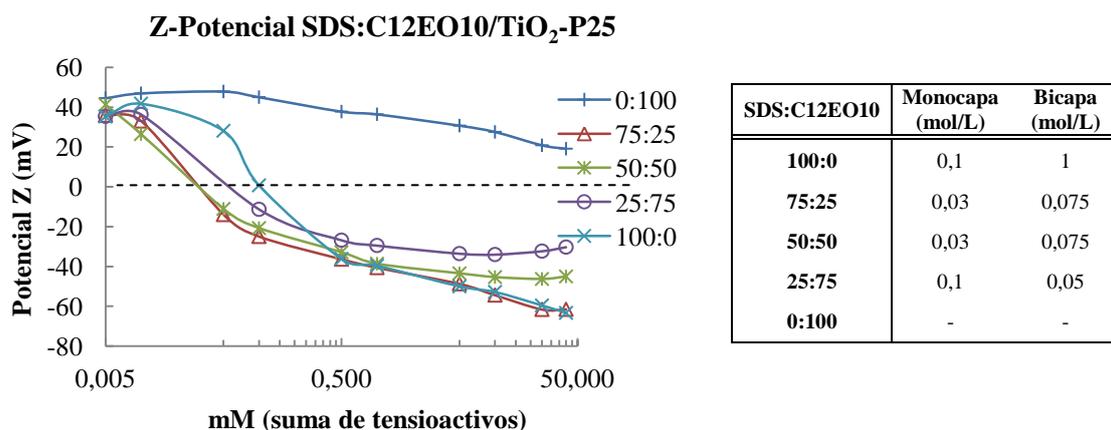


Figura 51.- Representación de los valores de potencial Z de 50 ppm de TiO₂-P25 en solución a pH 3 y fuerza iónica 10mM de NaCl con diferentes proporciones SDS:C12EO10 y a diferentes concentraciones totales en solución.

Tabla 9.- Valores de concentración necesaria en solución de las mezclas de SDS:C12EO10 para alcanzar los niveles de monocapa y bicapa sobre TiO₂-P25.

Un tensioactivo no iónico actúa como cosurfactante, incrementando la adsorción del tensioactivo iónico y disminuyendo la concentración necesaria para alcanzar la concentración de monocapa y de bicapa. Sin embargo, la bicapa formada con el tensioactivo no iónico ofrece valores de potencial Z más bajos en valor absoluto, por lo que la estabilidad de las partículas en suspensión se verá disminuida.

2.1.2.1.3.- Conclusiones

Tras analizar los diferentes resultados obtenidos con los tensioactivos aniónicos se concluyen los siguientes:

Los tensioactivos que tienen una mayor longitud de cadena alifática necesitan una concentración inferior de tensioactivo para formar la monocapa y consecuentemente la bicapa de tensioactivo sobre el TiO₂-P25.

La cabeza polar interfiere en la estructuración de la bicapa, consiguiéndose una compactación mejor a concentraciones menores si existe una interacción entre las cabezas de los tensioactivos.

La proporción de tensioactivos en solución no coincide con la proporción de los tensioactivos en la bicapa, teniendo más tendencia en adsorberse los tensioactivos de longitud de cadena alifática mayor.

Al mezclar tensioactivo aniónico con no-iónico se observa una disminución de la concentración necesaria para formar la monocapa, necesitándose concentraciones inferiores que la concentración del tensioactivo aniónico solo. Sin embargo, se observa que el valor de potencial Z también disminuye en valor absoluto. Esto es debido a que el tensioactivo no-iónico actúa

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

como cosurfactante, favoreciendo la adsorción de tensioactivo [71,92]. Consecuentemente, la concentración final de tensioactivo aniónico adsorbido disminuye.

2.1.2.2.- Tensioactivos catiónicos

2.1.2.2.1.- Introducción

Para el estudio realizado con tensioactivos catiónicos, se ha trabajado a pH 10, para asegurar trabajar por encima del PI del P25, de esta manera se asegura que las partículas tengan carga negativa y puedan interactuar perfectamente con tensioactivos de tipo catiónico.

Los tensioactivos estudiados se han estructurado en los siguientes bloques:

- Comportamiento de la familia de amonios cuaternarios, con igual cabeza polar y diferente longitud de cadena alifática

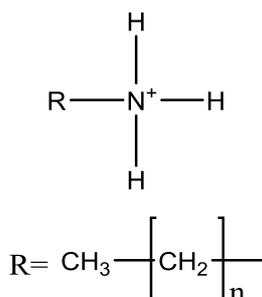
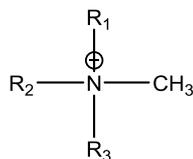


Figura 52.- Estructura de los amonios cuaternarios, donde R hace referencia a cadenas alifáticas de diferentes dimensiones, y n=15 (CTAB), 11 (DTAB), 9 (DeTAB) y 7 (OTAB).

- Tensioactivos de igual longitud de cadena alifática y diferente estructura de cabeza polar.



R1= Dodecil
R2= Metil, dodecil
R3= Metil, etil, bencil, 2-fenoxietil

Figura 53.- En este caso se han estudiado tensioactivos de al menos una cadena de longitud C_{12} (R1), y con variantes en R2 de otra cadena alifática C_{12} o un metilo, y en R3 de un metilo, un etilo, un bencilo o un 2-fenoxietilo. Las combinaciones estudiadas han sido el BDDAB, DTAB, DDPEAB, DEDAB y dDDAB. Todos ellos están representados en la Tabla 22 en anexos.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

- Mezclas binarias de tensioactivos de igual cabeza polar pero diferente longitud de cadena alifática (DTAB:CTAB).
- Mezcla binaria de tensioactivo aniónico y no-iónico de igual longitud de cadena alifática (DTAB y C12EO10).

2.1.2.2.2.- Resultados

Los resultados obtenidos en este caso han sido los siguientes:

Comportamiento de la familia de amonios cuaternarios, con igual cabeza polar y diferente longitud de cadena alifática.

Al igual que con los tensioactivos aniónicos, se observa que cuando se incrementa la longitud de la cadena alifática, disminuye la concentración de formación de la monocapa y bicapa (Figura 54).

En este caso, para el OTAB (el tensioactivo de longitud de cadena más corta) se observa que a concentraciones de 50mM todavía no se ha llegado a formar la monocapa sobre las NP de TiO₂-P25.

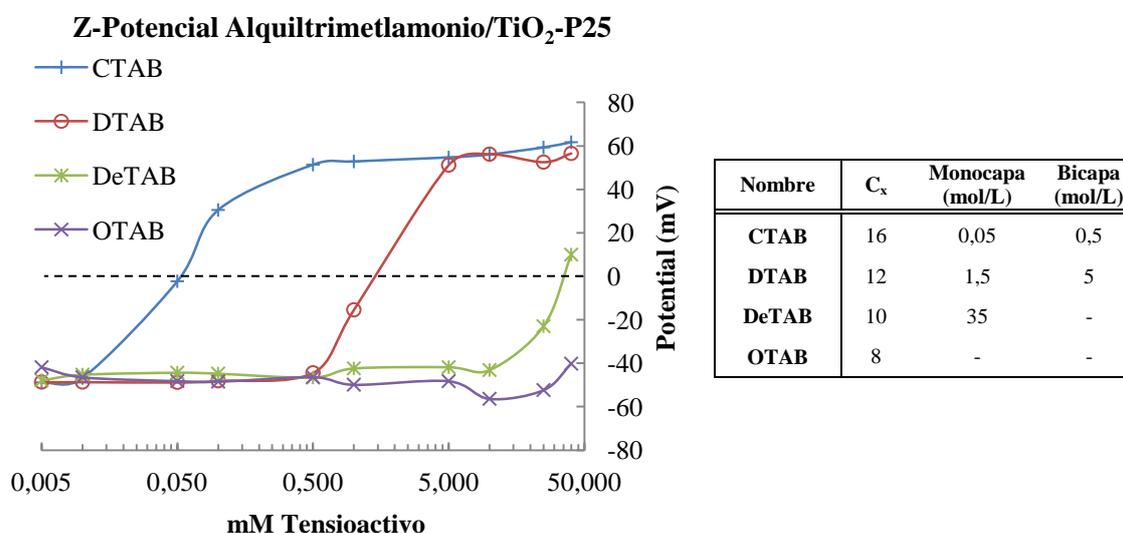


Figura 54.- Representación de los valores de potencial Z de 50 ppm de TiO₂-P25 en solución a pH 10 y fuerza iónica 10mM de NaCl con diferentes tensioactivos catiónicos de igual cabeza polar y diferente cadena alifática y a diferentes concentraciones.

Tabla 10.- Valores de concentración necesaria en solución de los diferentes tensioactivos catiónicos para alcanzar los niveles de monocapa y bicapa sobre TiO₂-P25.

A medida que se va incrementando la longitud de cadena alifática, al igual que los tensioactivos aniónicos, disminuye la concentración necesaria en solución para alcanzar la formación de monocapa y bicapa sobre la superficie del TiO₂-P25.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Tensioactivos de igual longitud de cadena alifática y diferente estructura de cabeza polar.

Se han estudiado diferentes variantes del amonio cuaternario del DTAB para valorar como afecta la estructura de la molécula.

Se observa que, al igual que en el caso de los tensioactivos aniónicos, a mayor interacción entre las cabezas de los tensioactivos, la formación de las hemimicelas es más rápida y por tanto se consigue llegar a la formación de las monocapas a concentraciones más bajas (Figura 55).

En el caso del BDDAB, la presencia del bencilo puede favorecer la interacción por *pi-stacking* entre las moléculas de tensioactivo sobre la superficie del TiO₂-P25. El DDPEAB contiene un fenoxilo, este podría estar produciendo interacciones más altas que favorecen una compactación a concentraciones todavía más bajas. Por otra parte el DEDAB sustituye un metilo por un etilo respecto al DTAB, pudiendo dar problemas de compactación por impedimento estérico (su potencial Z de 0mV está a concentraciones mayores).

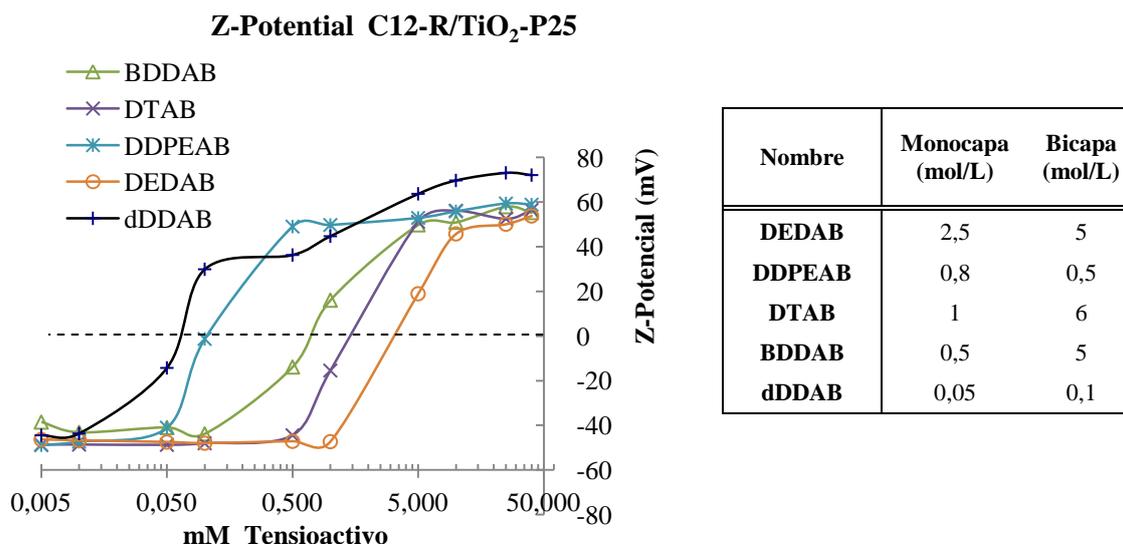


Figura 55.- Representación de los valores de potencial Z de 50 ppm de TiO₂-P25 en solución a pH 10 y fuerza iónica 10mM de NaCl con diferentes tensioactivos catiónicos de igual cadena alifática C₁₂ y diferentes variantes en su amonio cuaternario.

Tabla 11.- Valores de concentración necesaria en solución de los diferentes tensioactivos catiónicos para alcanzar los niveles de monocapa y bicapa sobre TiO₂-P25.

Sin embargo, la molécula que aparentemente debería tener más impedimento estérico, el dDDAB, debido a que tiene dos cadenas alifáticas de C₁₂, se muestra como el tensioactivo que necesita una concentración menor en solución para alcanzar la concentración de formación de monocapa y de bicapa. Esto es debido a que sus cadenas alifáticas se atraen entre ellas mediante fuerzas de Van der Waals, ya que son zonas mucho más apolares que el resto de la molécula.

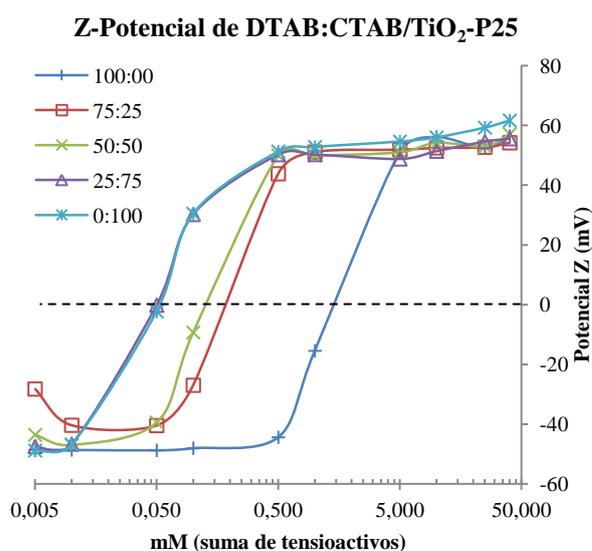
CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Esta atracción favorece la compactación de la monocapa y de la bicapa, facilitando la formación de éstas a concentraciones mucho más bajas.

A medida que se incrementan las interacciones entre las moléculas de tensioactivo, ya sea por Van der Waals o por *pi-stacking*, éstas compactan mucho más rápido, favoreciendo que se alcancen las concentraciones en solución de monocapa y bicapa en valores mucho más inferiores.

Mezclas binarias de tensioactivos de igual cabeza polar pero diferente longitud de cadena alifática (DTAB:CTAB).

Al estudiar la mezcla de tensioactivos catiónicos de igual cabeza polar pero diferente longitud de cadena se observa un comportamiento similar al observado previamente en los tensioactivos aniónicos (Figura 56, Tabla 12). Se observa una tendencia del punto de formación de monocapa o de potencial Z de 0mV hacia el tensioactivo de cadena alifática más larga [196].



| DTAB:CTAB | Monocapa (mol/L) | Bicapa (mol/L) |
|---------------|------------------|----------------|
| 100:00 | 1,5 | 5 |
| 75:25 | 0,2 | 0,5 |
| 50:50 | 0,1 | 0,4 |
| 25:75 | 0,05 | 0,4 |
| 0:100 | 0,05 | 0,4 |

Figura 56.- Representación de los valores de potencial Z de 50 ppm de TiO₂-P25 en solución a pH 10 y fuerza iónica 10mM de NaCl con diferentes proporciones de DTAB:CTAB y a diferentes concentraciones.

Tabla 12.- Valores de concentración necesaria en solución de las diferentes mezclas de DTAB:CTAB para alcanzar los niveles de monocapa y bicapa sobre TiO₂-P25.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Mezcla binaria de tensioactivo aniónico y no-iónico de igual longitud de cadena alifática (DTAB y C12EO10).

Al estudiar la mezcla de un tensioactivo catiónico y un no iónico de igual longitud de cadena alifática, se observa un comportamiento análogo al obtenido con el tensioactivo aniónico. Existe una disminución de la concentración total necesaria para formar la monocapa inferior (potencial Z de 0mV) que el tensioactivo catiónico por él solo [193]. Este fenómeno es debido a que el tensioactivo no iónico se comporta como un cosurfactante. Es decir, ayuda en la formación de la bicapa mediante el incremento de las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas que la forman. B. Kitiyanan *et al.* [89] explican el mismo ejemplo utilizando estireno e isopreno como cosurfactantes en una bicapa de CTAB/SiO₂. A partir de un incremento de estas dos sustancias en solución, disminuyen la concentración de CTAB necesario para formar la monocapa y la bicapa sobre la SiO₂.

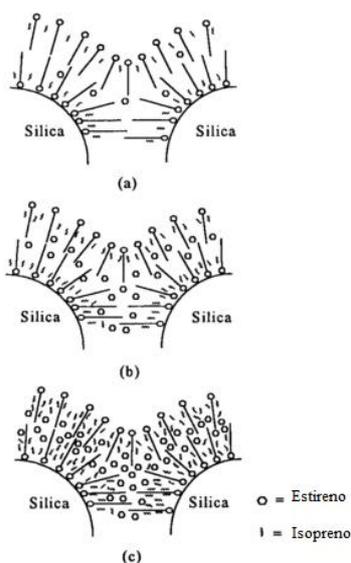


Figura 57.- Representación de la estructura de la bicapa de CTAB en presencia de una concentración fija de isopreno y diferentes concentraciones de estireno: 0.005M (a), 0.021M (b) y 0.041M (c). A medida que la concentración de estireno aumenta, la compactación en la bicapa es más grande, haciendo que se alcance la bicapa a concentraciones de tensioactivo inferiores ([89]).

Por otra parte, también se observa una disminución en el valor absoluto total de potencial Z a medida que se incrementa la concentración total de tensioactivo no iónico en solución (Figura 58).

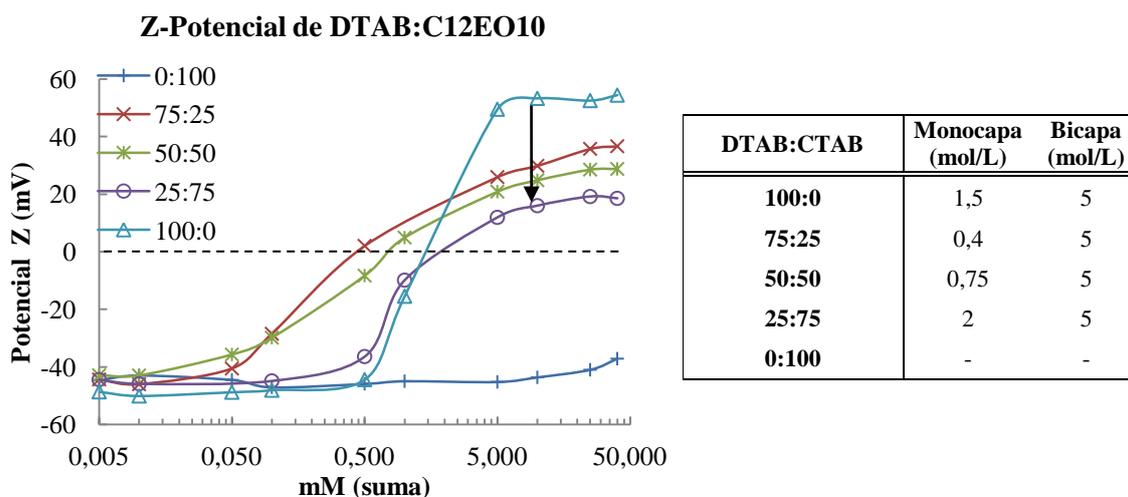


Figura 58.- Representación de los valores de potencial Z de 50 ppm de TiO_2 -P25 en solución a pH 10 y fuerza iónica 10mM de NaCl con diferentes proporciones de DTAB:CTAB y a diferentes concentraciones.

Tabla 13.- Valores de concentración necesaria en solución de las diferentes mezclas de DTAB:CTAB para alcanzar los niveles de monocapa y bicapa sobre TiO_2 -P25.

2.1.2.2.3.- Conclusiones

Al igual que los tensioactivos aniónicos los tensioactivos catiónicos que tienen una mayor longitud de cadena alifática necesitan una concentración inferior de tensioactivo para formar la monocapa y la bicapa.

La cabeza polar también interfiere en la estructuración de la bicapa, consiguiéndose una compactación mejor y consecuentemente necesitando concentraciones menores en solución para formar la bicapa.

Debido a que el DEDAB tiene una cadena etilo en el amonio cuaternario, ésta produce impedimento estérico en la compactación de tensioactivo sobre la superficie del TiO_2 -P25. Aunque el etilo es más hidrofóbico que el metilo, la cadena todavía es demasiado corta como para favorecer la compactación por incremento de fuerzas hidrófobas, como le pasa al dDDAB.

La proporción de tensioactivos en solución no coincide con la proporción de los tensioactivos en la bicapa, teniendo más tendencia en adsorberse los tensioactivos de longitud de cadena alifática mayor.

Al mezclar tensioactivo catiónico con no iónico, al igual que pasa con los tensioactivos iónicos, se observa una disminución de la concentración necesaria para formar la monocapa, necesiándose concentraciones inferiores que la concentración del tensioactivo catiónico solo. Igualmente, también se observa debido al mismo fenómeno explicado anteriormente para

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

aniónicos, el valor de potencial Z disminuye en valor absoluto al incrementar la concentración de no iónico en solución.

Al utilizar tensioactivos de doble cadena alifática, se necesita trabajar con concentraciones inferiores, necesitándose por tanto menos cantidad para formar la concentración de bicapa.

2.1.3.- Análisis termogravimétrico (TGA)

2.1.3.1.- Introducción

El TGA nos permite conocer la fracción orgánica de una muestra, así como cambios físicos y químicos en la materia mediante un cambio en su peso al ir incrementando la temperatura. Se procederá a tratar unas NP de TiO₂-P25 con cada uno de los tensioactivos de estudio para comprobar la cantidad de materia orgánica (MO) todavía presente en la superficie una vez estas hayan sido lavadas y secadas.

2.1.3.2.- Resultados

2.1.3.2.1.- SDS/TiO₂-P25.

Al analizar los datos obtenidos por TGA se observa un incremento de la parte orgánica con el incremento de la concentración del tensioactivo.

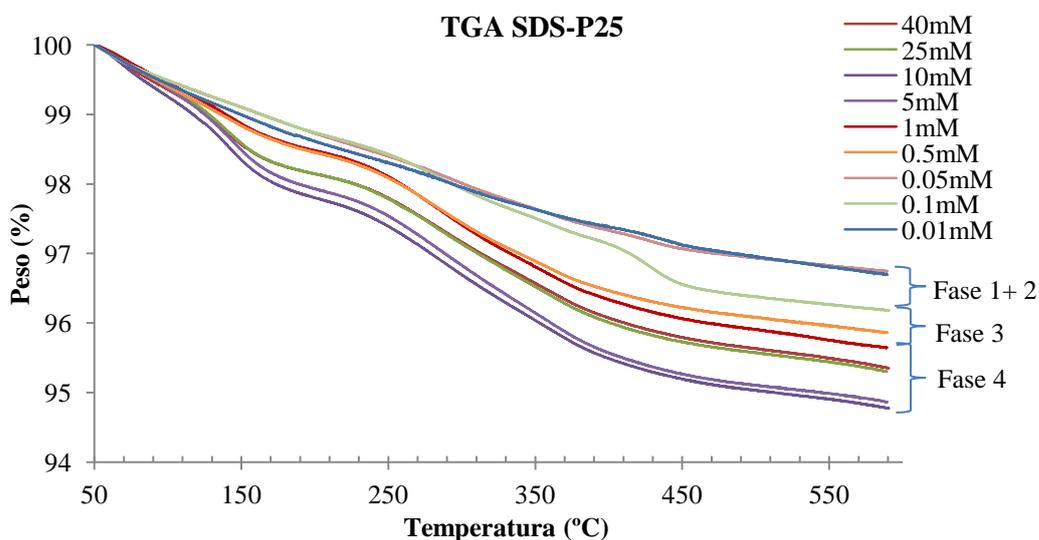


Figura 59.- Representación de los valores de TGA obtenidos para muestras de TiO₂-P25 tratadas con diferentes concentraciones de SDS. La monocapa se alcanza al llegar a la zona 3 y la bicapa al alcanzar la zona 4.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

En la DTA (Figura 65), se ven dos zonas diferenciadas, una anterior al punto de evaporación del SDS (210°C), que puede ser debida a la presencia de agua atrapada en la estructura precipitada sobre el P25 de SDS (ya que sobre todo se observa a concentraciones de tensioactivo altas), y otra zona, marcada por dos picos (285°C y 361°C). Esta segunda zona puede estar marcando la MO adsorbida sobre la superficie de TiO₂-P25.

La segunda zona parece permanecer constante a partir de 1mM, esto puede ser debido a que ya ha alcanzado la concentración de bicapa. Si se compara este dato con los obtenidos mediante potencial Z (Figura 48), se observa que la concentración de bicapa coincide (~1mM).

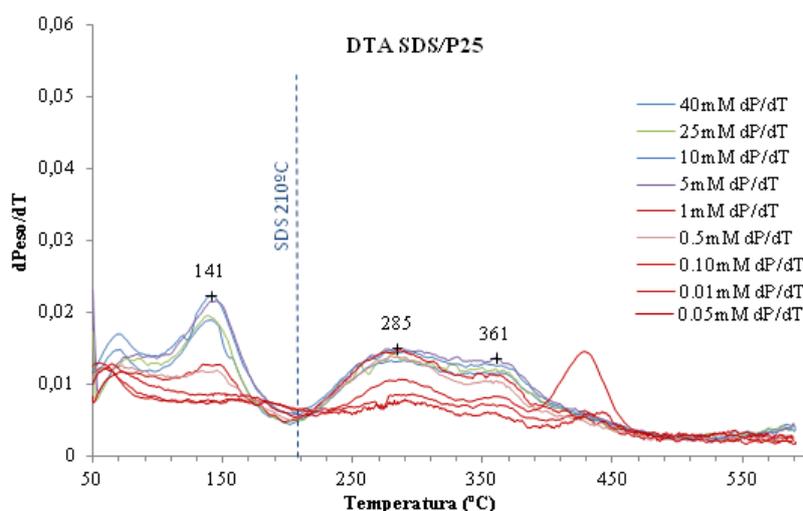


Figura 60.- Representación de los valores de DTA obtenidos para muestras de TiO₂-P25 tratadas con diferentes concentraciones de SDS.

Si se analiza el porcentaje de MO entre los rangos de esta segundo zona (T>210°C) a partir de 1mM, se observa que es prácticamente constante.

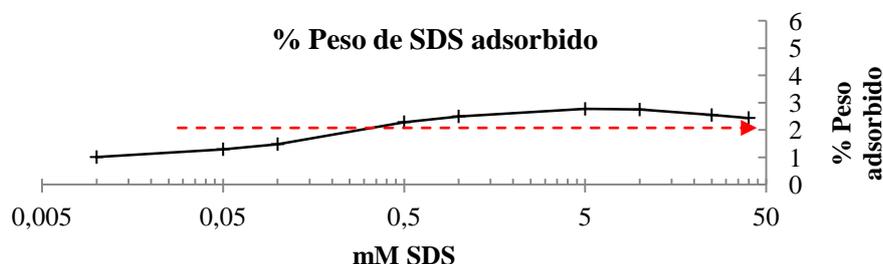


Figura 61.- Representación del porcentaje de SDS adsorbido en el TiO₂-P25.

Se observa que a partir de la concentración de bicapa (~1mM), la concentración remanente en las partículas permanece constante, y por tanto está saturada.

2.1.3.2.2.- CTAB/TiO₂-P25

Si se analizan los diversos gráficos de TGA obtenidos se observa un incremento de la concentración de la pérdida de masa en las muestras. A medida que se incrementa la concentración de tensioactivo con el que se trata el TiO₂-P25, la pérdida de masa es mayor.

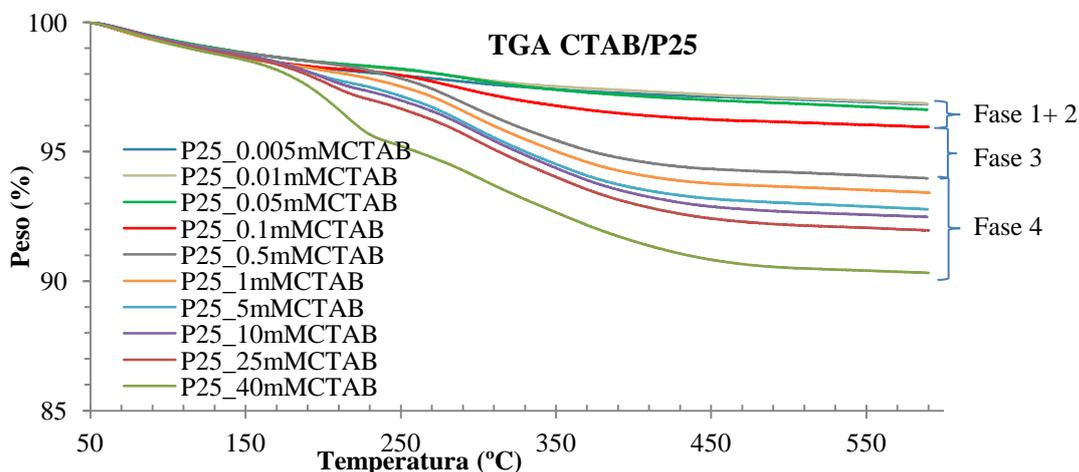


Figura 62.- Representación de los valores de TGA obtenidos para muestras de TiO₂-P25 tratadas con diferentes concentraciones de CTAB. La monocapa se genera al inicio de la fase 3 y la bicapa al inicio de la fase 4.

Si por otra parte se analizan las gráficas de DTA (Figura 63), se observa que existen tres temperaturas de interés. La primera aparece a 212°C, antes que la temperatura de evaporación del CTAB. Se observa un incremento de este pico a partir de 1mM, la concentración a partir de la cual se observa la formación de la bicapa (Figura 54). Este pico puede ser debido a agua retenida dentro de la estructura precipitada sobre la partícula.

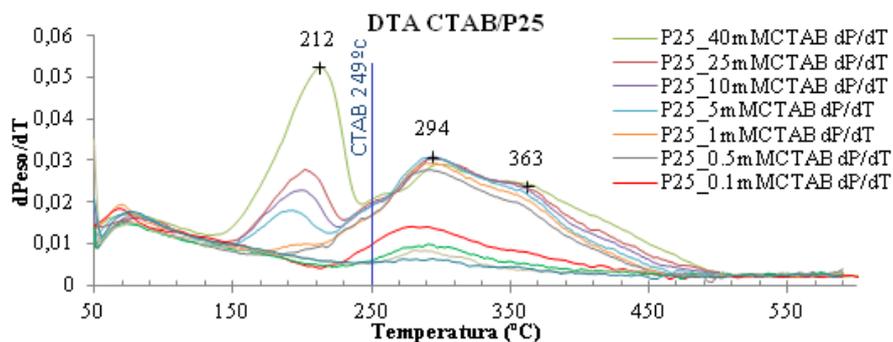


Figura 63.- Representación de los valores de DTA obtenidos para muestras de TiO₂-P25 tratadas con diferentes concentraciones de CTAB.

Seguidamente aparecen dos temperaturas marcadas 294°C y 363°C. El rango de temperatura que hay entre dos picos podría tratarse del rango donde se desprende la bicapa de CTAB adsorbido

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

sobre la superficie. El área del gráfico bajo estos rangos muestra el incremento que se muestra en la Figura 64.

Si se analiza la cantidad de CTAB adsorbido, este va incrementándose hasta alcanzar la concentración de bicapa, donde permanece constante.

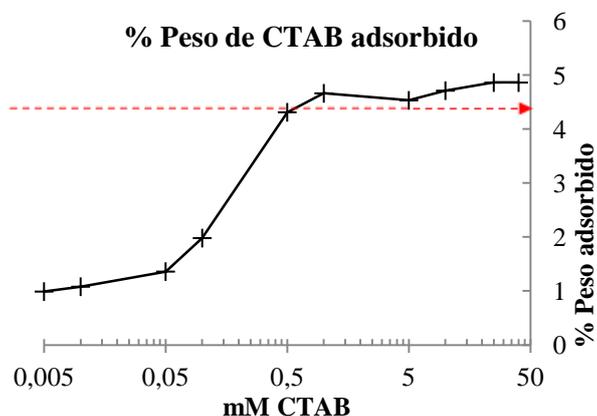


Figura 64.- Representación del porcentaje de peso adsorbido en el TiO_2 -P25.

Se observa que a partir de la concentración de bicapa (0,5mM), la concentración remanente en las partículas permanece constante, y por tanto, al igual que se observó anteriormente con el SDS, está saturada.

2.1.3.2.3.- DTAB/ TiO_2 -P25

En el caso del DTAB el incremento de masa no es proporcional al incremento de concentración, tal y como se puede observar en la Figura 65 y en la Figura 66. Esto puede ser debido al error experimental, ya que todas las gráficas se encuentran muy próximas.

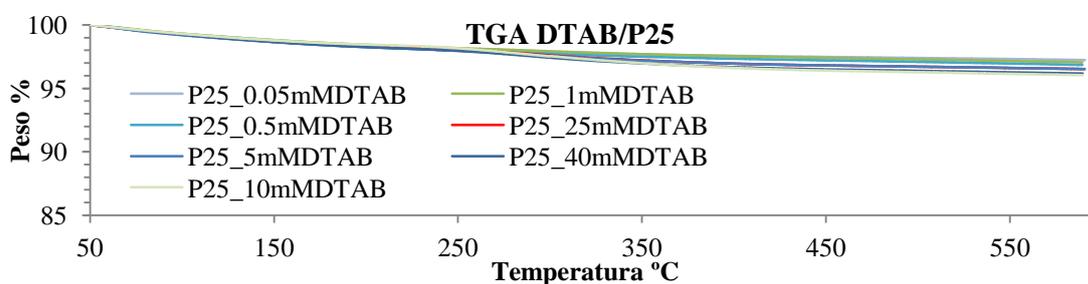


Figura 65.- Representación de los valores de TGA obtenidos para muestras de TiO_2 -P25 tratadas con diferentes concentraciones de DTAB.

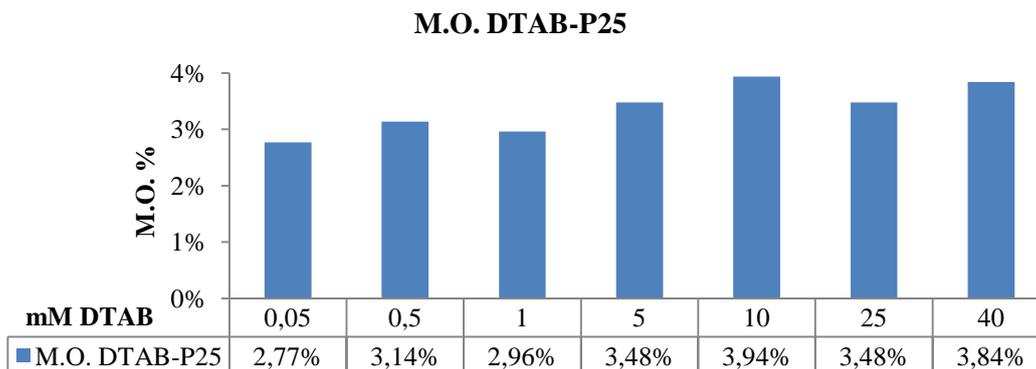


Figura 66.- Representación de los valores de TGA obtenidos para muestras de TiO_2 -P25 tratadas con diferentes concentraciones de DTAB.

Si se observa el DTA, del mismo análisis se observa un pico posterior a la temperatura de evaporación del DTAB. Este pico está marcado igualmente por dos picos que coronan un rango de temperaturas entre aproximadamente la temperatura de evaporación del DTAB y los 450°C.

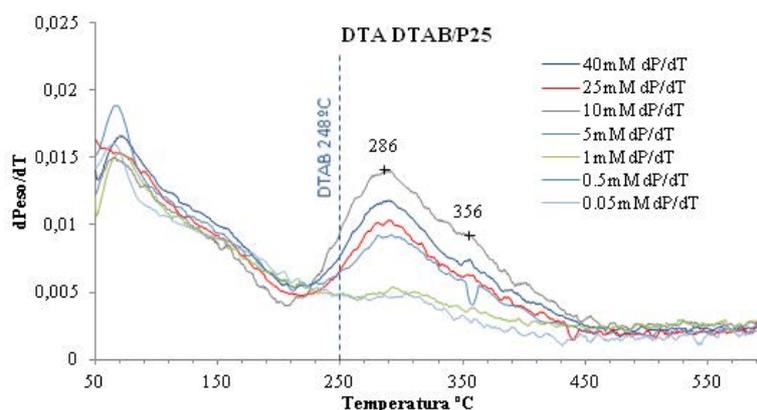


Figura 67.- Representación de los valores de DTA obtenidos para muestras de TiO_2 -P25 tratadas con diferentes concentraciones de DTAB.

Si se analiza la cantidad de MO presente de cada una de las concentraciones entre las temperaturas iniciales y finales del rango se observa que se alcanza una saturación de tensioactivo sobre 5mM.

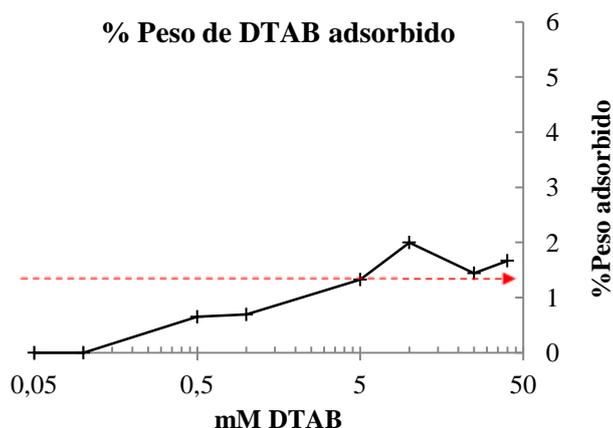


Figura 68.- Representación del porcentaje de DTAB adsorbido en el TiO_2 -P25.

A partir de 5mM de DTAB en solución, que coincide con la concentración de formación de bicapa (Figura 58), la concentración adsorbida sobre el TiO_2 -P25 permanece constante (Figura 68).

2.1.3.2.4.- C12EO10/ TiO_2 -P25

En cuanto al tensioactivo no iónico C12EO10, se observa un incremento de MO adsorbida en las partículas de TiO_2 -P25 a medida que se ha incrementado la concentración del medio donde se han tratado las partículas.

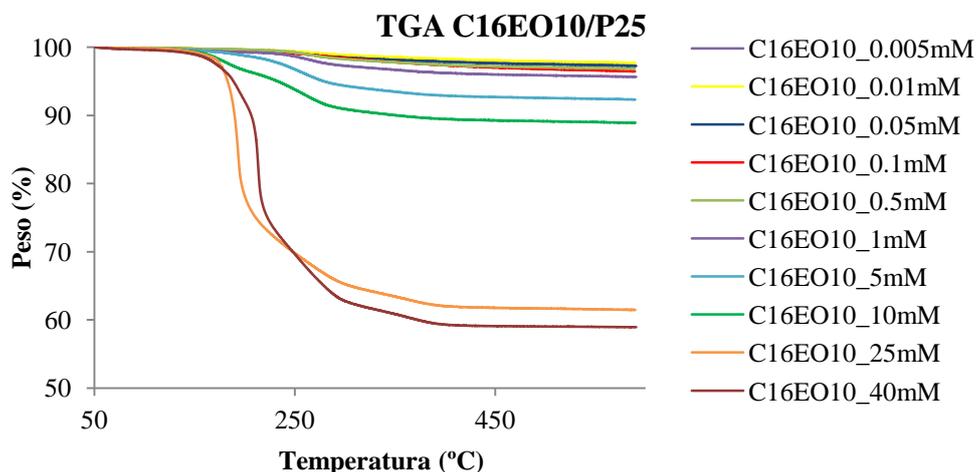


Figura 69.- Representación de los valores de TGA obtenidos para muestras de TiO_2 -P25 tratadas con diferentes concentraciones de C12EO10.

Si se estudia la DTA, se observa que a concentraciones más altas (25 y 40mM en Figura 70) existe una precipitación clara del tensioactivo sobre las partículas, ya que el pico se aproxima a la temperatura de evaporación del tensioactivo puro (211°C).

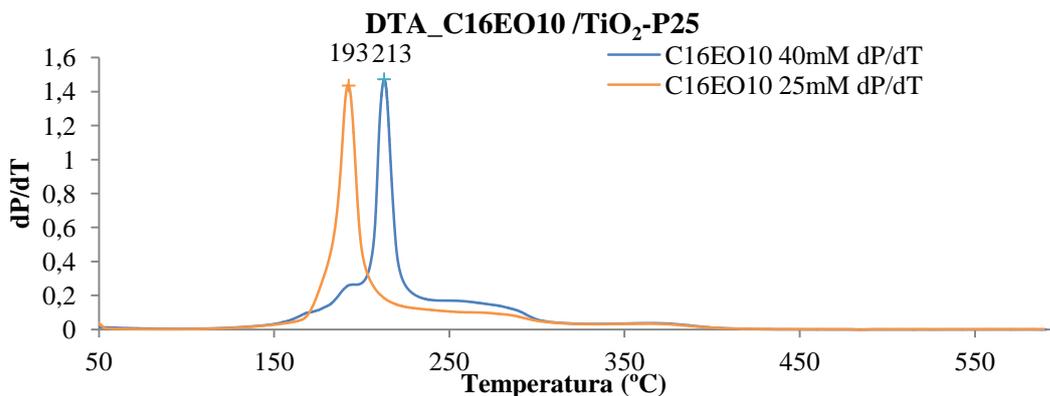


Figura 70.- Representación de los valores de DTA obtenidos para muestras de TiO₂-P25 tratadas con las concentraciones de C12EO10 de 25 y 40 mM.

Por otra parte, a concentraciones más bajas, donde la precipitación de tensioactivo no es tan marcada, se observa un pico que engloba un rango de temperaturas posterior a la temperatura de evaporación del C12EO10, al igual que con los tensioactivos anteriores,

Si se estudia la concentración de tensioactivo adsorbido a ese rango de temperaturas se observa también una evolución de la cantidad de tensioactivo adsorbido.

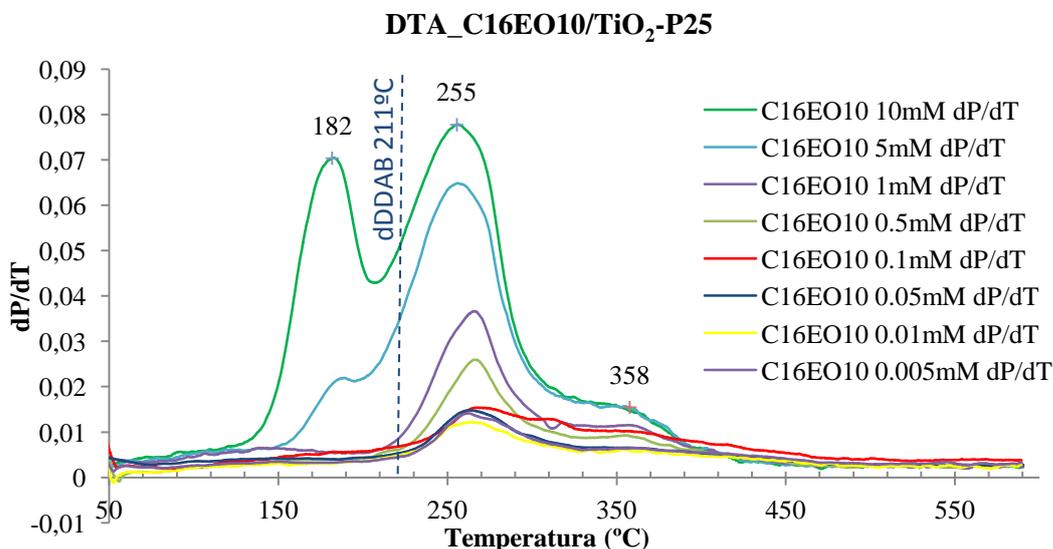


Figura 71.- Representación de los valores de DTA obtenidos para muestras de TiO₂-P25 tratadas con las concentraciones de C12EO10 iguales o inferiores a 10mM.

Como era de esperar, no se llega a estabilizar la concentración de tensioactivo adsorbido a concentraciones altas, ya que, según se había visto en el gráfico de potencial Z, a 40mM todavía no se había llegado a formar la monocapa (Figura 58).

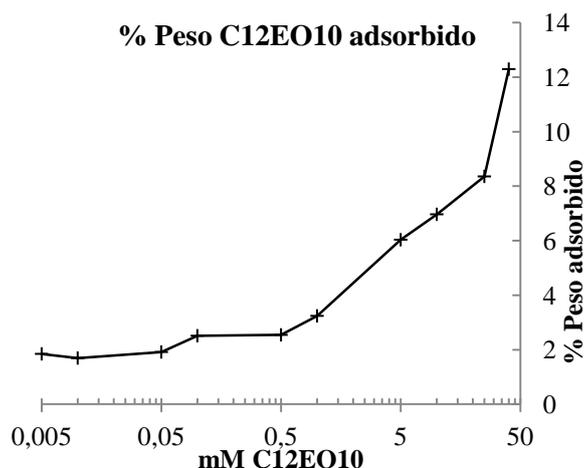


Figura 72.- Representación del porcentaje de C12EO10 adsorbido en el TiO₂-P25.

En el caso del no iónico, no se alcanza la concentración de saturación (Figura 72). Este resultado es lógico, puesto que también se había observado por potencial Z que no se había alcanzado ni tan solo la concentración de formación de monocapa (Figura 58).

2.1.3.2.5.- Comparación con dDDAB /TiO₂-P25

Se ha comparado, para una misma concentración de tensioactivo (1mM) y TiO₂-P25, los tensioactivos anteriores junto con dDDAB (Figura 73).

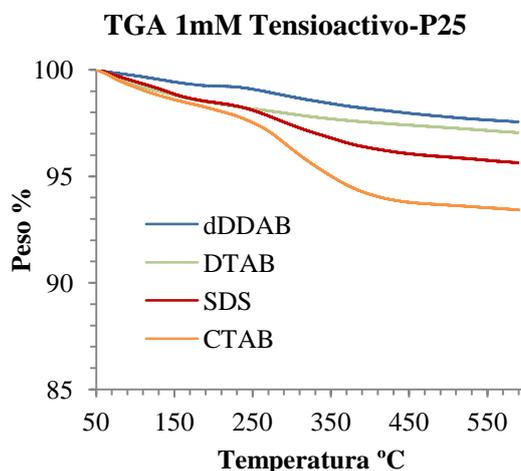


Figura 73.- Representación del porcentaje de tensioactivo adsorbido en 2000ppm de TiO₂-P25 cuando ha estado puesto en contacto con una concentración de 1mM durante 24h.

Como se puede observar, la cantidad de tensioactivo adsorbido (en peso) es mucho menor para el tensioactivo de doble cadena que para el resto. El tensioactivo más adsorbido a la concentración de trabajo sobre las partículas ha sido el CTAB.

2.1.3.2.6.- Conclusiones

Se ha observado que la concentración máxima adsorbida sobre las partículas de TiO₂-P25 corresponde con la concentración de CMC en solución.

La temperatura de descomposición de la bicapa no corresponde con una temperatura en concreto, si no con un rango de temperaturas.

En los casos en los que la solubilidad del tensioactivo es menor se observa precipitación del tensioactivo sobre la superficie.

2.1.4.- Conclusiones Generales

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización de los distintos tensioactivos, se concluyen los siguientes aspectos:

Influencia de la cadena alquílica

A igual cabeza polar, la longitud de la cadena alquílica afecta la concentración de formación de monocapa y consecuentemente de bicapa. Tensioactivos de cadenas más largas necesitan una menor concentración de tensioactivo para formar la monocapa y la bicapa.

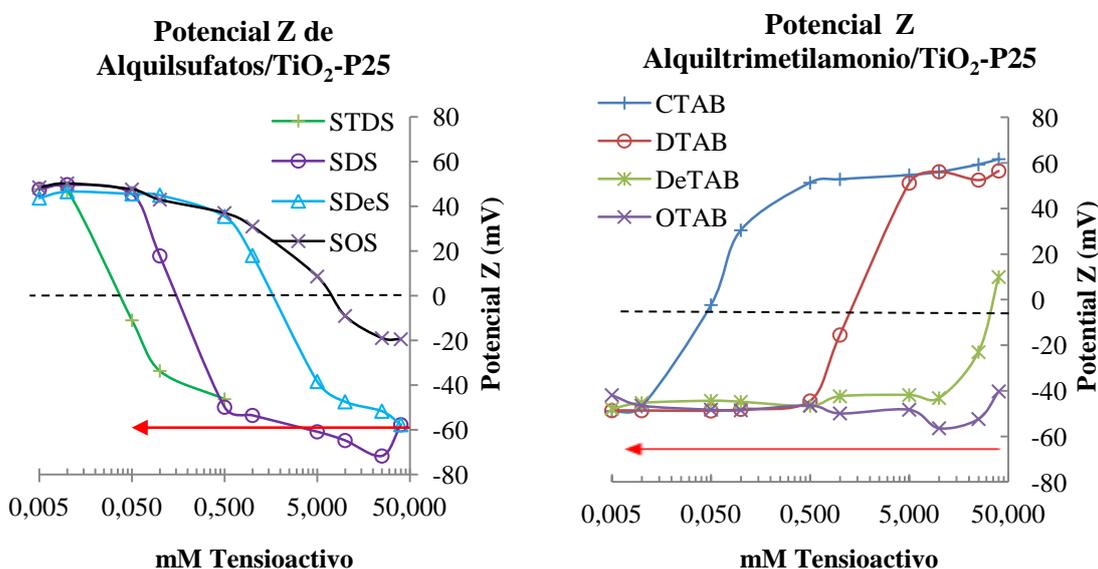


Figura 74.- Ambos gráficos de potencial Z muestran que los tensioactivos con una longitud de cadena alquílica mayor alcanzan la monocapa (potencial Z=0) y bicapa a una concentración menor. Esto es debido a que los tensioactivos de cadena más larga son adsorbidos en la superficie más rápidamente.

Cuando se mezclan tensioactivos de igual cabeza polar pero diferente longitud de cadena alquílica, la proporción de tensioactivo disuelto no coincide con la fracción molar de tensioactivo adsorbido en la partícula, teniendo más tendencia a adsorberse los tensioactivos de

cadena alquílicas más largas (Figura 50 y Figura 56). Este fenómeno ha sido descrito por B. Ray *et al.* [197] comparando los resultados obtenidos de las mezclas de SDS y LBS.

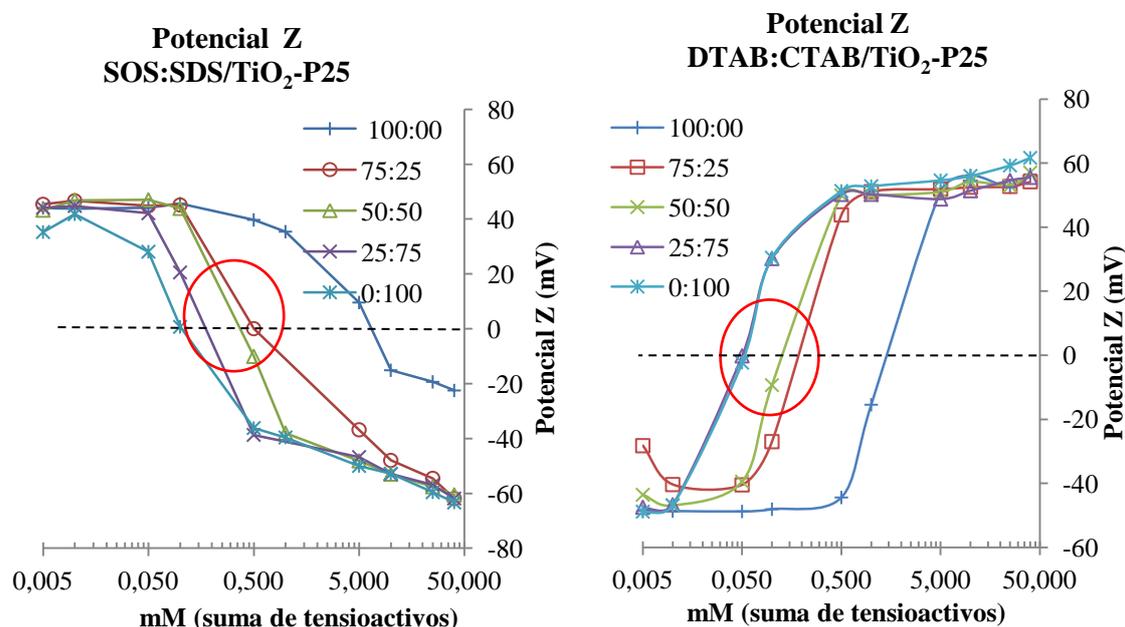


Figura 75.- Ambos gráficos de potencial Z muestran que las mezclas binarias de tensioactivos de igual cabeza polar y diferente longitud de cadena alifática alcanzan el valores de potencial Z de 0mV a concentraciones más próximas a las que alcanzaría el tensioactivo de mayor longitud de cadena alifática. Esto es debido a que los tensioactivos de cadena más larga se adsorben selectivamente antes que los de cadena más corta.

Influencia de la cabeza polar

La cabeza polar puede ayudar a compactar mejor los tensioactivos que se adsorben sobre la superficie del TiO₂-P25. Aquellos tensioactivos que contienen anillos aromáticos (como es el caso del BDDAB, LBS y DDPEAB) u otros tipos de funcionalizaciones que puedan favorecer enlaces tipo *pi-stacking* o mediante puentes de hidrógeno o atracción por cargas, necesitan menos concentración en el medio para alcanzar la formación de la monocapa/bicapa. En cambio, aquellos tensioactivos que contienen ramificaciones que podrían dar lugar a problemas por impedimentos estéricos (DEDAB), necesitan concentraciones más altas (Figura 49 y Figura 55).

Al mezclar el tensioactivo aniónico y el catiónico con un no iónico de igual cadena alquílica, se observa una disminución de la concentración necesaria para formar la monocapa y la bicapa (Figura 51 y Figura 58). Este efecto sinérgico también ha sido descrito en bibliografía. K. Esumi *et al.* [198] demostraron que la cantidad de tensioactivo adsorbido era mayor comparando mezclas de SDS con hexaetiletileno dodecil éter en alúmina. Zhang *et al.* [193] también

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

comprobaron dicho efecto con varias mezclas de tensioactivo, tanto con aniónico-no iónico como con catiónico-no iónico.

Se observa a través del TGA que la concentración adsorbida sobre la superficie del TiO₂-P25 para formar la bicapa se incrementa hasta que esta se ha formado, para luego permanecer constante. Esto indica una saturación del tensioactivo sobre la superficie (Figura 61, Figura 64, Figura 68).

A través de AFM se puede observar que la parte que envuelve las partículas es de textura más blanda (Figura 41 y Figura 43). Esto puede ser debido a la existencia de la doble capa de tensioactivo, pero también podría ser debido a la presencia de humedad.

2.2.- Estructura y estabilidad de las bicapas adsorbidas sobre TiO₂-P25

Se ha estudiado el efecto de la estabilidad de estas bicapas mediante cambios de pH y el efecto que puede tener el diluir las partículas tratadas en medios con agua miliQ.

2.2.1.- Efectos por cambios de pH

2.2.1.1.- Introducción

Se han estudiado diversos tensioactivos a diferentes concentraciones junto con 2000ppm de P25 a pH 3 y 10, y se han estudiado mediante potencial Z sus cambios en superficie.

Este test se ha probado con SDS y con CTAB.

En el caso del tensioactivo aniónico, se ha elegido el SDS porque se necesita un tensioactivo de longitud de cadena $\geq C_{12}$ y que a su vez no de problemas de solubilidad. El STDS ($8,28 \cdot 10^{-3} \text{mM}^5$) tiene una solubilidad muy inferior al SDS (347mM^6). Por otra parte, respecto al resto de tensioactivos de C_{12} estudiados, se diferencia con ellos por ser una *comodity* (su precio es bajo) y tener una biodegradabilidad mejor ya que no tiene grupos aromáticos.

Para el caso del tensioactivo catiónico, se ha utilizado el CTAB ya que es el tensioactivo de mayor longitud de cadena alifática con el que se ha trabajado y a su vez tiene una solubilidad aceptable (274mM^7).

⁵ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23665770#section=Solubility> (04/05/17)

⁶ https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium_dodecyl_sulfate#section=Solubility (04/05/17)

⁷ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5974#section=Solubility> (04/05/17)

2.2.1.2.- Resultados

2.2.1.2.1.- Tensioactivos iónicos

Para el caso del SDS, al tratarse de un tensioactivo aniónico, se han dispuesto de las diez concentraciones distintas del mismo (desde 0,005 mM a 40 mM) con 2000 ppm de P25 a pH 3 y 10mM de NaCl de fuerza iónica. Se ha medido el potencial Z tres veces por cada muestra: Inicialmente a pH 3, a pH a 10 y finalmente otra vez a pH 3.

Inicialmente se ha trabajado a pH 3, por tanto el TiO₂-P25 está cargada positivamente con valores ~40mV (Figura 76). A medida que se incrementa la concentración de SDS en el medio, este va adsorbiéndose a la partícula, invirtiendo su polaridad hasta valores negativos.

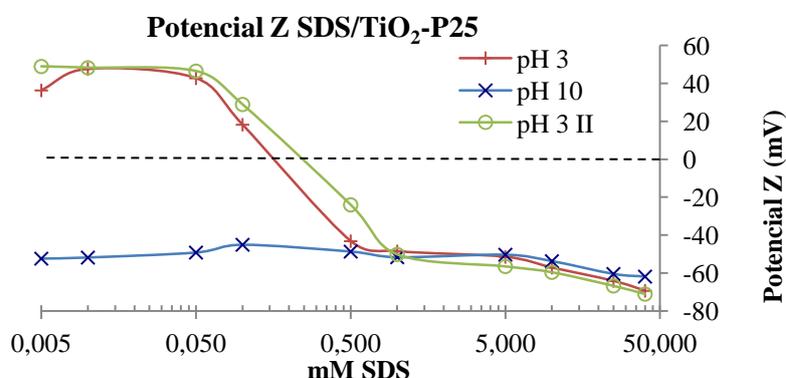


Figura 76.- Representación de los valores de potencial Z de diferentes concentraciones de SDS con 2000ppm de P25 de pH 3 a pH 10 y finalmente a pH 3.

Al virar el pH de todas las soluciones a 10, las partículas de TiO₂-P25 deben pasar a tener carga negativa, que es lo que se observa en la Figura 76 para concentraciones inferiores a 0,5mM donde no estaba formada la bicapa.

A partir de la concentración donde la bicapa ya estaba formada (>1,5mM SDS) pueden pasar dos escenarios: Que la doble capa sea estable y que los valores de potencial Z correspondan a los valores de la bicapa de SDS (Figura 77), o que por lo contrario, la polaridad de la superficie haya virado y se haya desadsorbido todo el tensioactivo que había previamente.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

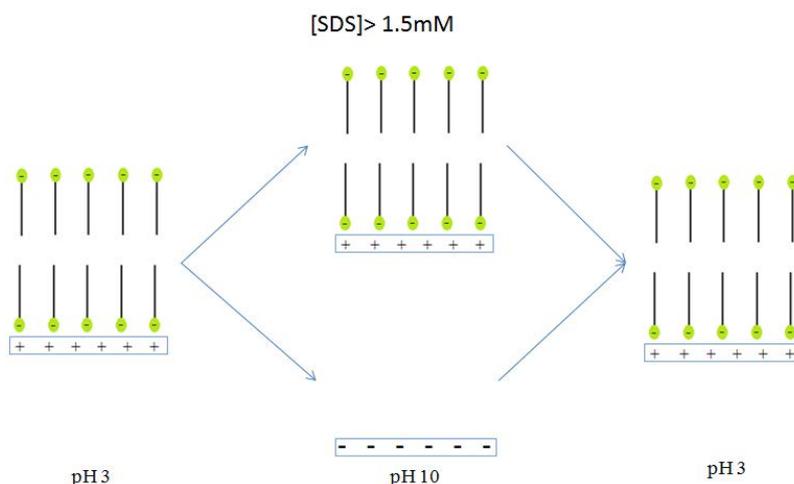


Figura 77.- Representación esquemática del test realizado a concentraciones altas de SDS con SDS/TiO₂-P25.

Cuando se vuelve a virar el pH a 3, las partículas recuperan sus valores de potencial Z iniciales, volviendo a obtener la estructura sugerida inicialmente (Figura 77).

Al repetir el proceso pero invirtiendo la serie de pH (pH 10/ pH 3/ pH 10) se observa lo que aparece en la Figura 78. Al comenzar a pH 10 las partículas están cargadas negativamente y por tanto no interaccionan con el SDS presente en solución. A lo largo de todas las concentraciones tienen un valor de potencial Z similar. Al virar el pH a 3, las partículas pasan a tener carga positiva. Se observa que para concentraciones superiores a 0,5mM de SDS se ha generado la bicapa sobre la partícula, manteniendo el valor de potencial Z en valores negativos. Finalmente, al volver a virar a pH 10 se observa que vuelven a los mismos valores de potencial Z que los valores iniciales.

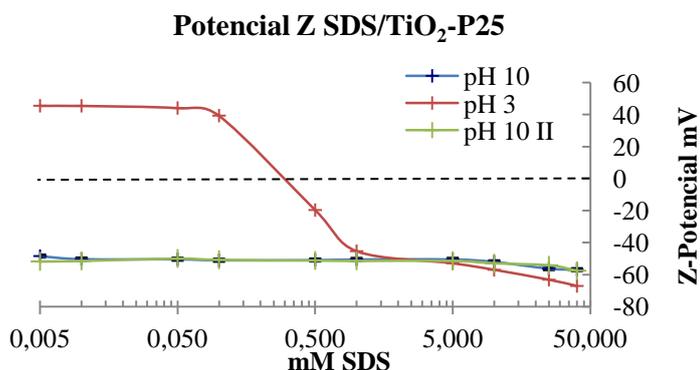


Figura 78.- Representación de los valores de potencial Z de diferentes concentraciones de SDS con 2000ppm de P25 de pH 10 a pH 3 y finalmente a pH 10.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Según los gráficos de potencial Z de la Figura 76 y la Figura 78, a concentraciones inferiores a 0,5mM de SDS no se observan variaciones de potencial Z respecto a los valores iniciales que sugieran una adsorción resistente al cambio de pH del SDS. Parece que tras el cambio de pH el SDS se desprende de las partículas de TiO₂-P25 para luego volverse a adsorber o viceversa. Sin embargo, para concentraciones altas de SDS, podríamos contemplar dos posibles escenarios en el último cambio de pH (Figura 79). Al mantener el valor negativo de potencial Z, podría estar perdiendo el tensioactivo de la superficie y observarse la carga del TiO₂-P25, o por el contrario, podría mantenerse el SDS adsorbido.

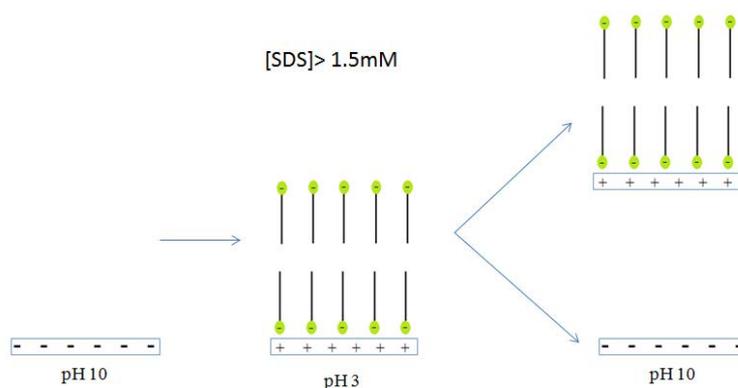


Figura 79.- Representación esquemática del test realizado a concentraciones altas de SDS con SDS/TiO₂-P25.

Para el caso con el CTAB se observa un mismo patrón que con el SDS pero con polaridades invertidas, ya que se trabaja con pH opuestos y con tensioactivos catiónicos en vez de con tensioactivos aniónicos.

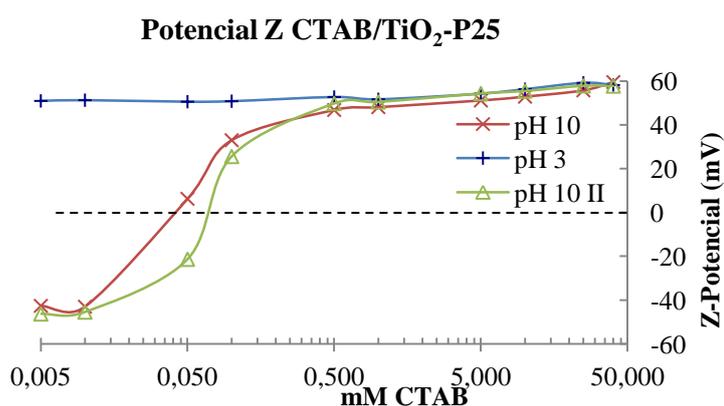


Figura 80.- Representación de los valores de potencial Z de diferentes concentraciones de CTAB con 2000ppm de P25 a pH 10, pH 3 y pH 10.

Al trabajar inicialmente a pH 10, las partículas están cargadas negativamente. Se observa un viraje de la polaridad a medida que se va incrementando la concentración del CTAB en

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

solución, puesto que se forma la bicapa (Figura 80). Al cambiar a pH 3 se observa que todas las partículas de todas las concentraciones viran a una polaridad positiva (Figura 81), volviendo a sus valores iniciales al volver a cambiar el pH a 10.

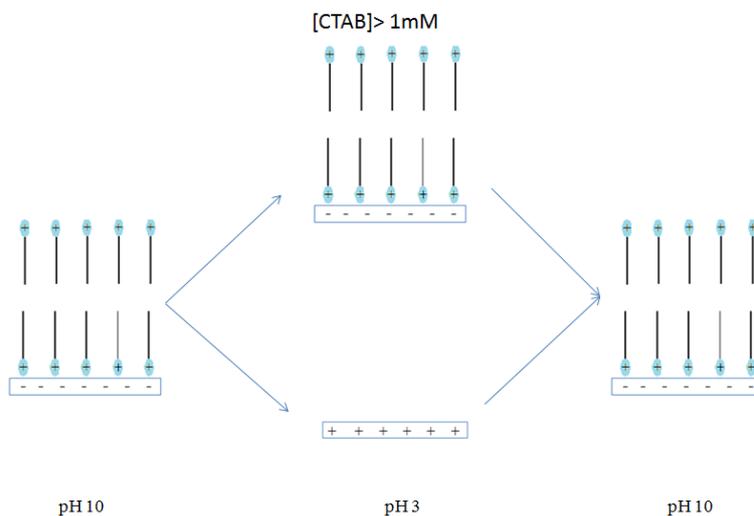


Figura 81.- Representación esquemática del test realizado a concentraciones altas de CTAB con CTAB/TiO₂-P25.

Al repetir el ensayo invirtiendo el orden de los pH con CTAB, se observa un movimiento análogo invertido. Es decir, al trabajar a pH 3 inicialmente, las partículas están cargadas positivamente, y por tanto no interaccionan con el CTAB (Figura 82 y Figura 83) . Al cambiar a pH 10 estas se vuelven negativas, pudiendo adsorber el CTAB, formando así las bicapas. Al volver a cambiar el pH a 3, las NP vuelven a sus valores de polaridad originales.

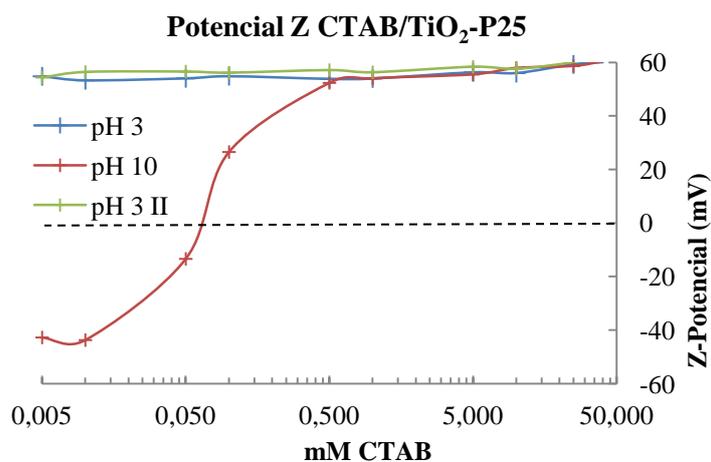


Figura 82.- Representación de los valores de potencial Z de diferentes concentraciones de CTAB con 2000ppm de P25 a pH 3, pH 10 y pH 3

Figura 83.- Representación esquemática del test realizado a concentraciones altas de CTAB con CTAB/TiO₂-P25.

A concentraciones altas de CTAB en el último caso, al volver a pH 3, pueden darse dos opciones. O bien que el tensioactivo se desprenda y que lo que se observa sea la polaridad de la superficie del TiO₂-P25, o bien que la bicapa de CTAB sea estable y esta no se desprenda al cambiar el pH.

2.2.1.2.2.- Binomios de tensioactivos iónicos de carga opuesta

Se repite el mismo estudio pero mezclando tensioactivos aniónicos y catiónicos, para observar si es posible formar una bicapa de tensioactivo mixta entre tensioactivos aniónicos y catiónicos.

En el primer caso (Figura 84) se tratan 2000 ppm de partículas con 1mM de CTAB. Seguidamente se añaden diferentes concentraciones de SDS a la mezcla y se observa su comportamiento en el potencial Z a diversas series de pH (Figura 163).

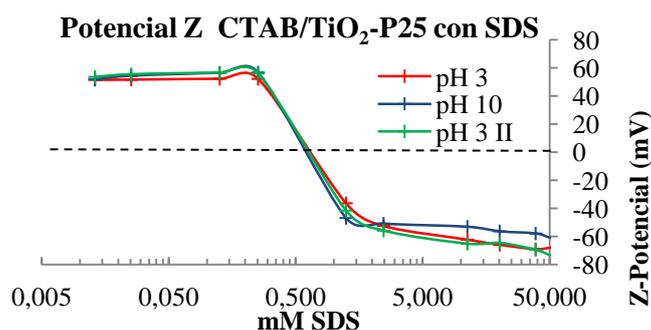


Figura 84.- Representación de los valores de potencial Z de diferentes concentraciones de SDS con 2000ppm de P25 y 1mM de CTAB a pH 3, pH 10 y pH 3.

Se observa que a pH 3, las partículas están cargadas positivamente, por tanto el CTAB (1mM) no se adsorberá. A medida que se va añadiendo más concentración de SDS, este va precipitando el CTAB en solución hasta donde no queda nada (a concentraciones superiores a 1mM de SDS). A partir de aquí se empieza a generar la doble capa de SDS en la superficie del TiO₂-P25, ya que el SDS está cargado negativamente. Finalmente se genera una bicapa de carga negativa que da lugar a valores de potencial Z negativos (Figura 84).

Cuando se vira el pH a 10, la polaridad del TiO₂-P25 pasa a ser negativa. Puesto que a concentraciones inferiores de 1mM de SDS existe todavía CTAB en solución superior a 0,5mM (valor para alcanzar la bicapa), este se adsorbe sobre la superficie, dejando el potencial Z en valores positivos.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Se observa una disminución de la carga negativa a concentraciones superiores a 1mM de SDS al haber virado el pH a 10 (Figura 86). Esto puede ser debido a una variación en el empaquetamiento del tensioactivo debido al pH o a que el tensioactivo haya sido desadsorbido de la superficie.

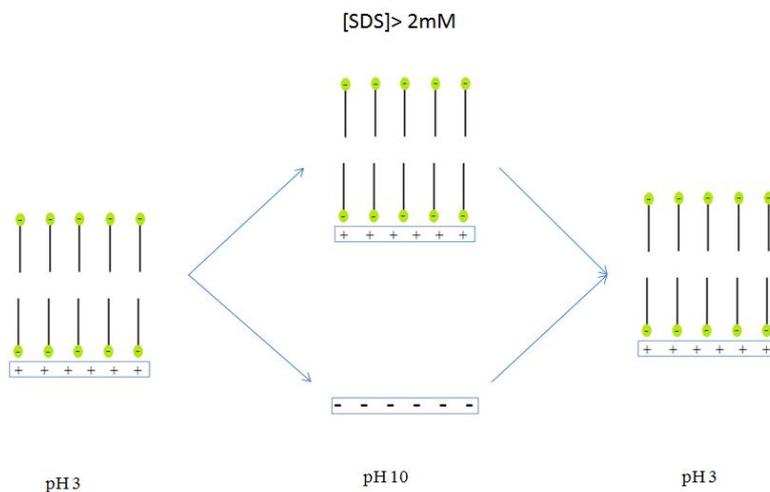


Figura 85.- Esquema del test realizado a concentraciones altas de SDS

Al volver a virar el pH a 3, la superficie del TiO₂-P25 vuelve a ser positiva, pero en esta ocasión parte del CTAB y del SDS que había inicialmente a concentraciones inferiores a 1mM de SDS está precipitado. Se observa que la carga del potencial Z a concentraciones inferiores a 1mM de SDS es ligeramente más positiva que la encontrada inicialmente a pH 3, y a su vez tiene iguales valores que los que tenía a pH 10. Por otra parte a concentraciones superiores a 1mM los valores de potencial Z vuelven a ser los mismos que los conseguidos inicialmente a pH 3.

Si se invierte el orden de los pH en el ensayo (Figura 86) se observa que inicialmente, las partículas están con carga negativa (pH 10). Y por tanto, todo el CTAB presente se adsorbe.

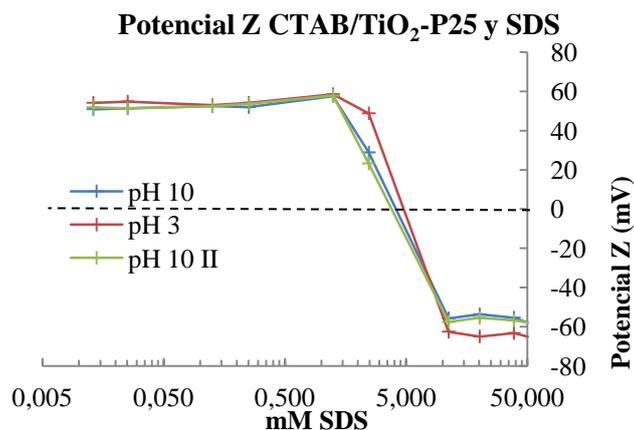


Figura 86.- Representación de los valores de potencial Z de diferentes concentraciones de SDS con 2000ppm de P25 y 1mM de CTAB a pH 10, pH 3 y pH 10

A medida que se va incrementando la concentración de SDS la polaridad del potencial Z se invierte, esto es debido a que el SDS precipita el CTAB adsorbido (Figura 87). La concentración necesaria para alcanzar la carga neutra en esta ocasión es superior a la que necesitaría si la partícula fuera positiva sin presencia de CTAB, y también superior a la necesaria para precipitar el CTAB presente en la concentración de monocapa (0,5mM).

Al hacer virar el pH a 3, la carga de las partículas vira a positivo. Como hay un exceso de SDS por encima de 10mM, las partículas adsorben el SDS (Figura 87) y se observa un incremento negativo del potencial Z. A concentraciones <5mM prácticamente no se observan cambios respecto a los valores encontrados a pH 10.

Al volver a variar el pH a 10 se vuelve a observar que el valor del potencial Z vuelve a alcanzar los valores iniciales para concentraciones superiores a 5mM de SDS). Para concentraciones inferiores tampoco se observan cambios. En este caso, las podríamos tener dos opciones, por una parte que la bicapa de SDS fuera estable y por la otra, que al virar el pH, el SDS hubiera vuelto a estar en solución (Figura 87). Por consiguiente, no se forman bicapas mixtas de tensioactivos de cargas opuestas, sino que los tensioactivos al encontrarse, precipitan.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

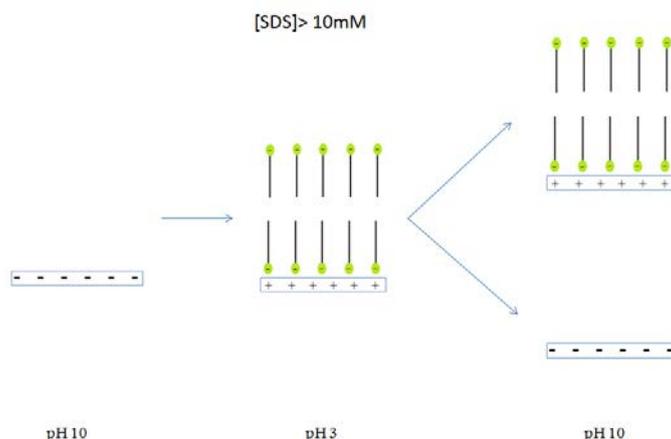


Figura 87.- Esquema del test realizado a concentraciones altas de SDS.

También se ha estudiado el mismo caso, pero invirtiendo los tensioactivos, es decir, tratando las partículas primero con 2mM de SDS (la concentración de formación de doble capa de SDS con 2000ppm de TiO₂-P25) y luego añadiendo diferentes concentraciones de CTAB (Figura 88). En este caso, cuando se trabaja inicialmente a pH 3, las NP de TiO₂-P25 están cargadas positivamente (Figura 88), y por tanto el SDS está adsorbido sobre la superficie. A medida que se incrementa la concentración de CTAB se invierte la polaridad de potencial Z de las partículas pasando a valores de potencial Z positivos. Esto sucede debido a la precipitación del SDS con el CTAB de la solución.

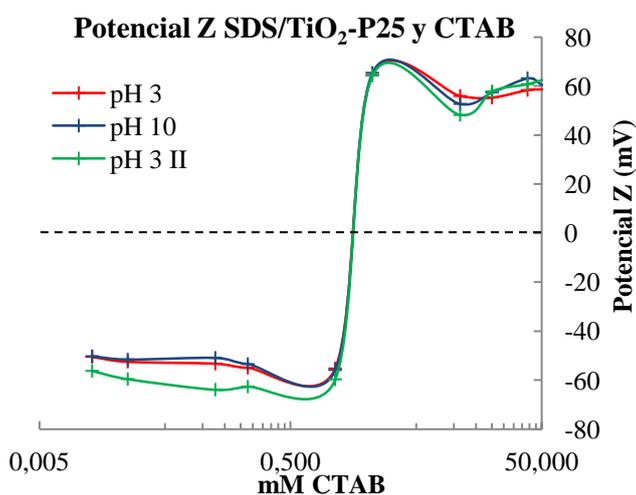


Figura 88.- Representación de los valores de potencial Z de diferentes concentraciones de 2000ppm de P25, 2mM de SDS y diversas concentraciones de CTAB a pH 3, pH 10 y pH 3.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Cuando se vir a pH 10, las partículas pasan a tener carga negativa. A concentraciones inferiores a 2mM de CTAB, existe SDS en solución, pero no CTAB, por tanto el tensioactivo libre no interactuará con la superficie del $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Existe la posibilidad que la bicapa generada a pH 3 tenga cierta resistencia al cambio de pH y que todavía permanezca adsorbida. A concentraciones superiores de CTAB este se adsorbe sobre las partículas dando valores positivos de potencial Z.

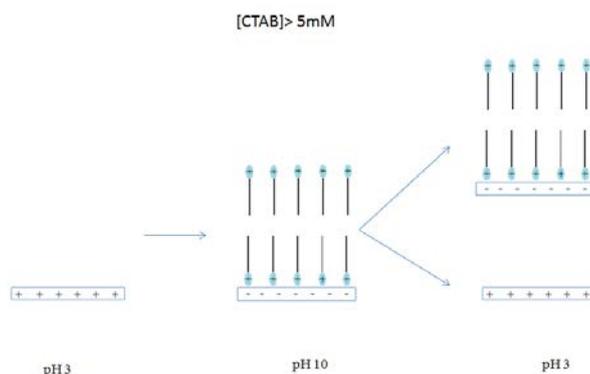


Figura 89.- Esquema del test realizado a concentraciones altas de CTAB.

Al volver a virar a pH 3 las NP vuelven a tener carga positiva. Se observa que a concentraciones superiores a 2mM, el potencial Z no varía. Esto puede ser debido a lo expresado en la Figura 89, o bien que la bicapa sea estable, o que se esté observando la carga de la superficie del $\text{TiO}_2\text{-P25}$. A concentraciones inferiores, los valores de potencial Z ahora son más negativos

Empezando otra vez el ensayo pero a pH 10 (Figura 90), las partículas estarían con carga negativa, no pudiendo interactuar con el SDS y por tanto permitiendo que este precipite a medida que se va incrementando la concentración de CTAB. Se observa un incremento de la concentración necesaria de CTAB para alcanzar la carga neutra de potencial Z.

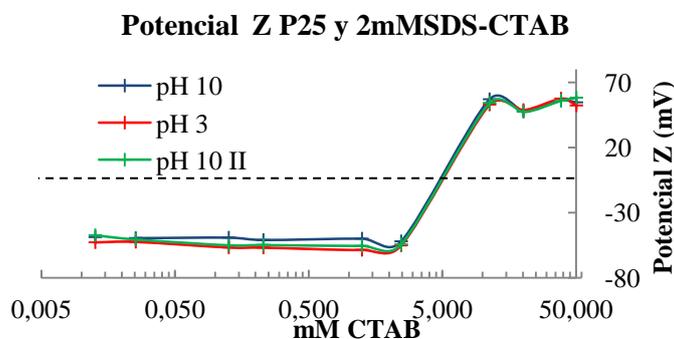


Figura 90.- Representación de los valores de potencial Z de diferentes concentraciones de 2000ppm de P25, 2mM de SDS y diversas concentraciones de CTAB a pH 10, pH 3 y pH 10

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Al virar a pH 3, las partículas tienen a carga positiva y por tanto pueden reaccionar con el SDS que no ha precipitado con el CTAB, adsorbiéndolo y manteniendo la carga negativa. A concentraciones altas de CTAB no se observan cambios, y esto podría ser o porque el CTAB no se ha desprendido, o porque sí se ha desprendido y la carga de las partículas es la misma (Figura 91).

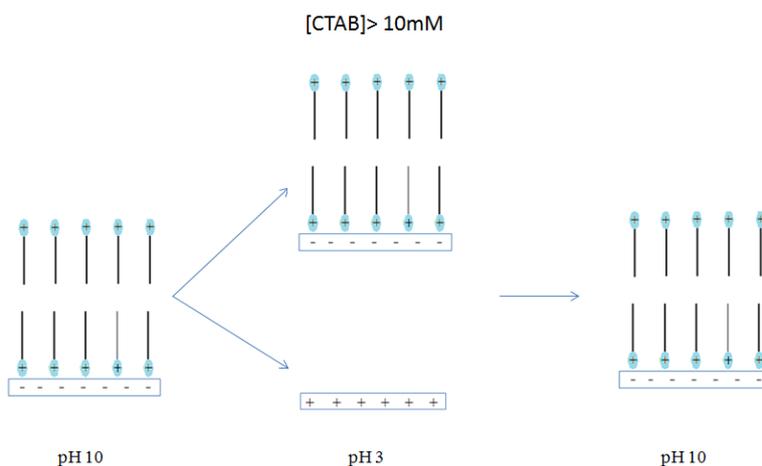


Figura 91.- Esquema del test realizado a concentraciones altas de CTAB.

Al volver a virar el pH a 10, las partículas vuelven a variar la carga a negativo y liberan el SDS que tenían adsorbido. A concentraciones superiores a 10mM no se observan cambios.

Al igual que en el caso anterior, el tensioactivo adsorbido sobre la partícula precipita al entrar en contacto con el tensioactivo en solución de carga opuesta.

2.2.1.3.- Conclusiones por cambio de pH

Una vez analizados los resultados con los cambios de pH se observa que el CTAB parece ser más resistente sobre la superficie del $\text{TiO}_2\text{-P25}$ a los cambios de pH. Esto se concluye tras observar que cuando se ha realizado una adsorción de CTAB sobre la superficie y luego se cambia de pH, los valores de potencial Z no varían (Figura 80 y Figura 82). Sin embargo, cuando este mismo experimento se realiza con SDS, se observa que el valor de potencial Z es menos negativo (Figura 76 y Figura 78).

En los casos estudiados de binomios de tensioactivos iónicos de cargas opuestas estudiados donde se ha comenzado el estudio por pH 10, se ha necesitado más concentración del tensioactivo de adición para alcanzar la carga de potencial Z 0. Las bicapas de tensioactivos opuestos no se forman, ya que los tensioactivos precipitan al entrar en contacto y se liberan de la superficie del $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

2.2.2.- Efectos por dilución

2.2.2.1.- Introducción

Se ha estudiado la capacidad de resistencia a la dilución que tienen las dobles capas de tensioactivo una vez formadas sobre las NP de TiO₂-P25. Esto es, cuando dentro de un medio tenemos NP de TiO₂-P25 con una concentración de tensioactivo favorable para que se forme una bicapa, si tomamos estas NP, las extraemos y las introducimos en agua miliQ, la bicapa ¿permanece, se deteriora o se diluye?

Para ello se ha trabajado tanto con partículas tratadas, lavadas y secadas como con diluciones de partículas con agua miliQ. Los tensioactivos utilizados para este ensayo han sido el SDS, el CTAB y el dDDAB. El SDS debido a que es el tensioactivo aniónico de longitud de cadena alifática más larga que se está ensayando (C₁₂), al igual que el CTAB (C₁₆) en el caso de los tensioactivos catiónicos. El dDDAB se ha decidido probar igualmente debido a poder formar bicapas a concentraciones mucho más bajas que el CTAB aun teniendo las cadenas C₁₂ (Figura 55).

Por una parte se comparará un tensioactivo aniónico con un catiónico, y finalmente se estudiará el efecto de utilizar un tensioactivo con dos cadenas alifáticas.

2.2.2.2.- Resultados

2.2.2.2.1.- Dilución de soluciones concentradas

Se ha estudiado la resistencia del SDS, el CTAB y el dDDAB adsorbido sobre la superficie de TiO₂-P25 cuando se diluye la concentración del tensioactivo del medio.

Los resultados obtenidos (Figura 92) muestran que las NP sin tratar a un pH de 7,5 en agua miliQ tiene un valor de potencial Z de 15,2mV. Las NP tratadas con dDDAB, un tensioactivo catiónico, conservan la carga del tensioactivo adsorbido sobre la superficie después de la dilución, ya que la carga siguen siendo positiva.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

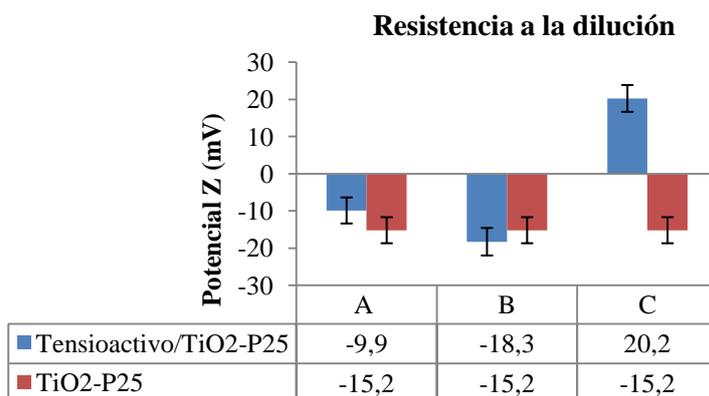


Figura 92.- Resultados de potencial Z de las muestras preparadas en pH 7,4, 7,3 y 7,5 respectivamente (azules), junto con las muestras del TiO₂-P25 a pH 7,5 en agua miliQ (rojo).

Por otra parte, las partículas tratadas SDS y con CTAB tienen valores de potencial Z negativos, mostrando que parte de la bicapa se ha diluido en solución, dejando el valor del potencial Z de las partículas solas al descubierto.

Por tanto, el tensioactivo de doble cadena alifática presenta resta adsorbido sobre la superficie aunque se diluya la solución que contiene a las partículas, sin embargo el tensioactivo de una sola cadena alifática se desorbe.

2.2.2.2.2.- Dispersión de partículas secas tratadas

Al analizar las partículas tratadas, lavadas, secadas y posteriormente dispersadas en agua miliQ, se observa que el valor de potencial Z de todas las partículas es positivo.

| Muestra | pH natural | Potencial Z a pH natural |
|--|------------|--------------------------|
| TiO ₂ -P25 con SDS, pH 3 | 4,8 | 30,9±5,9 |
| TiO ₂ -P25 con CTAB, pH 10 | 7,1 | 18,8±5,4 |
| TiO ₂ -P25 con dDDAB, pH 10 | 6,5 | 35,2±7,7 |

Tabla 14.- Valores de potencial Z de 20ppm de TiO₂-P25 con SDS, TiO₂-P25 con CTAB y TiO₂-P25 con dDDAB en agua miliQ respectivamente.

En el caso del TiO₂-P25 con SDS, la solución es ligeramente ácida. A este pH, las NP de TiO₂-P25 sin tratar tendrían que tener carga positiva de sobre 40mV (Figura 93), y si estuvieran funcionalizadas con SDS negativa. Por lo que se puede observar que, al menos se ha perdido la

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

parte de la bicapa que proporciona la inversión de la polaridad de la partícula, así como una parte importante de la monocapa, puesto que la carga no es neutra.

En el caso del TiO₂-P25 con CTAB tenemos un pH neutro (7,1). El potencial Z debería ser del orden de -9,2 mV, por lo que se observa existe CTAB adsorbido sobre la superficie, ya que el potencial Z obtenido es positivo.

El caso del TiO₂-P25 con dDDAB es mucho más claro. El potencial Z a dicho pH debería oscilar sobre los 3mV, mientras que está sobre los 35mV. Por lo que se observa que existe claramente la presencia de doble capa del dDDAB tras el tratamiento.

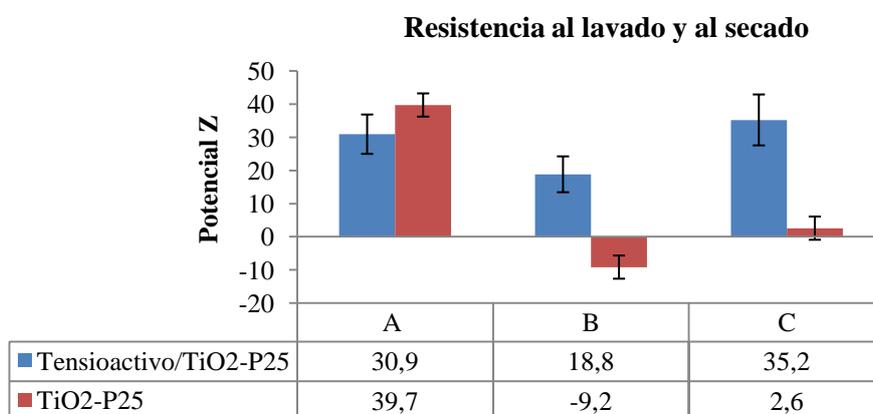


Figura 93.- Resultados de potencial Z de las NP de TiO₂-P25 tratadas con 10mM de NaCl y 10mM de SDS (A), CTAB (B) y dDDAB (C) respectivamente, tras ser lavadas 3 veces con agua miliQ y secadas en estufa a 60°C para luego ser dispersadas en agua miliQ.

Para verificar si el tensioactivo restante puede resistir un cambio de pH, se cambia el pH de las soluciones de la Figura 93 al pH donde la carga del TiO₂-P25 tendrá la carga opuesta a la carga del tensioactivo adsorbido.

Se observa que en el caso del TiO₂-P25 con SDS, la carga es positiva, pero no tan positiva como sería el P25 por sí solo (pasa de 46 a 30mV), lo cual indicaría una ligera presencia de SDS.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

En el caso del TiO₂-P25 con CTAB, se observa que la carga de la partícula es prácticamente igual a la carga del P25 sin nada (Figura 94), lo cual confirmaría la NO presencia del CTAB.

| Muestra | pH | Potencial Z |
|---------------------------------|----|-------------|
| TiO ₂ -P25 con SDS | 3 | 30,0±4,8 |
| TiO ₂ -P25 con CTAB | 10 | -42,1±6,70 |
| TiO ₂ -P25 con dDDAB | 10 | -33,9±7,6 |

Tabla 15.- Valores de potencial Z de TiO₂-P25 con SDS, TiO₂-P25 con CTAB y TiO₂-P25 con dDDAB en solución de 20ppm a los pH donde la carga del P25 es opuesta a la carga del tensioactivo que ha funcionalizado la superficie.

En el caso del TiO₂-P25 con dDDAB, se observa una carga negativa, pero no tan negativa como el del P25 solo a ese pH. Al igual que en el caso del TiO₂-P25 con SDS, la diferencia de potencial esperada es de 10mV, por lo que se confirma la presencia de dDDAB en la superficie del P25.

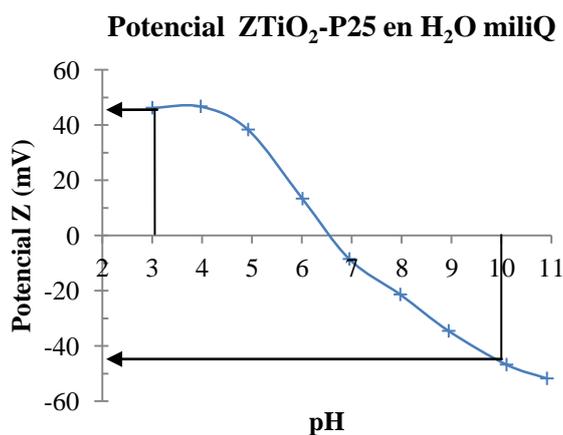


Figura 94.- Valores de potencial Z del TiO₂-P25 dispersado en H₂O miliQ a diferentes pH.

2.2.2.3.- Conclusiones

Tanto el SDS como el CTAB muestran ser sensibles a la dilución, perdiendo la bicapa que tenían formada en la superficie del TiO₂-P25 al disminuir la concentración de tensioactivo en solución, siendo el CTAB más sensible que el SDS.

Se observa que el tensioactivo de doble cadena alifática (dDDAB) resiste mucho mejor tanto las diluciones a partir de las soluciones concentradas (Figura 92, Tabla 29), así como los tratamientos de lavado, secado y posterior dispersión (Figura 93), e incluso el cambio final de pH (Tabla 15).

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Este resultado verifica la información encontrada en bibliografía [87,90,199] que afirma que los tensioactivos de doble o triple cadena alifática generan unas fuerzas de Van der Waals mucho más intensas entre la primera y la segunda capa de tensioactivo, mejorando así la adhesión sobre la superficie de la partícula.

Los tensioactivos de doble cadena, se presentan, por tanto, como aquellos que pueden proporcionar bicapas más estables en solución. Esto permite poder trabajar a concentraciones altas para la funcionalización de las partículas, pero luego las partículas pueden obtenerse mediante la centrifugación de la solución y dispersarse en la solución de interés. De esta manera, la concentración residual de tensioactivo en solución disminuye considerablemente.

2.2.3.- Efectos de degradación por incidencia de UV

2.2.3.1.- Introducción

Se realizan ensayos con dDDAB, CTAB y con SDS sobre TiO₂-P25 y se estudia su degradación por incidencia de UV.

Al incidir con UV, el TiO₂-P25 adquiere propiedades fotocatalíticas que pueden ser útiles para la eliminación de compuestos orgánicos. Al añadir la bicapa de tensioactivo podría perderse capacidad fotocatalítica, o por lo contrario, no interferir en ella. En este ensayo se observará la evolución de las bicapas de estos dos tensioactivos sufriendo la incidencia de 100W de UV de $\lambda = 315-400\text{nm}$ durante 2h.

2.2.3.2.- Resultados

2.2.3.2.1.- Ensayos en H₂O miliQ

Los resultados obtenidos muestran que tras 2h de irradiación, la bicapa se mantiene intacta para el caso del dDDAB y del SDS. Sin embargo, para el caso del CTAB se observa una degradación a lo largo del ensayo (Figura 95).

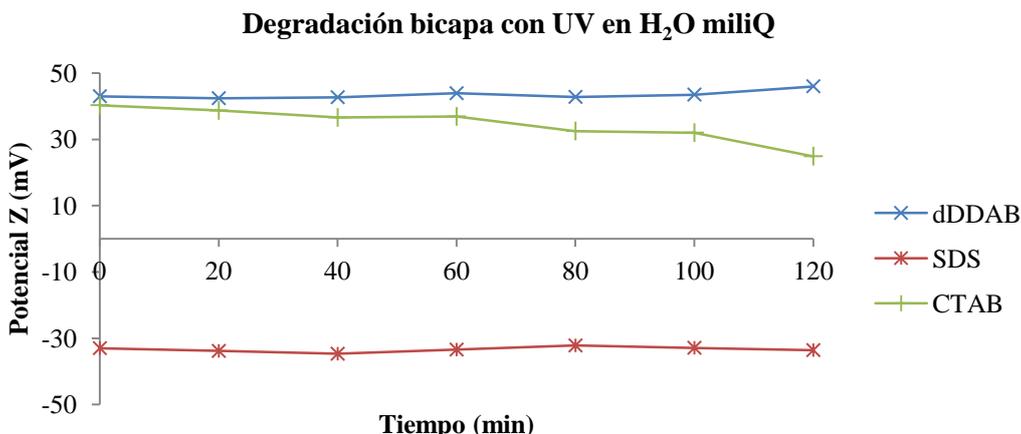


Figura 95.- Representación de los valores de potencial Z de tres soluciones de tensioactivo de dDDAB , CTAB y SDS (0,1mM , 0,5mM y 2mM respectivamente en H₂O miliQ) con 250ppm de TiO₂-P25 y 10mM de NaCl a lo largo de 120 minutos habiendo estado expuestas a UV (320-400nm 100W).

2.2.3.2.2.- Ensayos en aguas reales de salida de EDAR

Los resultados obtenidos muestran una pérdida de la capa exterior de dDDAB/TiO₂-P25 y una progresiva degradación de la monocapa restante. Sin embargo, no se observa degradación del SDS/TiO₂-P25.

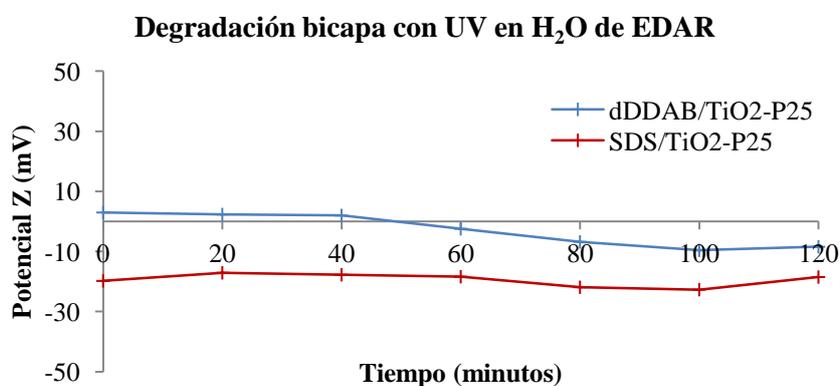


Figura 96.- Representación de los valores de potencial Z de dos soluciones de tensioactivo de dDDAB y SDS (0,1mM y 2mM respectivamente) en aguas de salida de EDAR con 250ppm de TiO₂-P25 y 10mM de NaCl a lo largo de 120 minutos habiendo estado expuestas a UV (320-400nm 100W).

2.2.3.3.- Conclusiones

El SDS se muestra como una opción resistente a la degradación UV durante al menos 2h. Esto puede permitir que exista el fenómeno de la adsolubilización a la vez que el fenómeno de la fotocatalisis.

CAPÍTULO 2. Interacciones superficiales entre NP y tensioactivos para formar bicapas

Sin embargo, el dDDAB sufre una pérdida de la capa exterior, aunque la interior muestra cierta resistencia. Por otra parte, se observa una degradación progresiva de la capa restante del dDDAB durante la segunda hora. Se ha observado, tal y como se explicará más adelante, que en presencia de monocapa, los tensioactivos todavía tienen capacidad adsolubilizante, aunque su inestabilidad en dispersión hace aglomerar y consecuentemente precipitar el $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

**CAPÍTULO 3. RELACIÓN ENTRE LA
ESTRUCTURA DE LA BICAPA, LA
ADSOLUBILIZACIÓN Y LA
FOTOCATÁLISIS**

3.1.- Introducción

La capacidad adsolubilizadora está regida por diferentes factores. Por una parte la micropolaridad interior de la bicapa, que está relacionada con la longitud de las cadenas alifáticas del tensioactivo, y por otra la microviscosidad, que está relacionada con la capacidad de resistencia de la bicapa.

Para estudiar la capacidad adsolubilizadora de los tensioactivos seleccionados se han realizado diversas técnicas. Primeramente se ha utilizado un marcador fluorescente, la fluoresceína (Figura 28), para hacer un cribado de los tensioactivos seleccionados, valorar cual tiene mayor capacidad adsolubilizante y qué bicapa retiene mejor los componentes adsolubilizados cuando se les somete a dilución o cambios de pH.

Seguidamente se ha procedido a analizar la capacidad adsolubilizante de los tensioactivos seleccionados con tres moléculas, consideradas contaminantes, presentes en nuestras aguas: el 2-naftol, el VM, y el DCF.

El 2-naftol (Figura 39 A) se caracteriza por ser una molécula orgánica sin carga a pH neutro (tiene un pK_a de 9,76 [170]), es parcialmente soluble en agua (66ppm [172]), y por tanto, su adsolubilización demostraría que esta no está regida por un proceso electrostático. Se ha intentado adsolubilizar tanto con bicapas de tensioactivo aniónico como con bicapas de tensioactivo catiónico.

El 2-naftol se puede encontrar en aguas residuales y su origen puede ser muy variado. Es un producto secundario en muchas industrias, como la química, la papelera, de pinturas o de fabricantes de pesticidas [200].

El DCF sódico (Figura 39 B) es una molécula orgánica aniónica, también parcialmente soluble en medio acuoso (1113 ppm [192]), con un pK_a de 4,08 [192]. Debido a su carga negativa a pH neutro, la adsolubilización se ha de hacer mediante la utilización de tensioactivos catiónicos para evitar las repulsiones electrostáticas. Su uso como antiinflamatorio hace que su principal origen en las aguas residuales sea a través de productos de higiene personal, efluentes de industrias farmacéuticas, hospitales y de aguas residuales urbanas provenientes del consumo de medicamentos [201].

El VM (Figura 39 C) se caracteriza por ser una molécula orgánica catiónica, parcialmente soluble en medio acuoso (40.000ppm en H_2O a $25^\circ C$ [202]), y con un pK_a de 6,9 [174]. A pH neutro, coexiste la fase carbinol y la sal. Debido a la carga positiva de su sal, la adsolubilización del VM se ha de hacer con bicapas de tensioactivos que contengan una carga opuesta a la

molécula, por tanto, tensioactivos aniónicos, para evitar repulsiones electrostáticas. Durante muchos años el VM fue utilizado como agente antifúngico en criaderos de pescado [174]. Actualmente su uso está prohibido en la EU para tal efecto, pero todavía pueden encontrarse restos de VM en las aguas residuales (AR), posiblemente debido a su uso ilegal, debido a su bajo coste y su alta efectividad [180] así como debido a su uso en peceras ornamentales. El VM también se utiliza como colorante de tejidos en la industria textil, pudiendo liberarse en los procesos de lavado así como en los efluentes de aguas residuales de las industrias de teñido [180].

3.2.- Resultados de las adsolubilizaciones en H₂O miliQ

3.2.1.- Estudios previos con fluoresceína

Se han realizado diferentes estudios de adsolubilización con fluoresceína para valorar el comportamiento frente a la adsolubilización. En este caso, solo se ha podido trabajar con tensioactivos catiónicos, debido a que la sal sódica de la fluoresceína (Figura 28) en solución tiene carga negativa, y por tanto esta no interaccionaría con los tensioactivos aniónicos.

Se asume con este test, que los resultados que se obtengan tendrán resultados análogos para los tensioactivos aniónicos.

3.2.1.1.1.- CTAB/TiO₂

Se han estudiado diferentes concentraciones de CTAB sobre TiO₂-P25 a pH 10 y 10mM de NaCl. Para poder eliminar el factor de interferencia que puede hacer el CTAB con la fluoresceína por sí solo, se han medido de forma paralela con y sin TiO₂-P25.

Como se puede observar en la Figura 97, hasta alcanzar la concentración de CMC del CTAB (0,3mM con 10mM de NaCl, ver Tabla 27), se observa una disminución considerable de la fluorescencia. Al alcanzar la concentración de CMC en solución (Figura 21) se comienzan a formar micelas de tensioactivo que también son capaces de absorber la fluoresceína presente [102]. De esta manera, se favorece la presencia de la fluoresceína en dispersión a medida que va subiendo la concentración del tensioactivo, hasta alcanzar la misma fluorescencia que si no hubiese TiO₂-P25.

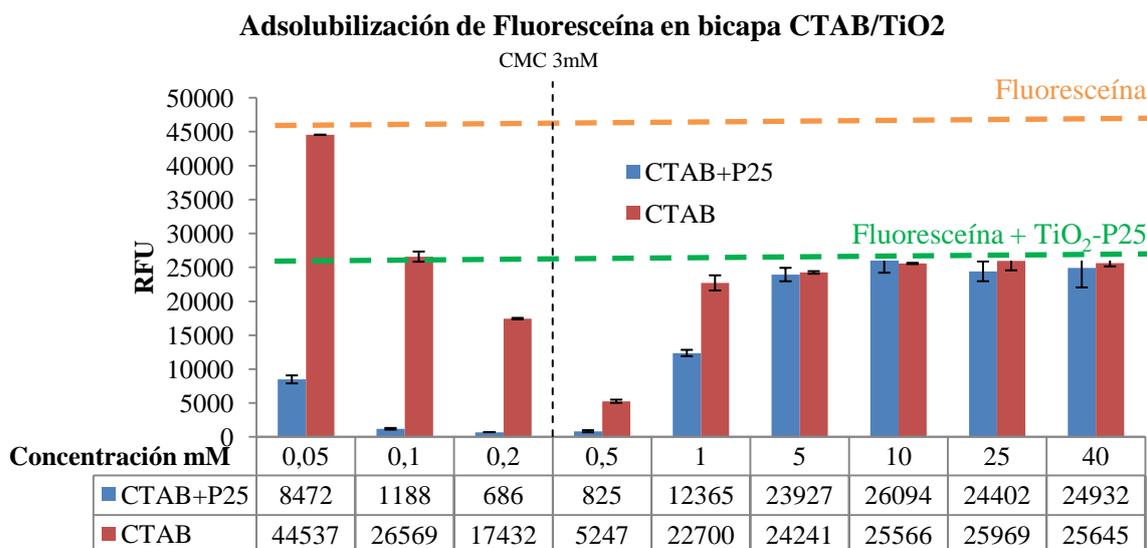


Figura 97. Representación de las unidades de fluorescencia obtenidas para 1 ppm de fluoresceína y diversas concentraciones de CTAB (rojo), 1ppm de fluoresceína junto con 2000ppm de TiO₂-P25 y diversas concentraciones de CTAB (azul), 1ppm de fluoresceína (naranja) y 1 ppm de fluoresceína y 2000ppm de TiO₂-P25 (verde).

Se observa que en presencia de TiO₂-P25 disminuye la fluorescencia total (~26.000 RFU), disminuyendo la fluorescencia total en los parámetros de trabajo un 43%. Esto es debido a que el TiO₂-P25 también absorbe UV que no puede ser absorbido por la fluoresceína.

El tensioactivo por sí solo, a concentraciones inferiores a la CMC, también es capaz de interferir en la fluorescencia de la fluoresceína. Esto pasa porque las moléculas de tensioactivo interaccionan con la fluoresceína, provocando un apantallamiento de la misma [203]. Las fuertes atracciones electrostáticas entre la fluoresceína y el tensioactivo dan lugar a la formación de pares iónicos. A medida que va incrementándose la concentración de tensioactivo, se van formando agregados fluoresceína-CTAB, con propiedades fotofísicas similares a moléculas de colorante con micelas completamente formadas, apantallándose así la fluorescencia. A concentraciones superiores a la CMC, todo el colorante está absorbido dentro de las micelas.

Trabajando con parámetros absolutos (Figura 98) en porcentaje de fluoresceína adsolubilizada (resultado de medir el porcentaje de fluorescencia eliminado entre utilizar o no TiO₂-P25 en una solución con 1ppm de fluoresceína y CTAB), se observa una capacidad de adsolubilización máxima de 96,06% de la fluoresceína para una concentración medida de 0,2mM, anterior a la concentración de CMC.

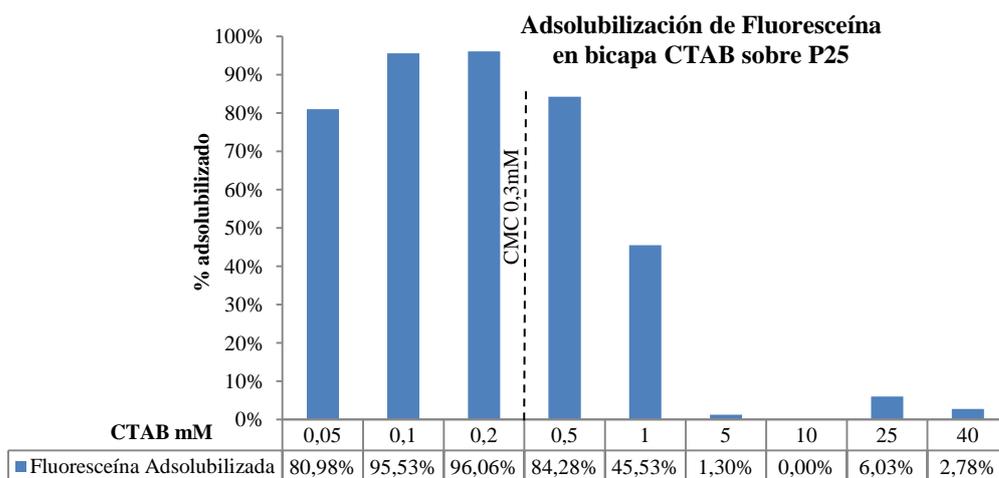


Figura 98. Porcentaje de 1ppm de fluoresceína adsolubilizado a diferentes concentraciones de CTAB y a 2000ppm de P25.

Los sólidos presentes en concentraciones próximas a la CMC tienen una tinción amarilla debido a la adsolubilización de la fluoresceína en su superficie (Figura 99).

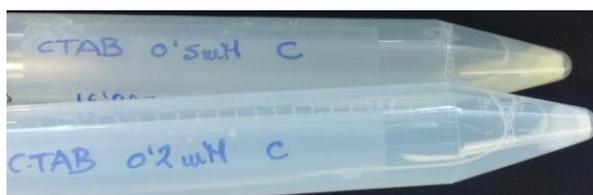


Figura 99. Sólidos obtenidos para las muestras de 0,2mM (concentración de monocapa) y 0,5mM (concentración de bicapa) de CTAB con 1ppm de fluoresceína y 2000ppm de TiO₂-P25.

Si se analiza el resultado que se obtuvo con el potencial Z para este mismo tensioactivo, se observa que la concentración de 0,2 y 0,5 mM coincide con la concentración correspondiente al inicio de la Fase 3 (Figura 100), y al inicio de la Fase 4 respectivamente.

CAPÍTULO 3. Relación entre la estructura de la bicapa, la adsolubilización y la fotocatalisis

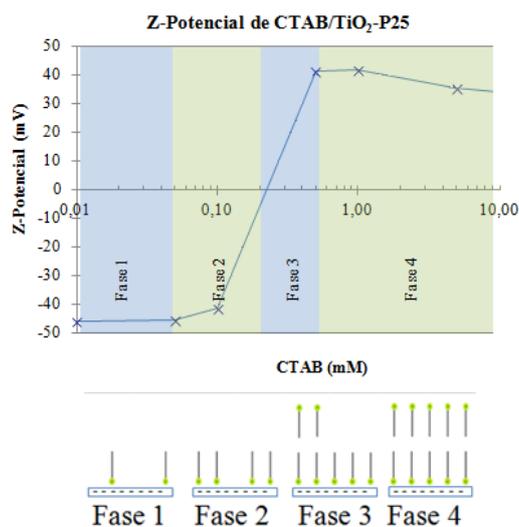


Figura 100.- Representación de las fases de adsorción de CTAB, en 2000 ppm de TiO_2 -P25 a pH 10, cargadas negativamente, en función de la concentración de tensioactivo catiónico.

3.2.1.1.2.- DTAB/ TiO_2

Se repite el mismo estudio para DTAB, que tiene una cadena más corta que el CTAB.

Como se puede observar en la Figura 101, al alcanzar la concentración de formación de la CMC (20mM, ver Tabla 27) la fluoresceína vuelve a estar en solución. Si expresamos los resultados en porcentaje de fluoresceína adsolubilizada, los resultados obtenidos son los siguientes:

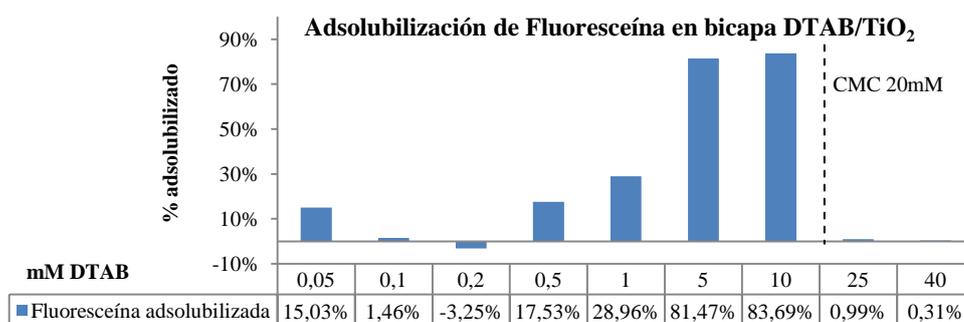


Figura 101. Porcentaje de 1ppm de fluoresceína adsolubilizado a diferentes concentraciones de DTAB y a 2000 ppm de P25.

La Figura 101 muestra el porcentaje de fluoresceína adsolubilizada, dando el máximo a concentraciones próximas a su CMC. Para alcanzar un rendimiento superior al 80%, es necesario concentraciones bastante altas de DTAB (>5mM). Si se observa el gráfico de potencial Z (Figura 106), se alcanza el valor máximo en 10mM, que coincide con la concentración de completa formación de la doble capa.

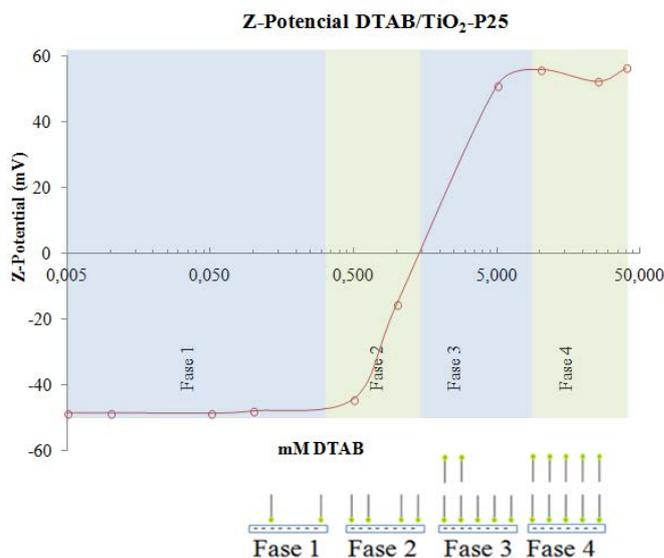


Figura 102.- Representación de las fases de adsorción de DTAB, en 2000 ppm de TiO₂-P25 a pH 10, cargadas negativamente, en función de la concentración de tensioactivo catiónico.

Por consiguiente, para alcanzar rendimientos iguales con tensioactivos de cadenas más cortas se necesitarían concentraciones todavía mayores, ya que, como se ha demostrado en pasos previos, la CMC disminuye inversamente proporcional a su longitud de la cadena alifática. Teniendo en cuenta que el objetivo de este trabajo es la eliminación de contaminantes en el agua, la necesidad de tener concentraciones tan altas de tensioactivo en el medio, hace que este no sea un tensioactivo viable.

3.2.1.1.3.- DTAB+CTAB/TiO₂

Se había observado por potencial Z que al mezclar dos tensioactivos, la fracción molar de cada uno de los tensioactivos adsorbidos sobre la micela no era proporcional a la fracción molar existente en solución (Tabla 29). Por tanto, la CMC de la mezcla, no es una mezcla ponderada de las CMC, si no que obedecía a la Ecuación 13 (ecuación de Rubingh).

Se han estudiado mezclas de diferentes proporciones de DTAB y CTAB, siendo DTAB:CTAB de 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100. Se han medido los valores de CMC de las mezclas mediante la conductividad y tensión superficial (Tabla 16).

CAPÍTULO 3. Relación entre la estructura de la bicapa, la adsolubilización y la fotocatalisis

| DTAB:CTAB | CMC |
|-----------|-------|
| 0:100 | 0,26 |
| 25:75 | 0,44 |
| 50:50 | 0,57 |
| 75:25 | 0,89 |
| 100:0 | 11,27 |

Tabla 16.- Valores de CMC obtenidos.

Los valores obtenidos se han comparado con los valores de potencial Z sobre cada una de las mezclas (Figura 103) para comprobar la posición de CMC en el gráfico.

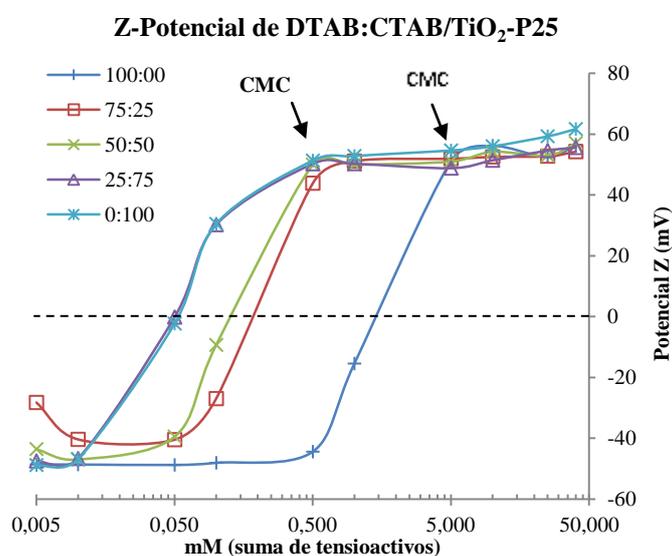


Figura 103.- Representación de los valores de potencial Z de 50 ppm de TiO₂-P25 en solución a pH 10 y fuerza iónica 10mM de NaCl con diferentes proporciones de DTAB:CTAB y a diferentes concentraciones. El valor de CMC de la mezcla corresponde al valor de concentración de tensioactivo a partir del cual el valor de potencial Z permanece constante.

Con estos valores se ha calculado la fracción molar adsorbida de cada tensioactivo mediante la ecuación de Rubingh, observándose una clara tendencia hacia el CTAB (Tabla 17).

| Nombre | χ_1 | χ_2 | χ_3 | χ_4 | χ_5 |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| CTAB | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
| DTAB | 100% | 75% | 50% | 25% | 0% |
| $\chi_{\text{CTAB micelar}}$ | 0% | 80% | 97% | 99% | 100% |
| $\chi_{\text{DTAB micelar}}$ | 100% | 20% | 3% | 1% | 0% |

Tabla 17.- Fracción molar de las mezclas de DTAB:CTAB en solución y adsorbidas sobre el $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Al estudiar la adsolubilización de las mezclas, los resultados obtenidos han sido los siguientes:

Adsolubilización de fluoresceína en bicapas de DTAB:CTAB/ TiO_2

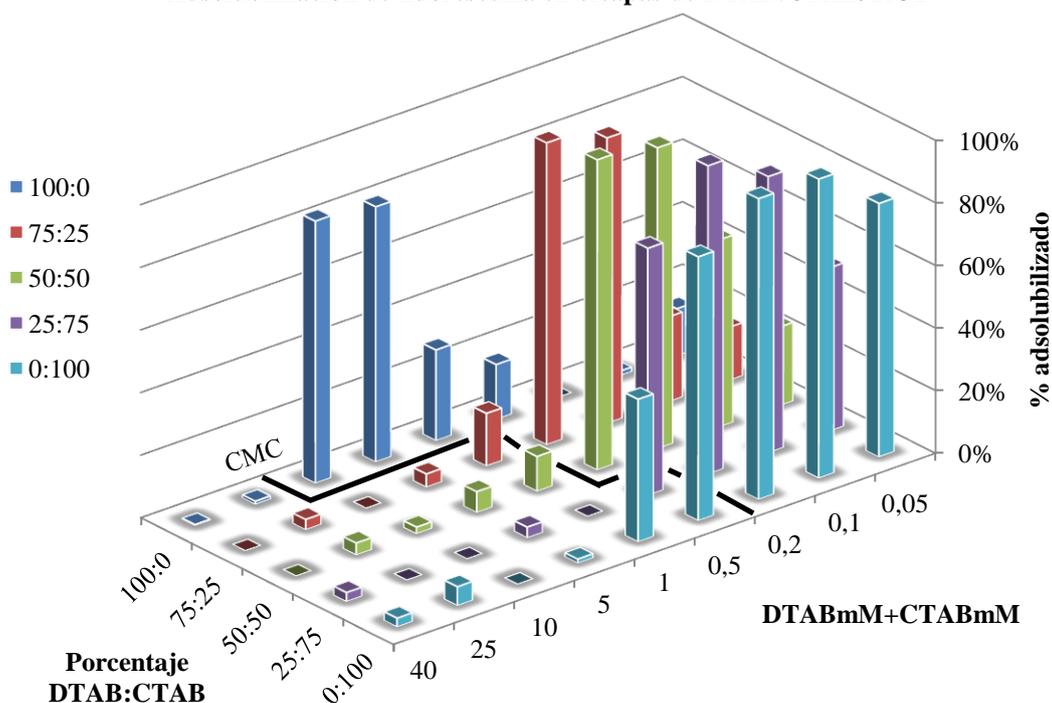


Figura 104. Porcentajes de adsolubilización de fluoresceína obtenidos a diversas concentraciones de la mezcla de DTAB:CTAB/ TiO_2 con 2000 ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$. La concentración presente en el eje de abscisas corresponde a la suma total de tensioactivo presente. La bicapa se consigue de tensioactivo se alcanza inmediatamente antes de alcanzar la concentración de CMC.

Se había observado, que para la mezcla 25:75 DTAB:CTAB, la CMC era de $\sim 0,3\text{mM}$ (Tabla 16) y la fracción molar del tensioactivo era de un 99% de CTAB y un 1% de DTAB (Tabla 17). Como era de esperar, el resultado de adsolubilización al alcanzar la CMC es prácticamente igual

CAPÍTULO 3. Relación entre la estructura de la bicapa, la adsolubilización y la fotocatalisis

al obtenido para CTAB solo (ver 25:75 y 0:100 en Figura 110), excepto para concentraciones muy bajas, donde se observa una mejora en la cantidad adsolubilizada por parte del CTAB solo (este todavía adsolubiliza a 1mM de CTAB, mientras que no se observa adsolubilización a 1mM de DTAB:CTAB 25:75).

En el caso de la mezcla 50:50 se observa que la CMC se ha desplazado a valores mayores, y con ella la concentración de tensioactivo que permite obtener la mejor adsolubilización.

En las mezclas donde hay una cantidad de DTAB:CTAB de 75:25 se observa que la cantidad adsolubilizada significativa se reduce más en la zona donde se alcanza la CMC (0,2-0,5mM), obteniendo, tanto para concentraciones superiores como inferiores, adsolubilizaciones mucho más bajas.

Por ello se concluye que las mezclas de tensioactivo de DTAB:CTAB junto con TiO₂-P25 no son más eficientes adsolubilizando que el CTAB junto con el TiO₂-P25. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la pureza del tensioactivo, según el fabricante, puede ser limitada, y por consiguiente, la eficacia de la adsolubilización podría verse afectada por este motivo.

3.2.1.1.4.- CTAB+C12EO10/TiO₂

Se ha observado que al mezclar tensioactivos iónicos con tensioactivos no iónicos, su CMC se desplazaba a valores de concentración inferiores que el tensioactivo iónico por él solo. Se estudiará como afecta la presencia de tensioactivo no iónico en la bicapa a la adsolubilización con respecto al CTAB/TiO₂.

Al estudiar la capacidad de adsolubilización del CTAB:C12EO10 se contemplaron las proporciones CTAB:C12EO10 de 25:75, 50:50, 75:25 y 100:0. No se ha podido estudiar solamente el tensioactivo no iónico (0:100) debido a que no se ha alcanzado la concentración de CMC a concentraciones inferiores a 40 mM y por tanto no se ha llegado a formar la bicapa de tensioactivo sobre el TiO₂-P25. Como se puede observar, el CTAB por sí solo sigue obteniendo mejores resultados de adsolubilización a concentraciones más bajas que su mezcla con C12EO10 (Figura 105).

El C12EO10 tiene características similares a los alcoholes alifáticos, su estructura es parcialmente polar y apolar, y por sí solo es incapaz de formar micelas a esas concentraciones (Figura 51). Por tanto, el C12EO10 podría estar teniendo el mismo comportamiento que el hexanol descrito por C.Lee *et al.* [91] y J. O'Harver [94] y estar actuando como cosurfactante, ayudando a incrementar la cantidad de tensioactivo iónico adsorbido. Por otra parte, C.Lee *et al.* [91] demostraron que el C12EO10 adsorbido también competía con el 2-naftol por adsolubilizarse en la empalizada de la bicapa, y hacía disminuir la concentración total de 2-

naftol adsolubilizado. Como se puede observar en la Figura 105, a medida que se ha ido incrementando la concentración de C12EO10, la cantidad de fluoresceína adsolubilizada ha ido disminuyendo.

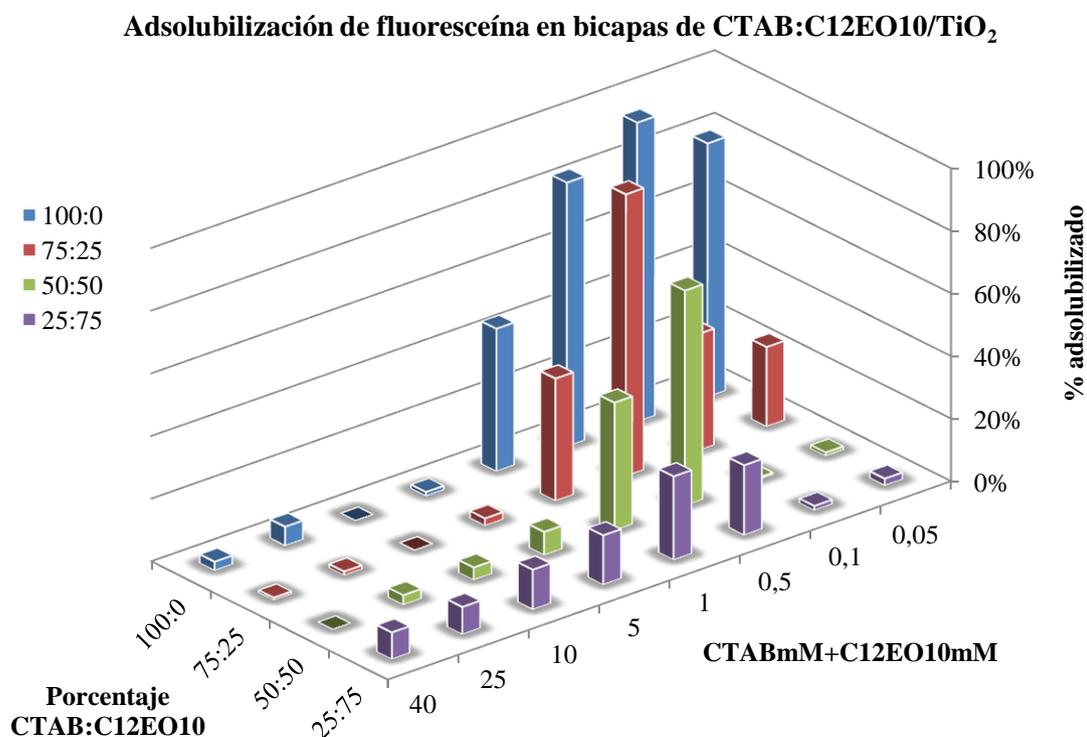


Figura 105. Porcentajes de adsolubilización de Fluoresceína obtenidos a diversas concentraciones de la mezcla de CTAB:C12EO10 con 2000ppm de TiO₂-P25. La concentración presente en el eje de abscisas corresponde a la suma total de tensioactivo presente.

Por consiguiente, la utilización de un tensioactivo no-iónico no parece ser una opción para maximizar la cantidad de contaminante orgánico adsolubilizado.

3.2.1.1.5.- dDDAB/TiO₂

Se ha estudiado la capacidad de adsolubilización de fluoresceína con un tensioactivo catiónico de doble cadena.

Se ha observado que la concentración de formación de bicapa sobre el TiO₂-P25, y por tanto su concentración de CMC es de 0,1mM (Tabla 27), inferior a la del CTAB. Al trabajar con y sin fuerza iónica de 10mM, su CMC se ve alterada, y con ella su concentración de formar bicapas (Figura 106).

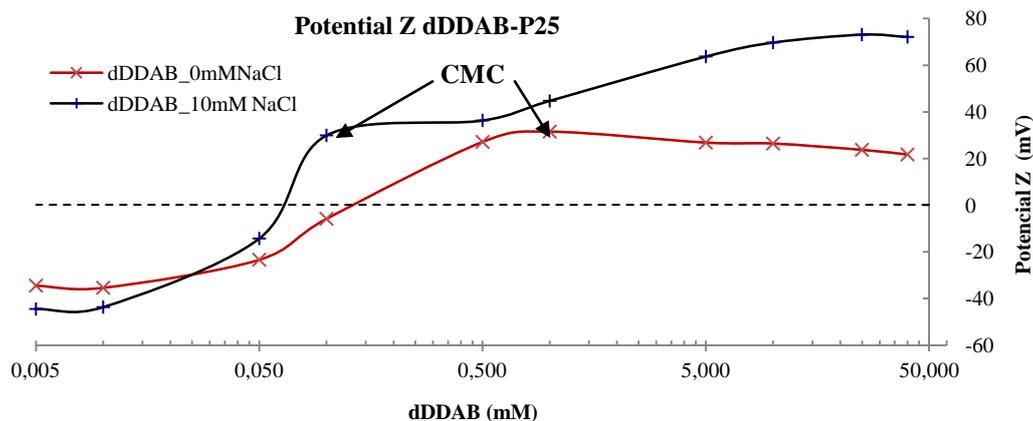


Figura 106. Representación de los valores de potencial Z con 50 ppm de P25 a pH 10 y diferentes concentraciones de NaCl.

Al estudiar los resultados de adsolubilización de la fluoresceína en dDDAB/TiO₂-P25 se ha observado que, en presencia de dDDAB sin TiO₂-P25, a concentraciones inferiores a su CMC (0,1mM), la fluorescencia de la fluoresceína se ve disminuida (Figura 107 rojo). Este fenómeno también se ha observado previamente con el CTAB/TiO₂-P25, y es debido a la interacción de las moléculas de tensioactivo con la fluoresceína que provocan un apantallamiento [203].

Tal y como se ha dicho anteriormente, las moléculas de tensioactivo interaccionan con la fluoresceína, provocando un apantallamiento de la misma. Las fuertes atracciones electrostáticas entre la fluoresceína y el tensioactivo dan lugar a la formación de pares iónicos. A medida que va incrementándose la concentración de tensioactivo, se van formando agregados, en este caso de fluoresceína-dDTAB, con propiedades fotofísicas similares a moléculas de colorante con micelas completamente formadas, apantallándose así la fluorescencia. A concentraciones superiores a la CMC, todo el colorante está absorbido dentro de las micelas.

Si analizamos la fluoresceína adsolubilizada en porcentaje a partir de 0,5mM (ya que a concentraciones anteriores no es posible su cálculo debido al efecto de apantallamiento del tensioactivo sobre la fluoresceína), se observa que a concentraciones superiores a 0,1mM e inferiores a 5mM, en presencia de TiO₂-P25, la capacidad del dDDAB de adsolubilizar fluoresceína se incrementa hasta el 95% para 1mM de dDDAB (Figura 107 y Figura 108).

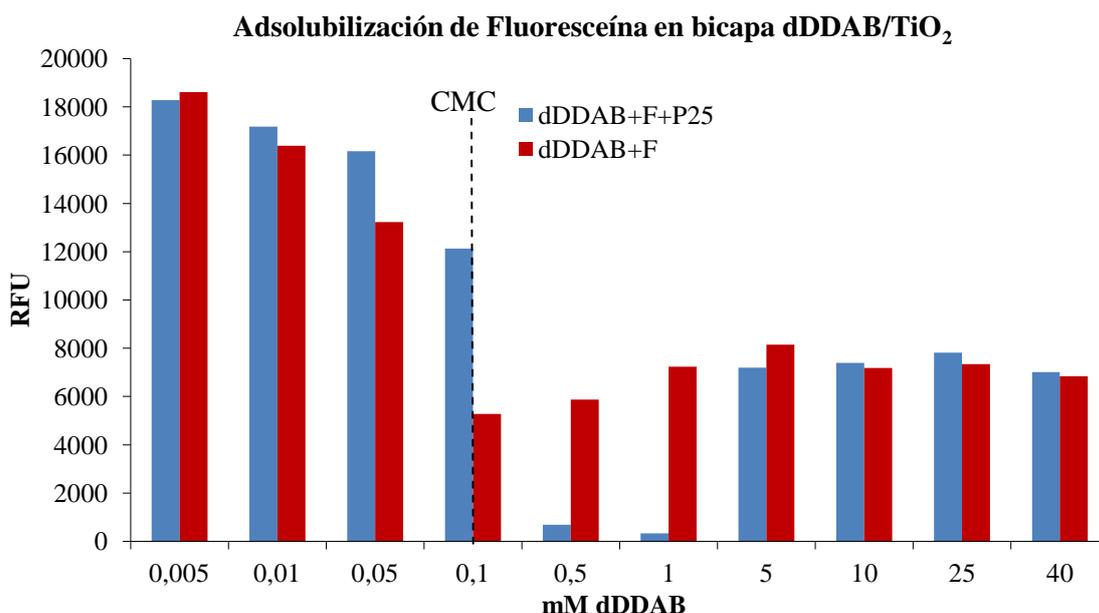


Figura 107.- Representación de las unidades de fluorescencia obtenidas para 1 ppm de fluoresceína y diversas concentraciones de dDDAB (rojo) y diversas concentraciones de dDDAB y 2000 ppm de TiO₂-P25 (azul). La bicapa no se ha formado hasta inmediatamente antes de alcanzar la concentración de CMC.

La capacidad de adsolubilización de fluoresceína del dDDAB es similar a la que ofrece el CTAB, por lo que se ha procedido a su estudio como adsolubilizante de contaminantes

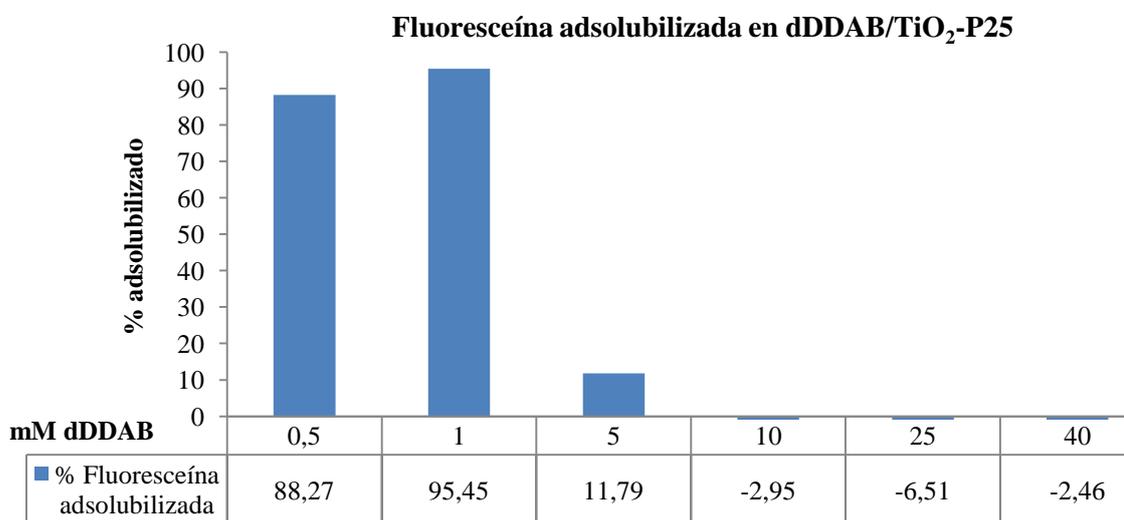


Figura 108.- Porcentaje de fluoresceína adsolubilizada a partir de 0,5mM de dDDAB/TiO₂-P25. El resultado es la diferencia entre la fluorescencia de 1 ppm de fluoresceína con la concentración de dDDAB sin y con TiO₂-P25. Debido a que a concentraciones inferiores

3.2.1.1.6.- Conclusiones

Después de los tests previos realizados con fluoresceína, se ha observado que para la adsolubilización, es necesario utilizar tensioactivos de longitud de cadena alifática larga, puesto que son más eficaces adsolubilizando sustancias orgánicas.

Esto puede ser debido a que, incrementando la longitud de su cadena alifática, se genera una bicapa con una micropolaridad menor. K. Esumi *et al.* [71] observaron una disminución de la micropolaridad de las bicapas de cloruro de cetilpiridinio/SiO₂ respecto a las de dodecylpiridinio/SiO₂, es decir, capaces de generar micro-ambientes más apolares con longitudes de cadenas alifáticas mayores y por tanto, con una capacidad de adsolubilizar mayor.

Por otra parte, los resultados obtenidos con el tensioactivo dDDAB, aun teniendo una longitud de cadena inferior al CTAB, se presentan como similares. Esto puede ser debido a varios factores. Por una parte, el hecho de tener dos cadenas alifáticas en su parte apolar, mejora la compactación, es decir, incrementa la microviscosidad de las bicapas, favoreciendo la aparición de una bicapa a concentraciones inferiores y más resistente.

K Esumi *et al.* [73,138] comprobaron que las bicapas de tensioactivo generadas por tensioactivos con dos o tres cadenas alifáticas tenían una microviscosidad mayor que los tensioactivos con una sola cadena alifática debido al mayor índice de compactación de las moléculas en la bicapa. Este incremento de la compactación, también propiciaba una disminución de la micropolaridad y por consiguiente en una mejor capacidad de adsolubilización. Por otra parte, como su mayor capacidad de adsolubilización se encuentra cerca de su CMC, el hecho de tener una CMC inferior al CTAB también podría estar influenciando en la mejora de la capacidad de adsolubilización [110].

Para el caso de los tensioactivos aniónicos, no ha sido posible hacer un estudio preliminar con la fluoresceína debido a una incompatibilidad de cargas (la fluoresceína sódica también es aniónica). Para la realización de los tests de adsolubilización con el resto de moléculas (2-naftol, VM y DCF) se ha asumido que su comportamiento es análogo a los comportamientos observados en los tensioactivos catiónicos, es decir, la capacidad de adsolubilización aumenta con la longitud de la cadena alifática y que a mayor longitud de cadena alifática, menor concentración de tensioactivo necesario para alcanzar la concentración de formación de bicapa.

3.2.2.- Adsolubilización de 2-naftol

3.2.2.1.- Estudio de saturación de 2-naftol

Debido a que el 2-naftol se trata de una molécula neutra, se ha probado de adsolubilizar tanto con tensioactivos catiónicos como aniónicos sobre TiO₂-P25.

Se ha estudiado la capacidad de adsolubilización de 2-naftol en CTAB/TiO₂-P25, dDDAB/TiO₂-P25 y SDS/TiO₂-P25. La concentración de 2-naftol utilizada ha sido de 0,4mM por estar cerca de su concentración de saturación (0,46 mM o 66 ppm [172,204]).

Las concentraciones utilizadas de los tensioactivos han sido sus concentraciones de formación de CMC en las condiciones de trabajo. Se ha elegido esta concentración ya que son el límite entre la fase 3 y la fase 4 (Figura 14) y por tanto la concentración donde existe la bicapa, sin todavía existir a penas micelas en solución. Estas concentraciones son:

- 0,5mM de CTAB con 10mM de NaCl
- 0,1mM de dDDAB sin 10mM de NaCl
- 2mM de SDS con 10mM de NaCl

Para el estudio de la adsolubilización se ha trabajado a pH ácido (pH 3) para adsolubilizar el tensioactivo aniónico (SDS) y alcalino (pH 10) para los tensioactivos catiónicos (CTAB y dDDAB).

3.2.2.1.1.- Resultados con CTAB

La concentración de tensioactivo en solución y la concentración de tensioactivo adsolubilizado se puede conocer mediante valoración potenciométrica con SDS. Por otra parte con UV-visible se puede conocer la concentración de 2-naftol en solución. Con estos datos se puede calcular la fracción molar de 2-naftol en solución (X_a) y adsolubilizado (X_m). Aplicando estos valores a la Ecuación 5, se puede representar la constante de adsolubilización (K_m) con respecto a la fracción molar de 2-naftol adsolubilizado (X_m).

$$K_m = \frac{X_m}{X_a}$$

Ecuación 5. Constante de adsolubilización.

La fracción molar de 2-naftol adsolubilizado (X_m) evoluciona desde aproximadamente 0,5 hasta 0,9 (Figura 109 y Figura 110). Debido a que el 2-naftol no tiene cargas al pH de trabajo (pH 7), solo podrá ser adsolubilizado, no adsorbido. Existen diferentes maneras de adsolubilizarse, en el interior de la doble capa, o junto al tensioactivo en la empalizada.

CAPÍTULO 3. Relación entre la estructura de la bicapa, la adsolubilización y la fotocatalisis

Debido a la propiedad polar de la molécula de 2-naftol, se espera sea adsolubilizada en la empalizada, pero se observa que la pendiente entre la constante de adsolubilización (K_m) vs X_m (Ecuación 9) es positiva. El 2-naftol está, por tanto, situándose preferentemente en el interior de la doble capa. Algunos autores, ya habían observado también comportamientos diferentes, como es el caso de J. Dickson *et al.* [205], que observaron una adsolubilización equitativa en empalizada (es decir, con $K_m=0$) y corazón de la bicapa de 2-naftol en bicapas de CTAB sobre sílica a pH 8.

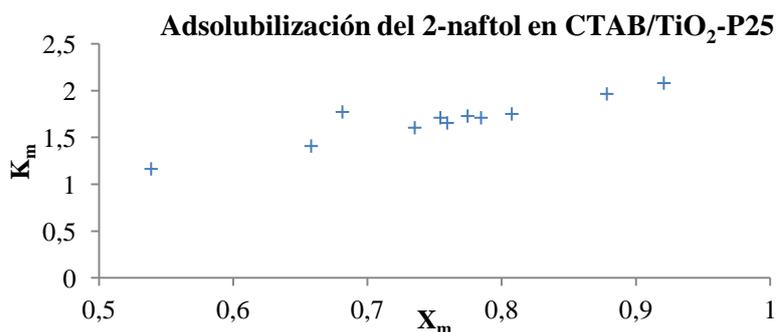


Figura 109.- Representación de los valores de la constante de adsolubilización respecto a la evolución de la fracción molar del 2-naftol adsolubilizado a pH 7 en CTAB/TiO₂-P25.

En cuanto a la capacidad de adsolubilización máxima alcanzada, cuando la concentración de TiO₂-P25 añadido es más baja, la concentración adsolubilizada de 2-naftol por gramo de TiO₂-P25 es más alta, alcanzándose hasta $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol/g para 30ppm de TiO₂. Este valor es ligeramente superior al encontrado en bibliografía de 2-naftol en CTAB/SiO₂ por J. Harwell *et al.* [94] donde consiguen adsolubilizar $3,7 \cdot 10^{-4}$ mol/g y en CTAB/SiO₂ por K. Esumi *et al.* [206] de $0,035 \cdot 10^{-3}$ mol/g.

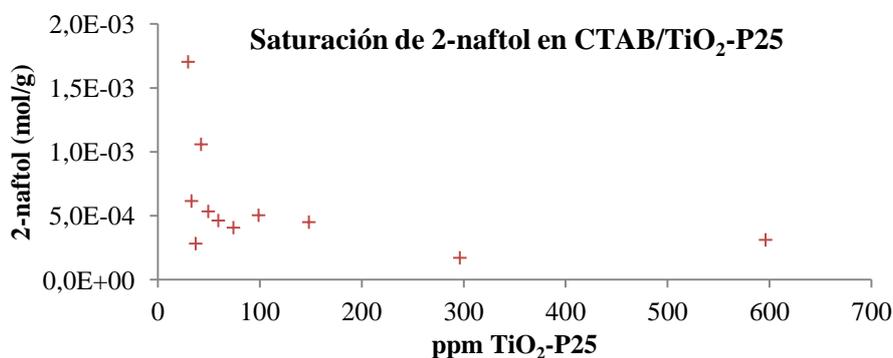


Figura 110.- Representación de la cantidad en moles de 2-naftol adsolubilizada por g de TiO₂-P25. En este test se ha trabajado con 0,4mM de 2-naftol, 0,5mM de CTAB, 10mM de NaCl, pH 7 y diferentes concentraciones de TiO₂-P25.

Concluyendo, el 2-naftol tiene preferencia a adsolubilizarse en el interior de la bicapa que se forma en el complejo CTAB/TiO₂-P25, alcanzando concentraciones máximas de $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol/g.

3.2.2.1.2.- Resultados con dDDAB

Por otra parte, también se ha realizado el estudio de saturación del 2-naftol en dDDAB, utilizando una concentración de 0,1mM, por tal de estudiar el efecto que pudiera tener un tensioactivo de más de una cadena alquílica.

Estudiando el valor de la constante de adsolubilización (Figura 111), se observa que, primeramente se adsolubiliza igual en la empalizada que en el centro de la bicapa, para más tarde, a concentraciones de 2-naftol adsolubilizadas mucho más altas ($>0,96$, que corresponde con 98ppm de TiO₂-P25), este pasa a adsolubilizarse preferentemente en el centro de la bicapa.

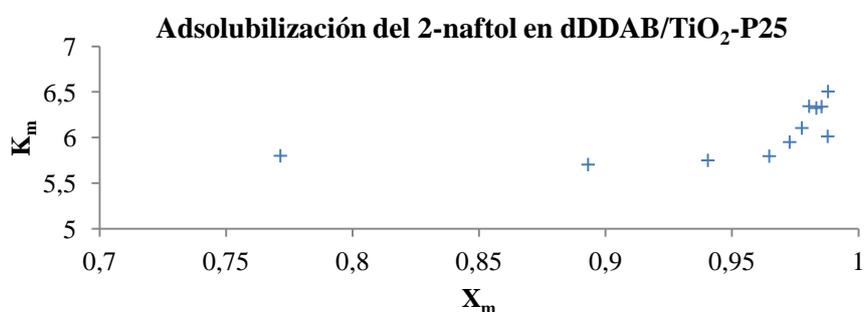


Figura 111.- Representación de los valores de la constante de adsolubilización respecto a la evolución de la fracción molar del 2-naftol adsolubilizado a pH 7 en dDDAB/TiO₂-P25.

Al analizar la saturación de 2-naftol con dDDAB/TiO₂-P25 a pH 7, los resultados obtenidos muestran (Figura 112) una mayor cantidad de 2-naftol adsolubilizada a 30ppm de TiO₂-P25 en dispersión, alcanzando adsolubilizaciones máximas de 2-naftol de $1,45 \cdot 10^{-3}$ mol/g para 30ppm de TiO₂-P25.

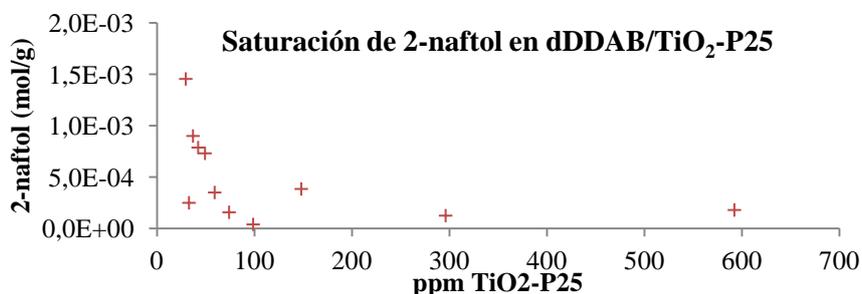


Figura 112.- Representación de la cantidad en moles de 2-naftol adsolubilizada por g de TiO₂-P25. En este test se ha trabajado con 0,4mM de 2-naftol, 0,1mM de dDDAB, 10mM de NaCl, pH 7 y diferentes concentraciones de TiO₂-P25.

CAPÍTULO 3. Relación entre la estructura de la bicapa, la adsolubilización y la fotocatalisis

Por tanto, con dDDAB se alcanzan concentraciones máximas adsolubilizadas similares a las alcanzadas con CTAB, pero a concentraciones de tensioactivo en solución inferiores.

3.2.2.1.3.- Resultados con SDS

Finalmente, también se ha estudiado el efecto de adsolubilizar 2-naftol a pH 3 en SDS/TiO₂-P25. En este caso se ha trabajado con una concentración de 2mM de SDS, manteniendo constante el resto de parámetros.

La pendiente de la constante de adsolubilización vs X_m (Figura 113) muestra una clara preferencia de adsolubilización del 2-naftol en el centro de la molécula (pendiente positiva).

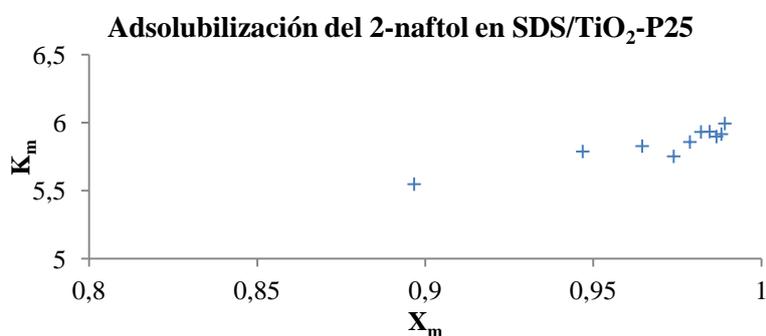


Figura 113.- Representación de los valores de la constante de adsolubilización respecto a la evolución de la fracción molar del 2-naftol adsolubilizado a pH 7 en SDS/TiO₂-P25.

Por otra parte, al igual que en los casos anteriores, la cantidad adsolubilizada máxima se consigue a concentraciones bajas de TiO₂-P25, alcanzar un máximo en 30 ppm con $3,71 \cdot 10^{-4}$ mol/g.

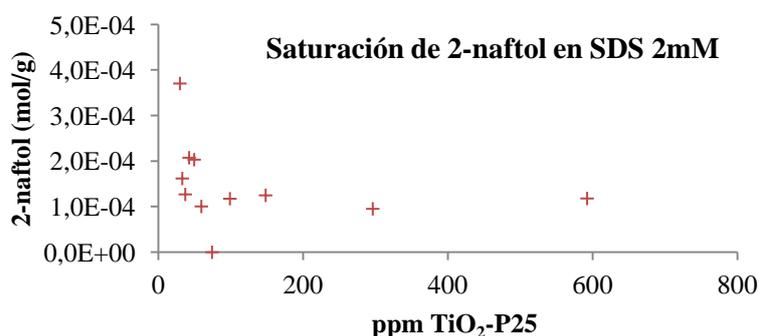


Figura 114.- Representación de la cantidad en moles de 2-naftol adsolubilizada por g de TiO₂-P25. En este test se ha trabajado con 0,4mM de 2-naftol, 2mM de SDS, 10mM de NaCl, pH 7 y diferentes concentraciones de TiO₂-P25.

Por tanto, la concentración máxima adsolubilizada con SDS es inferior a las alcanzadas con CTAB y dDDAB, aunque la concentración de tensioactivo utilizado ha sido superior.

3.2.2.1.4.- Conclusiones

Si se analizan los resultados a las concentraciones estudiadas de los test de saturación con los diferentes tensioactivos (Figura 115) no se observa una concentración de saturación por adsolubilización constante, si no que esta varía en función de la concentración de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ presente, siendo más alta a medida que se disminuye la cantidad de $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Por otra parte, en función del tensioactivo utilizado, la capacidad de adsolubilizar 2-naftol varía, obteniéndose una mayor adsolubilización para el CTAB/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$, seguida del dDDAB/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y finalmente del SDS/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$ para las concentraciones de trabajo.

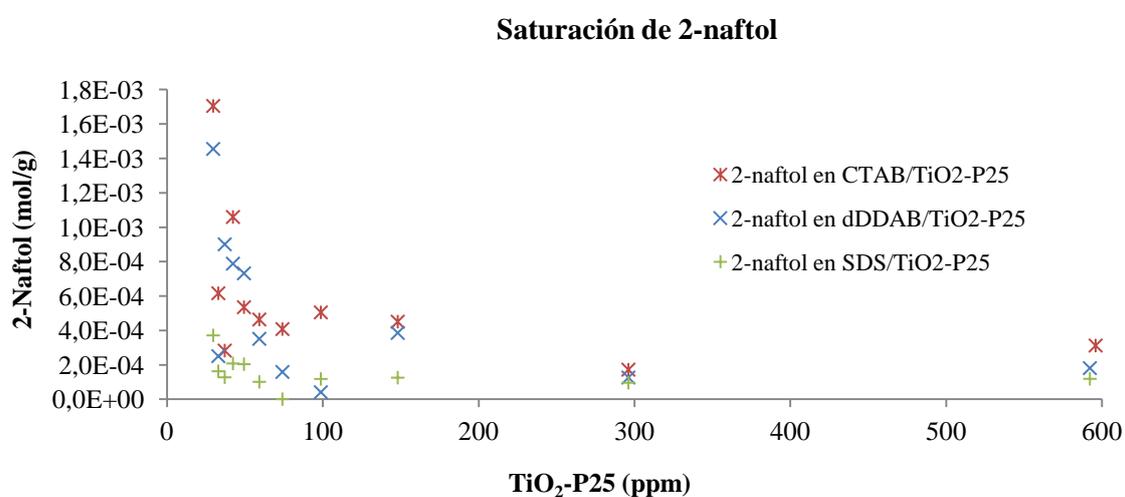


Figura 115.- Representación de la capacidad de adsolubilización de las diferentes mezclas de CTAB/P25, dDDAB/P25 y SDS/P25 con 0,4mM de 2-naftol.

3.2.2.2.- Estudio de cinética de adsolubilización del 2-naftol

Se ha realizado las cinéticas de adsorción de 0,4mM de 2-naftol en $\text{TiO}_2\text{-P25}$ así como las de adsolubilización para los compuestos SDS/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$, CTAB/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$, dDDAB/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

3.2.2.2.1.- Resultados

Al analizar los resultados de concentración presente de 2-naftol en solución se observa que para el caso donde solo hay $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y para el caso donde tenemos SDS/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$, la adsorción y adsolubilización, respectivamente encontrada, es muy baja, no superando los 0,3mM de 2-naftol en solución. Sin embargo, para CTAB/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y para dDDAB/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$ las concentraciones en solución bajan a 0,2 y 0,25 respectivamente.

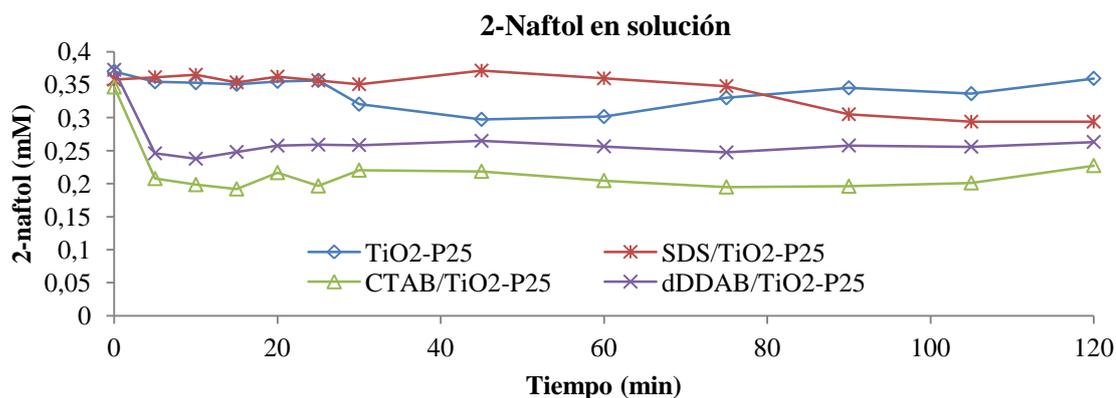


Figura 116.- Representación de la concentración de 2-naftol en solución a lo largo del tiempo cuando existen en suspensión 250ppm de TiO₂-P25 y diferentes concentraciones de tensioactivo (0,5mM CTAB, 2mM de SDS y 0,1mM de dDDAB).

Si se analiza la concentración de 2-naftol adsolubilizado en mol/g, se observa igualmente que el CTAB/TiO₂-P25 y el dDDAB/TiO₂-P25 son capaces de adsolubilizar 2-naftol en concentraciones de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/g.

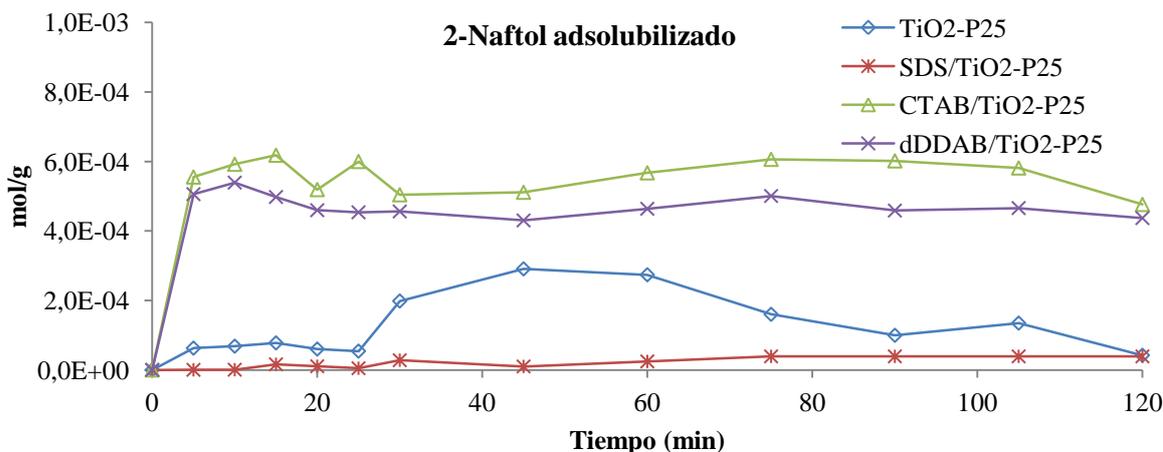


Figura 117.- Representación del 2-naftol adsolubilizado en una concentración inicial de 0,4mM sobre 250ppm de TiO₂-P25.

3.2.2.2.2.- Conclusiones

Los tensioactivos dDDAB y CTAB forman bicapas capaces de adsolubilizar 2-naftol, la primera a 0,1mM y la segunda a 0,5mM.

Sin embargo el SDS, aunque es capaz de formar bicapas, estas parecen no ser capaces de adsolubilizar 2-naftol. El SDS, tiene una cadena de 12 carbonos, por lo que la micropolaridad que genera en su interior es mayor que la que pueden generar bicapas de CTAB con 16 carbonos. K. Kalyanasundaram *et al.* [88] midieron la λ_{max} de emisión del PyCHO en micelas de

CTAB y de SDS en solución acuosa, obteniendo valores de 440 y 455nm respectivamente. Debido a que la λ_{max} de emisión está relacionada linealmente con la micropolaridad del medio, demostraron que esta era menor en las micelas de CTAB que en las de SDS. Consecuentemente, las bicapas de CTAB tendrán una micropolaridad menor que las de SDS, y por ello podrán adsolubilizar mejor componentes apolares.

El dDDAB tiene también 12 carbonos en la cadena, pero debido a que se trata de un tensioactivo con doble cadena alquílica su capacidad de adsolubilización es mayor, tal y como describieron K. Esumi *et al.* [90], quienes además relacionaron estas propiedades por presentar también una micropolaridad menor que sus equivalentes monoalquílicos.

El TiO₂-P25 solo, por estar en suspensión a pH neutro, prácticamente no tiene cargas, dándole cierta hidrofobicidad a su superficie. Este es capaz de atraer ligeramente al 2-naftol por adsorción, ya que tiene dos anillos alifáticos con propiedades apolares y además se trata de una molécula neutra.

3.2.3.- Adsolubilización de Verde de Malaquita (VM)

3.2.3.1.- Estudio de saturación de Verde de Malaquita (VM)

Se estudia la capacidad de adsolubilización de VM para una concentración de 10ppm de VM, 2mM de SDS, y diversas concentraciones de TiO₂-P25. Para el estudio de la adsolubilización se ha trabajado a pH 3 para que el tensioactivo se adsorba sobre el TiO₂-P25 y 10mM de NaCl. Finalmente las soluciones se han vuelto a poner a pH neutro.

Para este estudio solamente se ha podido utilizar SDS de los tensioactivos seleccionados por ser un tensioactivo aniónico. El VM tiene carga positiva y con los tensioactivos catiónicos no se observaría el fenómeno de la adsolubilización.

3.2.3.1.1.- Resultados

Debido a que el VM estará cargado positivamente, se espera que se adsolubile en la empalizada de la bicapa de SDS.

Si se analiza la constante de adsolubilización (Figura 118), se observa que la pendiente de K_m vs X_m es positiva, por lo que se está situando preferiblemente en el interior de la bicapa, no en la empalizada. El VM se trata de una molécula muy grande de características apolares. Su doble enlace en el interior de la molécula le permite tener menos movimientos rotacionales [207]. Parece que esta característica le da cierta prioridad a situarse en la zona central de la bicapa, ya que su zona apolar además de ser grande le da cierto impedimento estérico que favorece su posicionamiento en el interior en vez de en la empalizada.

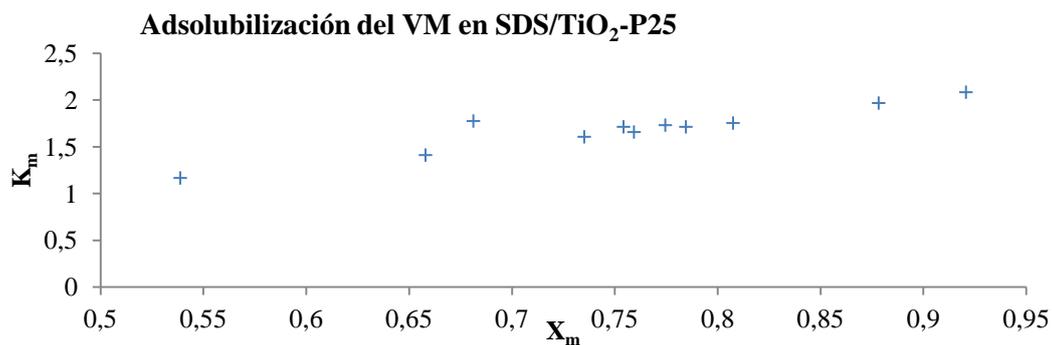


Figura 118.- Representación de los valores de la constante de adsolubilización respecto a la evolución de la fracción molar del VM adsolubilizado a pH 7 en SDS/TiO₂-P25.

En cuanto a la capacidad de adsolubilización máxima alcanzada, la concentración adsolubilizada de VM por gramo de TiO₂-P25 es más alta cuando la concentración de TiO₂-P25 añadido es más baja, alcanzándose hasta $7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/g para 33 ppm de TiO₂-P25 (Figura 119).

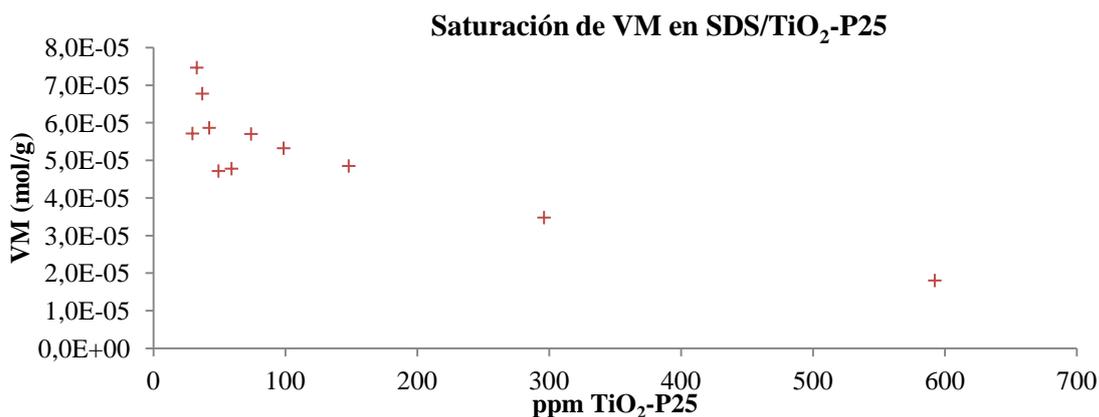


Figura 119.- Representación de las concentraciones de VM adsolubilizados por gramo de TiO₂-P25 en presencia de 2mM de SDS a pH neutro.

3.2.3.1.2.- Conclusiones

El VM se adsolubiliza preferentemente en el interior de la bicapa, ya que la pendiente de la recta al representar K_m vs X_m es positiva. Debido a la carga positiva deslocalizada que tiene la molécula, se podría suponer que se podría adsolubilizar mejor en la empalizada, ya que tiene una zona polar y otra apolar, pero debido a su gran tamaño y a la presencia de un doble enlace en el interior de la molécula que hace que tenga así más impedimento estérico [207], el VM tiene más afinidad a adsolubilizarse en el interior de la bicapa.

Se observa que existe un máximo de adsolubilización al alcanzar los $7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/g, por tanto, se ha llegado a la saturación.

A medida que se va incrementando la concentración de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ la concentración adsolubilizada baja. Esto es debido a que existe más superficie capaz de adsolubilizar y por tanto el porcentaje relativo (mol/g) disminuye, aunque el absoluto aumente.

3.2.3.2.- Estudio de cinética de adsolubilización del Verde de Malaquita (VM)

Para la realización del estudio de la cinética de adsorción del VM se han estudiado lo siguientes tests:

- Se ha valorado la capacidad de adsorción de VM por el $\text{TiO}_2\text{-P25}$ a pH neutro y con 10mM de NaCl.
- Generando una bicapa de SDS/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$ in situ en la solución. A partir de una concentración neutra de 2mM de SDS con 250ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y 10mM de NaCl, se le añade una alícuota de VM concentrado para alcanzar la concentración deseada de VM.
- A partir de una solución concentrada de SDS con $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (SDSc/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$). Se añade una alícuota del concentrado a pH neutro y 10mM de NaCl, a una solución que contenga el VM a la concentración de estudio. La concentración final es de 0,1mM de SDS y de 250ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$

Las concentraciones de VM se han calculado mediante el valor de la absorbancia del sobrenadante en UV-visible a $\lambda=617\text{nm}$.

3.2.3.2.1.- Resultados

Se analizan los resultados de la concentración de VM adsolubilizada en los tres tests. Los resultados obtenidos muestran que el test que parte de una concentración inicial de 2mM de SDS y el que parte de una solución concentrada son capaces de adsolubilizar VM. El que parte de una solución concentrada, se observa que a partir del minuto 30, la bicapa empieza a diluirse, liberando parte del VM adsolubilizado inicialmente.

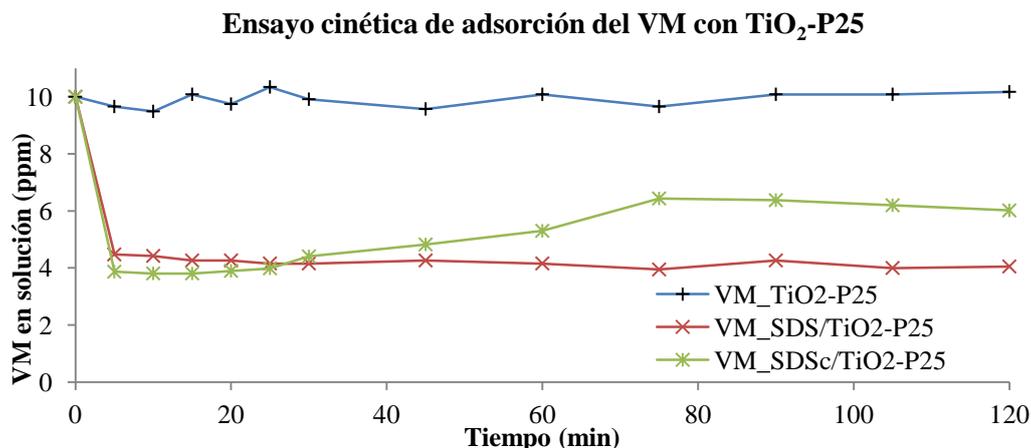


Figura 120.- Cinética de adsorción del VM por TiO₂-P25 y de adsolubilización del SDS/TiO₂ y SDS_c/TiO₂.

Si analizamos los resultados como mol/g de VM adsolubilizado (Figura 121), en el caso del test de SDS/TiO₂-P25, se alcanza una adsolubilización de $6 \cdot 10^{-5}$ mol/g, y en el del test a partir de SDS_c/TiO₂-P25 de $6,8 \cdot 10^{-5}$ mol/g. Como se puede observar, la adsorción del VM se ha producido casi instantáneamente en presencia de SDS. A partir del minuto 30, para este último caso, la concentración adsolubilizada disminuye hasta los $4,4 \cdot 10^{-5}$ mol/g (Figura 120) debido a una dilución de la bicapa en solución.

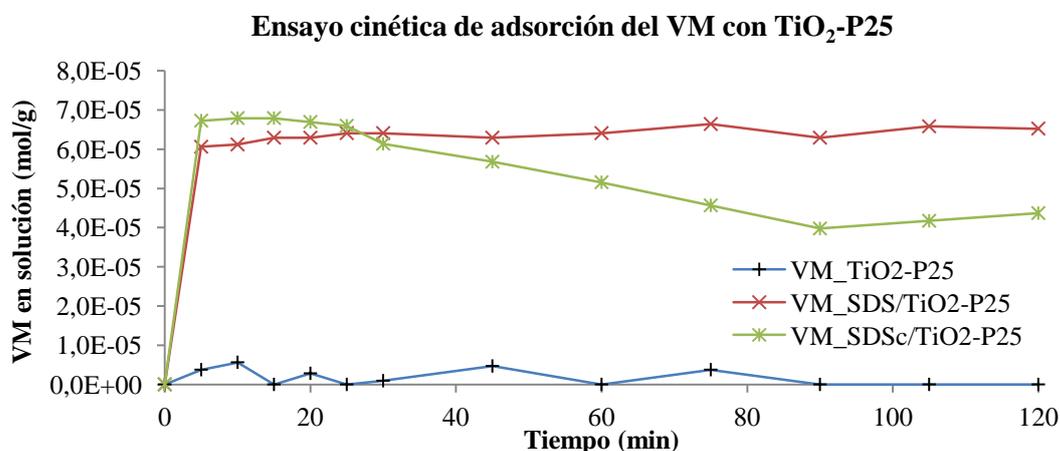


Figura 121.- Cinética de adsorción del VM por TiO₂-P25 y de adsolubilización del SDS/TiO₂ y SDS_c/TiO₂ expresado en mol/g.

3.2.3.2.2.- Conclusiones

Las bicapas de SDS son capaces de adsolubilizar VM, mejorando la adsorción del TiO₂-P25 solo.

Cuando se parte de una solución concentrada de SDS, las bicapas están formadas y por tanto son capaces de adsolubilizar VM. A medida que pasa el tiempo, la bicapa de SDS se va diluyendo en la solución, liberando con ello parte del VM que había adsolubilizado inicialmente.

3.2.4.- Adsolubilización del diclofenaco (DCF)

3.2.4.1.- Estudio de saturación del diclofenaco (DCF)

Se estudia la capacidad de adsolubilización del DCF para una concentración de 0,5mM de CTAB, 250ppm de TiO₂-P25 y diversas concentraciones de DCF. Necesariamente se ha de trabajar con tensioactivos catiónicos, ya que la carga del DCF a pH neutro es negativa. Para el estudio de la adsolubilización se ha trabajado a pH neutro.

3.2.4.1.1.- Resultados

Conociendo la concentración en solución del tensioactivo (a través de valoración potenciométrica) y la concentración de tensioactivo adsolubilizado, se puede pasar a calcular la fracción molar de DCF en solución (X_a) y adsolubilizado (X_m). Aplicando estos valores a la Ecuación 9, se puede representar la constante de adsolubilización (K_m) con respecto a la fracción molar de DCF adsolubilizado (X_m).

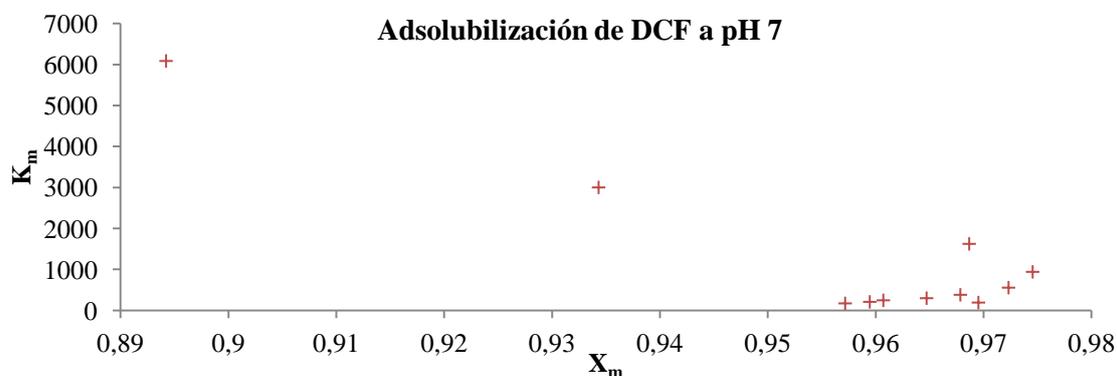


Figura 122.- Representación de los valores de la constante de adsolubilización respecto a la evolución de la fracción molar del DCF adsolubilizado.

Los resultados de saturación obtenidos muestran que la fracción molar de DCF adsorbido es muy alta en todos los casos. Esto puede ser debido a la favorable atracción por cargas que existe en la superficie además de las altas concentraciones de DCF con las que se ha trabajado.

Hasta alcanzar la fracción molar de 0,96 de DCF adsolubilizado, que corresponde con una concentración en solución de 200ppm, se observa una disminución de la constante de la

CAPÍTULO 3. Relación entre la estructura de la bicapa, la adsolubilización y la fotocatalisis

Ecuación 5. Esto es debido a que el DCF se ha ido situando mayoritariamente en la empalizada de la doble capa [89]. A partir de dicha concentración, el valor de la K_m permanece constante.

Si se observa la Figura 123 se puede ver que a partir de 300ppm de DCF, La concentración de adsolubilizada no solo no aumenta si no que disminuye ligeramente. Por tanto, se ha encontrado un máximo de concentración adsolubilizada de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/g. A partir de este punto, la concentración adsolubilizada disminuye.

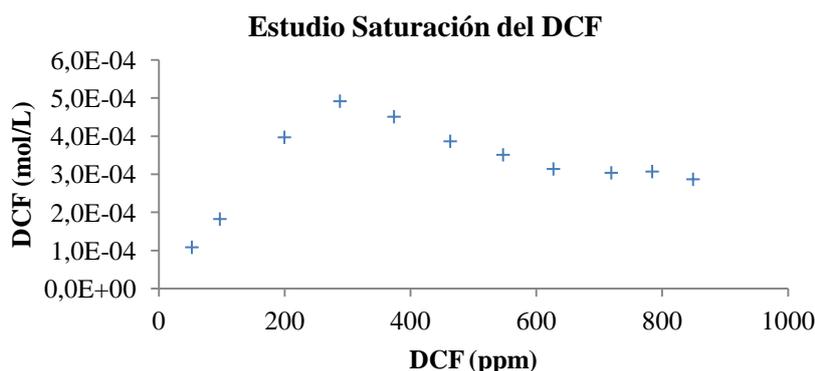


Figura 123.- Representación de los valores de DCF adsolubilizados (mol/L) en un sistema de 0,5mM de CTAB, 250ppm de TiO_2 -P25 y diferentes concentraciones de DCF en solución (ppm).

3.2.4.1.2.- Conclusiones

Se alcanza la saturación con DCF en $5 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Hasta $4 \cdot 10^{-4}$ mol/g, la adsolubilización de DCF en la bicapa ha sido preferentemente en la empalizada. A partir de aquí, a medida que se incrementa la concentración de DCF, este se adsolubilizará indistintamente en empalizada o interior de la bicapa (K_m no tiene pendiente a partir de este punto).

3.2.4.2.- Estudio de cinética de adsolubilización del DCF

La cinética de adsorción se ha valorado con diferentes bicapas de tensioactivos en TiO_2 -P25 y en diferentes situaciones así como la referencia solo con TiO_2 -P25. Concretamente, los ensayos realizados han sido los siguientes:

- Adsorción de DCF con referencia (TiO_2 -P25). Para poder valorar el porcentaje de DCF adsolubilizado, primero se ha estudiado la concentración de DCF que es capaz de adsorberse sobre TiO_2 -P25 sin ayuda de tensioactivos.
- Adsolubilización de DCF con CTAB/ TiO_2 -P25. Se ha estudiado la capacidad de adsolubilización de una bicapa de CTAB sobre TiO_2 -P25.

- Adsolubilización de DCF con dDDAB/TiO₂-P25. Al igual que en el caso anterior, se ha estudiado la capacidad de adsolubilizar DCF por una bicapa de dDDAB sobre TiO₂-P25 a su concentración de CMC.
- Adsolubilización de DCF utilizando una alícuota de concentrado de solución de dDDAB/TiO₂-P25.

3.2.4.2.1.- Resultados

Como se puede observar en Figura 124, no se observa una adsorción de DCF sobre el TiO₂-P25. La concentración se mantiene constante en solución.

En cuanto a la adsolubilización del DCF en CTAB/TiO₂-P25, esta es prácticamente instantánea (Figura 124), habiéndose eliminado prácticamente de la solución en menos de 5 minutos.

El dDDAB 1mM ofrece mucha menos capacidad de adsolubilización que el de 0,1mM. Los cálculos realizados previamente con fluoresceína, mostraban una adsolubilización máxima a 1mM (Figura 107). Sin embargo, cuando observamos la adsolubilización de DCF obtenida a 0,1mM de dDDAB, que es la concentración residual que queda en solución tras añadir la alícuota con el concentrado de dDDAB/TiO₂-P25, esta es muy superior (Figura 124), y coincide con el valor de la CMC con fuerza iónica de 10mM (Figura 106)

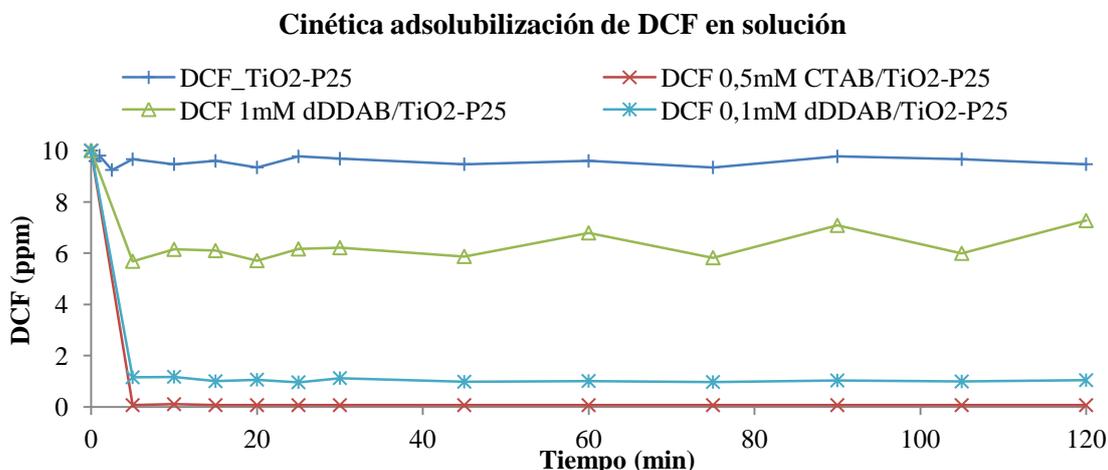


Figura 124.- Adsorción de DCF por TiO₂-P25 y adsolubilización de DCF por 0,5mM de CTAB/TiO₂-P25, 1mM dDDAB/ TiO₂-P25 y 0,1mM dDDAB/ TiO₂-P25.

Si se analizan los resultados en mol/g adsolubilizados, se observa que se alcanzan los $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/g para CTAB/TiO₂-P25, seguido del 0,1mM dDDAB/TiO₂-P25 con $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Los otros dos test obtienen resultados inferiores, de $6 \cdot 10^{-5}$ mol/g para 1mM de dDDAB/TiO₂-P25 y de prácticamente 0 ($5 \cdot 10^{-6}$ mol/g) para la adsorción sola con TiO₂-P25.

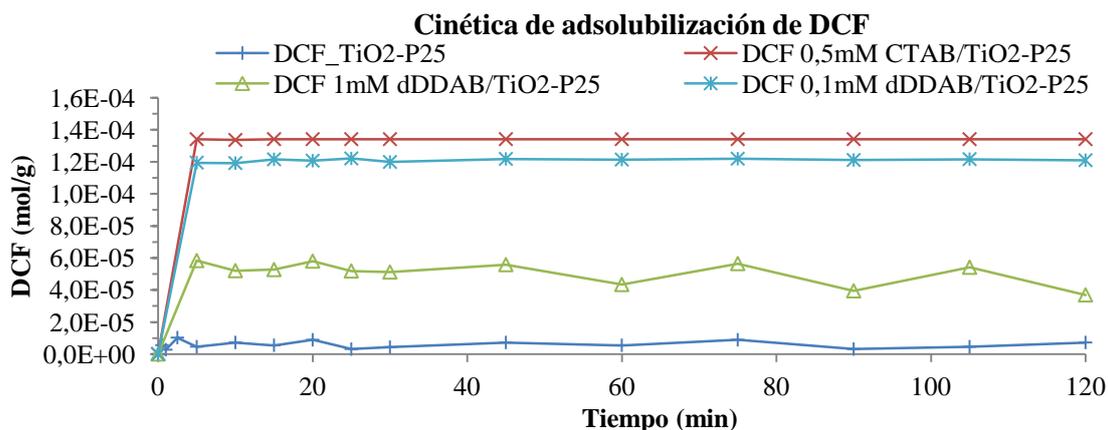


Figura 125.- Adsorción y adsolubilización de DCF expresado en mol/g por TiO_2 -P25, por 0,5mM de CTAB/ TiO_2 -P25, 1mM dDDAB/ TiO_2 -P25 y 0,1mM dDDAB/ TiO_2 -P25.

3.2.4.2.2.- Conclusiones

Las bicapas de CTAB y dDDAB son capaces de adsolubilizar DCF, mejorando la adsorción del TiO_2 -P25 solo. A las concentraciones de trabajo estudiadas, el CTAB se muestra ligeramente mejor adsolubilizando DCF que el dDDAB.

Cuando se parte de una alícuota de una solución concentrada de dDDAB/ TiO_2 -P25, las bicapas inicialmente están formadas y por tanto son capaces de adsolubilizar DCF. A medida que pasa el tiempo en la solución más diluida, la bicapa de dDDAB se mantiene estable en solución, al menos durante 2h. El hecho de tener dos cadenas alifáticas mejora la resistencia de la bicapa a la dilución [136].

3.3.- Resultados de las degradaciones fotocatalíticas en H_2O miliQ

3.3.1.- Fotocatálisis con 2-naftol

3.3.1.1.- Resultados

Se observa que la fotólisis por ella sola es capaz de degradar más cantidad de 2-naftol que en presencia de TiO_2 -P25 (Figura 126). Esto es debido a que el TiO_2 -P25 es capaz de adsorber UV, no permitiendo que se degrade tan rápidamente el 2-naftol como en la fotólisis.

CAPÍTULO 3. Relación entre la estructura de la bicapa, la adsolubilización y la fotocatalisis

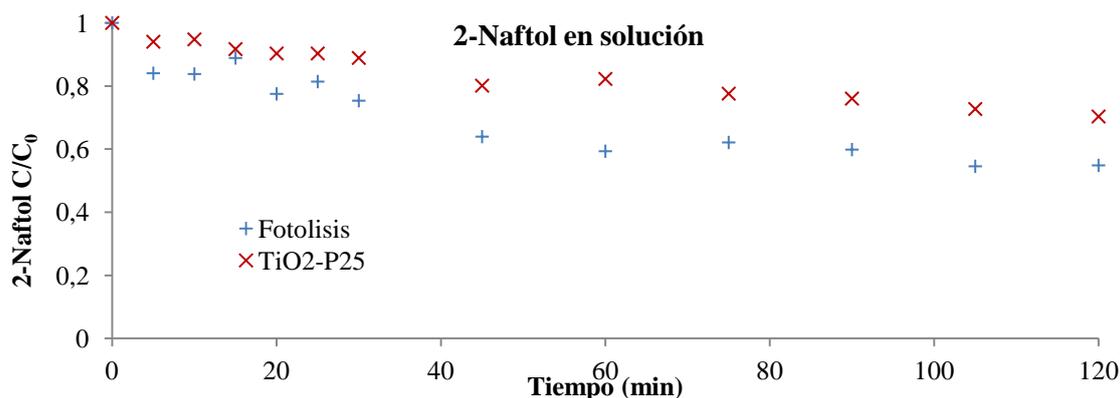


Figura 126.- Degradación fotocatalítica del 2-naftol en presencia de luz UV (315-400nm) con 250ppm deTiO₂-P25 y fotólisis del 2-naftol en iguales condiciones. (C₀= 0,4mmol/L)

Si se observan los diferentes cromatogramas finales del proceso de fotólisis (Figura 127) y de fotocatalisis (Figura 128) con TiO₂-P25, se puede observar la aparición de diferentes picos que aparecen antes que el 2-naftol (que aparece a los 4,3 minutos). Estos picos corresponden a productos de degradación debido a la incidencia de UV. Se observa que los productos de degradación en ambos gráficos son diferentes.

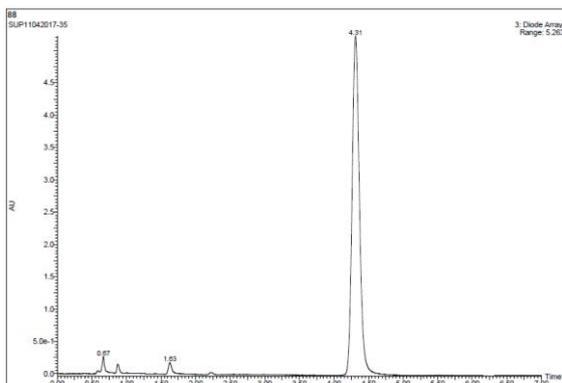


Figura 127.- Cromatograma del último punto del test de fotólisis del 2-naftol, tras haber estado 120 minutos en exposición a UV.

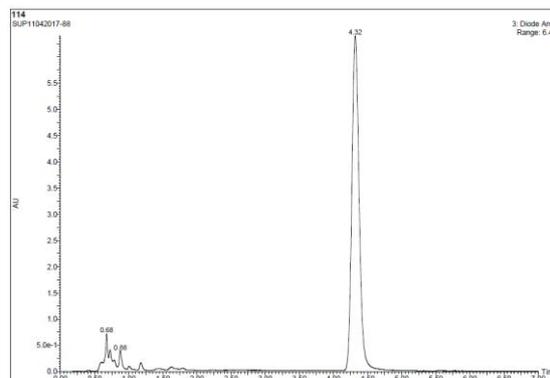


Figura 128.- Cromatograma del último punto del test de fotocatalisis con TiO₂-P25 del 2-naftol, tras haber estado 120 minutos en exposición a UV.

Los resultados obtenidos con tensioactivo muestran que se obtiene una mayor degradación del 2-naftol para las mezclas de CTAB/TiO₂-P25, seguidas de SDS/TiO₂-P25, TiO₂-P25 y dDDAB/TiO₂-P25 (Figura 129). Aun así, los resultados muestran una capacidad de fotodegradar el 2-naftol bastante similar.

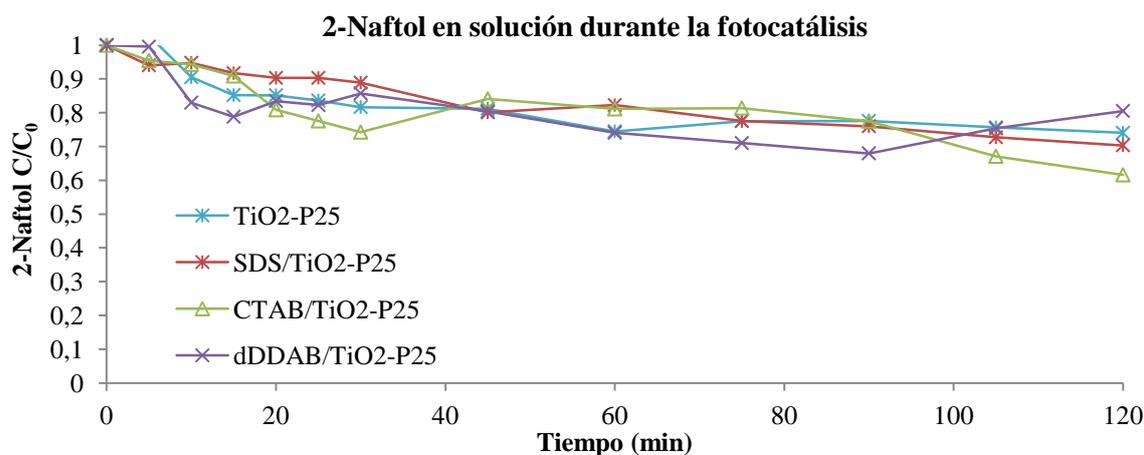


Figura 129.- Evolución de la concentración del 2-naftol en solución en el proceso de fotocátalisis con los diferentes tipos de tensioactivos.

Al intentar conocer la totalidad del 2-naftol sin degradar (en solución y adsolubilizado), mediante la adición de tensioactivo de carga iónica opuesta, se ha observado que no se ha conseguido liberar la totalidad del 2-naftol presente, por lo que no se ha podido conocer, en este caso, la concentración total, si no solamente la concentración en solución.

3.3.1.2.- Conclusiones

La fotólisis se muestra una técnica más efectiva para la eliminación del 2-naftol que la fotocátalisis en el rango de UV de trabajo, ya que se sabe que fotodegrada a longitudes de onda inferiores a 340nm [165].

Comparando las diferentes fotocátalisis con los diferentes tensioactivos, no se observan diferencias significativas entre ellos tras 120 minutos de exposición.

En cuanto a la liberación del 2-naftol adsolubilizado, no ha sido posible obtener este dato debido a que el 2-naftol no se ha podido liberar correctamente mediante la técnica de adición de un tensioactivo de carga opuesta. Esto podría haber pasado debido a varios factores:

- Se había observado una pendiente positiva de la recta que relaciona la K_m vs X_m , lo que hacía referencia a su preferencia de adsolubilización en el centro de la bicapa (Figura 109 y Figura 113). Esta preferencia puede estar relacionada con una mayor afinidad a quedar adsolubilizada por la monocapa residual que deben quedar todavía adsolubilizada sobre el TiO_2 -P25 tras la adición del tensioactivo de carga opuesta, evitando así su total liberación al medio.

- Por otra parte, su baja solubilidad, solo de 66ppm, puede estar afectando a potenciar este efecto, ya que el 2-naftol tendrá mucha más afinidad por las cadenas alifáticas que todavía queden adsorbidas sobre la superficie del TiO₂-P25 que por el medio.

3.3.2.- Fotocatálisis con Verde de Malaquita (VM)

3.3.2.1.- Resultados

Los resultados que se muestran en la Figura 130 hacen referencia a la concentración total de VM, esto es la suma de la concentración en solución juntamente con la concentración adsolubilizada.

Al trabajar con el fenómeno de la adsolubilización, los efectos de degradación del VM mediante la utilización de luz UV se ven incrementados (Figura 130). Por otra parte, al trabajar con la muestra concentrada, se observa que, aunque la concentración de tensioactivo en solución es mucho más baja (0,1mM), los resultados obtenidos son similares a los obtenidos con 2mM de SDS.

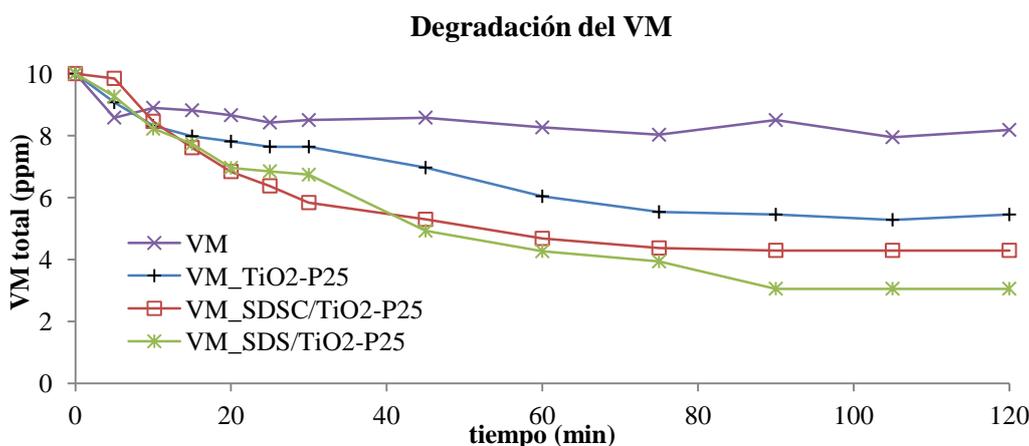


Figura 130.- Representación de la concentración total de VM presente en las soluciones durante el proceso de fotocatalisis (ppm). VM (fotólisis del VM), VM_TiO₂-P25 (fotocatálisis del VM con TiO₂-P25), VM_SDSC/TiO₂-P25 (fotocatálisis del VM tras haber añadido una alícuota de concentrado de 10mM de SDS con TiO₂-P25) y VM_SDS/TiO₂-P25 (fotocatálisis de VM en solución 2mM de SDS con 250ppm de P25).

Si se analizan el VM en solución a lo largo de todo el proceso de fotocatalisis, se observa que a partir del minuto 20, la concentración de VM en solución (Figura 132) es constante para SDS/TiO₂-P25 (VM_SDS/TiO₂-P25) y SDSC/TiO₂-P25 (VM_SDSC/TiO₂-P25), mientras que para el proceso de fotocatalisis sin tensioactivo (VM_TiO₂-P25) va degradando lentamente hasta el minuto 80, donde a partir de aquí se mantiene constante.

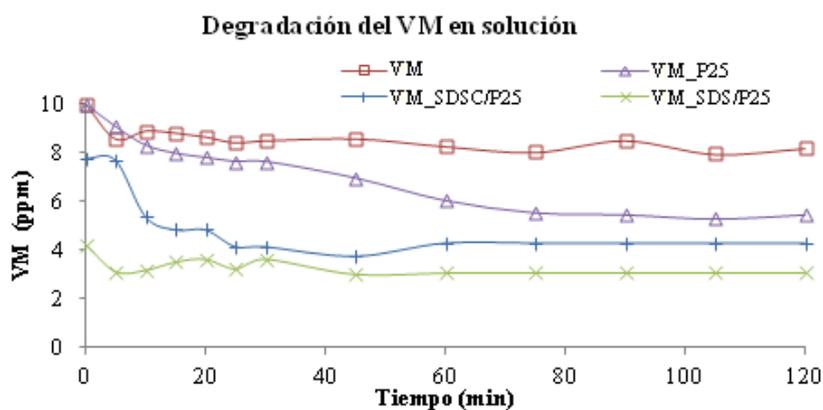


Figura 131.- Representación de la concentración de VM en solución a lo largo del proceso de degradación fotocatalítica.

Por otra parte, si se observa la evolución de la concentración de VM adsolubilizado durante el proceso de fotocatalisis para los tests con SDS (Figura 132), esta va disminuyendo durante todo el proceso.

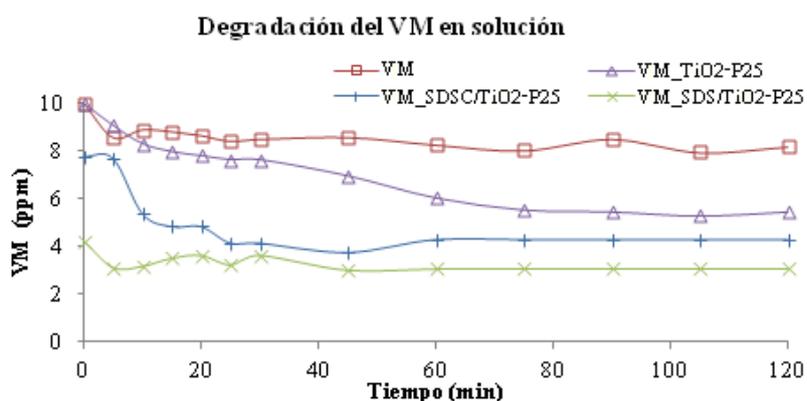


Figura 132.- Representación de la concentración de VM adsolubilizado a lo largo del proceso de degradación fotocatalítica

3.3.2.2.- Conclusiones

El VM prácticamente no se fotodegrada por sí solo en presencia de UV (Figura 130). Cuando se añade el TiO₂-P25, el VM se fotodegrada en presencia de UV, pero su velocidad de fotocatalisis es más lenta que en presencia de tensioactivos.

El complejo SDS/TiO₂-P25 se muestra más eficaz que el SDSC/TiO₂-P25. Por lo que mantener una concentración de CMC del SDS en solución durante todo el proceso hace que la fotocatalisis sea mucho más eficaz, ya que la adsolubilización también lo es.

3.3.3.- Fotocatálisis con diclofenaco (DCF)

3.3.3.1.- Resultados

Al mirar la concentración total (en solución y adsolubilizada) de DCF a lo largo del tiempo, se observa que la composición que más rápido degrada el DCF es aquella de 0,1mM de dDDAB/TiO₂-P25. El dDDAB/TiO₂-P25 1mM degrada el DCF a la misma velocidad que el TiO₂-P25 solo. El resto de composiciones degradan el DCF a una velocidad superior a aquella alcanzada por el TiO₂-P25 (Figura 133).

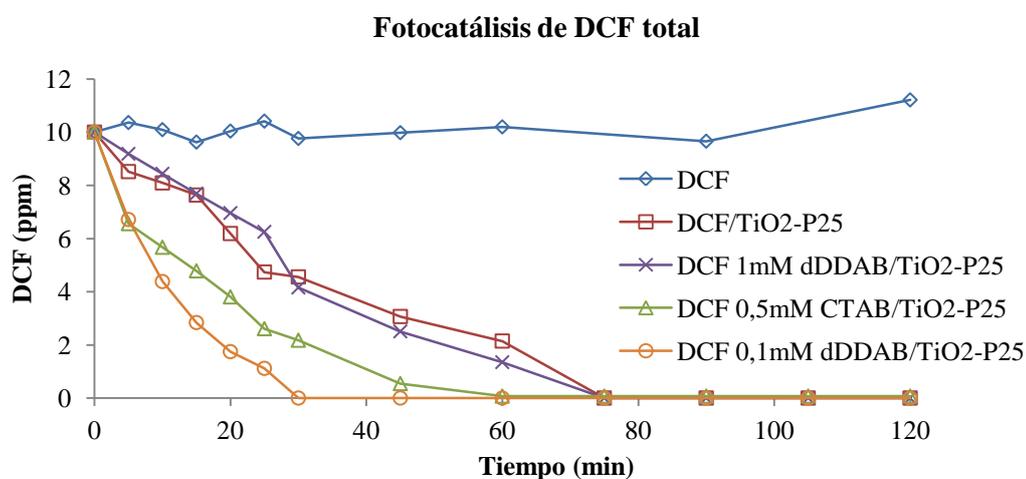


Figura 133.- Concentración de DCF (ppm) total presente a lo largo del tiempo en un proceso de fotocatálisis.

Cuando se estudia la concentración presente en solución de DCF (Figura 134), se observa que, para el caso de CTAB/TiO₂-P25 y para dDDAB/TiO₂ a concentraciones de 0,5mM y 0,1mM de tensioactivo respectivamente, la concentración en solución es muy baja debido al proceso de adsolubilización previo.

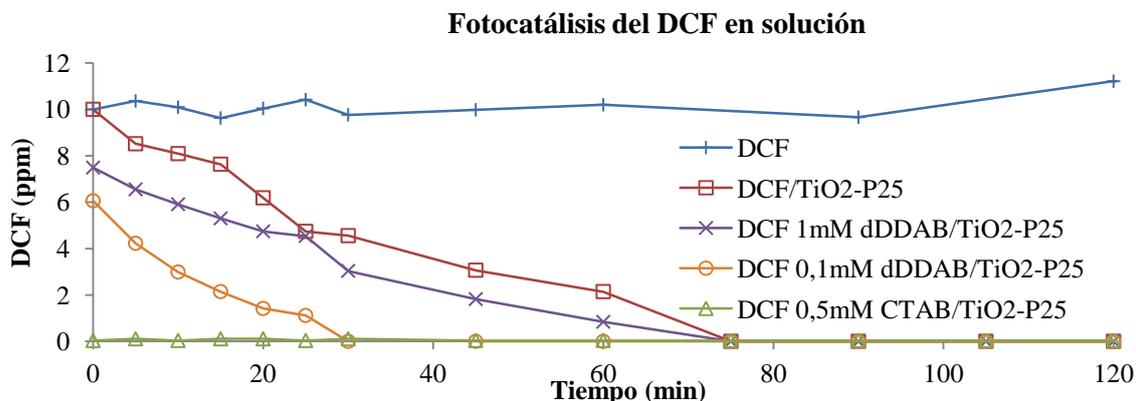


Figura 134.- Concentración de DCF (ppm) en solución a lo largo del tiempo en el proceso de fotocátalisis.

Si se analiza la fotodegradación de la concentración de DCF adsolubilizado (Figura 135), se observa que, en el caso del CTAB/TiO₂-P25, este se degrada totalmente tras 60 minutos, mientras que, para el caso del 0,1mM del dDDAB/TiO₂-P25 consigue hacerlo en 30 minutos.

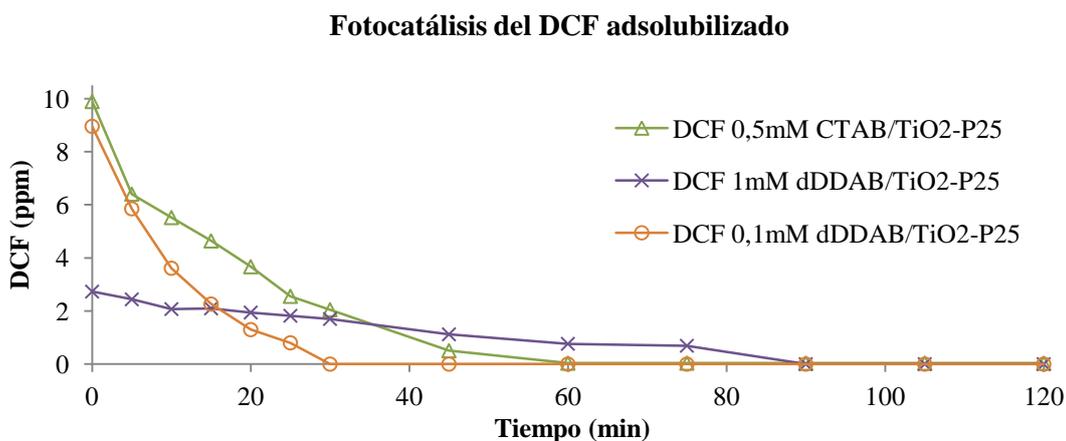


Figura 135.- Concentración de DCF (ppm) adsolubilizado a lo largo del tiempo en el proceso de fotocátalisis.

3.3.3.2.- Conclusiones

La fotocátalisis del DCF es más rápida en presencia del dDDAB/TiO₂-P25 a concentración de 0,1mM.

Por otra parte, aunque la velocidad de degradación del DCF con dDDAB/TiO₂-P25 es la misma que la obtenida solo con TiO₂-P25 (Figura 133), el uso del tensioactivo permite eliminar el DCF de la solución más rápidamente, ya que también ofrece el fenómeno de la adsolubilización (Figura 134)

3.3.4.- Conclusiones de los procesos de adsolubilización y fotocatalisis

Tras los diferentes análisis realizados en adsolubilización, se concluye que las concentraciones óptimas de tensioactivo a utilizar son las de CMC (CTAB 0,5mM, SDS 2mM y dDDAB 0,1mM).

Se ha observado que los procesos de fotocatalisis se dan en la superficie del TiO₂-P25. El factor de la adsolubilización es, por tanto, clave para obtener rendimientos mayores. Una mayor adsolubilización da lugar a una mayor concentración de contaminante en la superficie de las NP de TiO₂-P25, y por consiguiente una mayor degradación fotocatalítica.

Por otra parte, se ha observado que la longitud de la cadena alifática también está relacionada con el rendimiento de la fotocatalisis, siendo más efectiva si la longitud de la cadena alifática es menor. En el caso del 2-naftol, se observa que la adsolubilización es mayor con CTAB/TiO₂-P25 ($4,8 \cdot 10^{-4}$ g/mol), que con SDS/TiO₂-P25 ($3,9 \cdot 10^{-5}$ g/mol), sin embargo, la eficacia es superior con SDS, obteniendo el doble de degradación en el mismo espacio de tiempo (Tabla 18).

Cuando el tensioactivo tiene doble cadena, aunque la adsolubilización sea más alta, su velocidad de degradación es inferior a la que sería con una sola cadena.

| Tensioactivos | SDS/ TiO ₂ -P25 | | CTAB/ TiO ₂ -P25 | dDDAB/ TiO ₂ -P25 | | - | - |
|--|-------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | 2 | 0,1 | 0,5 | 1 | 0,1 | - | - |
| Concentración (mM) | 2 | 0,1 | 0,5 | 1 | 0,1 | - | - |
| TiO ₂ -P25 (ppm) | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | - |
| Adsolubilizaciones (mol/g) | | | | | | | |
| 2-naftol | $3,9 \cdot 10^{-5}$ | - | $4,8 \cdot 10^{-4}$ | - | $4,4 \cdot 10^{-4}$ | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | - |
| VM | $6,5 \cdot 10^{-5}$ | $4,4 \cdot 10^{-5}$ | - | - | - | $8,1 \cdot 10^{-6}$ | - |
| DCF | - | - | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $3,7 \cdot 10^{-5}$ | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | $7,2 \cdot 10^{-6}$ | - |
| Fotocatalisis en 120 minutos (Δmol/L·min) | | | | | | | |
| 2-naftol | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | - | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | - | $1,5 \cdot 10^{-7}$ | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | $2,6 \cdot 10^{-7}$ |
| VM | $1,6 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | - | - | - | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | $4,1 \cdot 10^{-8}$ |
| DCF | - | - | $2,8 \cdot 10^{-7}$ | $3,3 \cdot 10^{-7}$ | $1,2 \cdot 10^{-6}$ | $4,8 \cdot 10^{-7}$ | $5,1 \cdot 10^{-8}$ |

Tabla 18.- Tabla resumen de la adsolubilización de cada uno de los contaminantes en los compuestos Tensioactivo/TiO₂-P25 y su velocidad promedio de fotodegradación (Δ mol/L·min).

3.4.- Resultados de las degradaciones fotocatalíticas en aguas residuales (AR)

Para el estudio de cómo afecta la presencia de AR en el proceso de fotocatalisis, se ha estudiado solamente con el DCF y el VM. El 2-naftol, debido a sufrir fotólisis en el rango de UV estudiado, se ha descartado para este paso.

En cuanto a los tensioactivos, se ha decidido trabajar con dDDAB y SDS para DC y VM respectivamente. Se ha decidido utilizar estos dos tensioactivos por mostrarse más resistentes a la dilución, a la incidencia de UV y por haber mostrado una capacidad adsolubilizadora con el contaminante de interés.

3.4.1.- Capacidad fotocatalizadora de las distintas bicapas estudiadas en aguas reales

3.4.1.1.- Verde de Malaquita (VM)

Se observa que la fotodegradación de VM con $\text{TiO}_2\text{-P25}$ al trabajar con AR es del 0%, mientras que con agua miliQ la fotocatalisis tras 60 minutos había alcanzado el 40% (Figura 136).

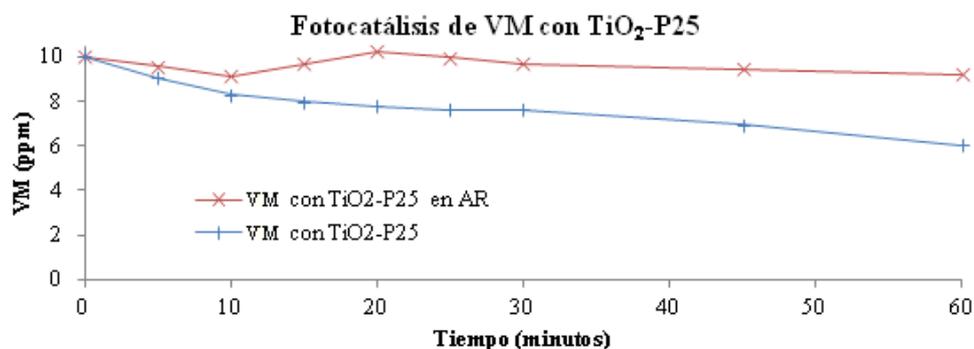


Figura 136.- Representación de VM total con $\text{TiO}_2\text{-P25}$ en agua miliQ y en AR.

Cuando se añade el tensioactivo, en esta ocasión de 2mM de SDS, se genera una bicapa sobre las NP de $\text{TiO}_2\text{-P25}$, favoreciendo la adsolubilización. En agua miliQ se alcanza una eficacia en la degradación por fotocatalisis del 57% mientras que con AR no (Figura 136).

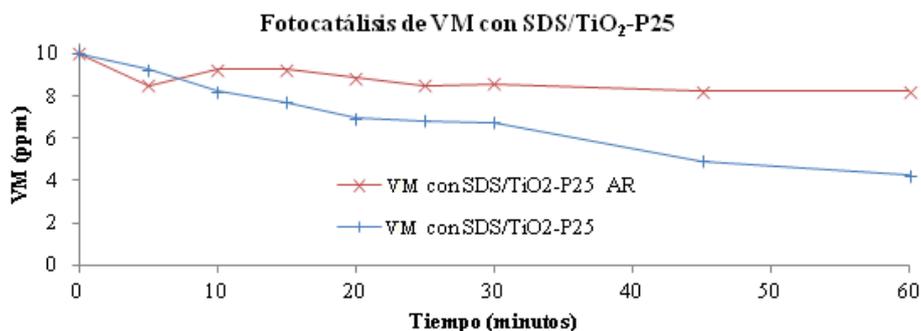


Figura 137.- Representación de VM total con SDS/TiO₂-P25 en agua miliQ y en AR. La capacidad fotocatalítica disminuye un 20% al pasar a utilizar AR.

La capacidad de reutilización del SDS/TiO₂-P25 para degradar fotocatalíticamente el VM en agua miliQ es prácticamente del 0% (Figura 138 y Figura 140). Se observa que en la segunda fotocatalísis (Figura 138) la capacidad de fotodegradación es incluso peor que la alcanzada con TiO₂-P25 solamente.

Por otra parte, se sabe que tras una exposición de 60 minutos a luz UV, las bicapas de SDS/TiO₂-P25 todavía tienen carga negativa (Figura 95), por tanto, la falta de fotocatalísis no es debido a una degradación de la bicapa, sino a un exceso de VM en solución. El VM podría estar causando un apantallamiento del TiO₂-P25 inhibiendo así el proceso fotocatalítico.

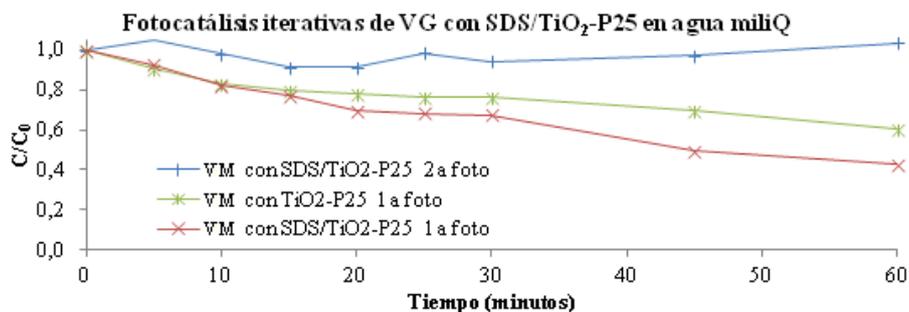


Figura 138.- Representación del VM total fotodegradado con SDS/TiO₂-P25 en agua miliQ durante dos ciclos de fotocatalísis y la referencia (solo TiO₂-P25) con agua miliQ. En esta ocasión se ha trabajado con unidades de C/C₀ para que los ensayos sean comparativos. Esto es debido a que en esta ocasión no se degrada completamente todo el VM en 60 minutos, y tras la adición de la segunda alícuota de VM las concentraciones iniciales no coinciden.

N. Guettaï *et al.* [208] demostraron la baja eficacia del proceso fotocatalítico a altas concentraciones iniciales resultaba de la inhibición de los subproductos durante la transformación del compuesto original.

CAPÍTULO 3. Relación entre la estructura de la bicapa, la adsolubilización y la fotocátalisis

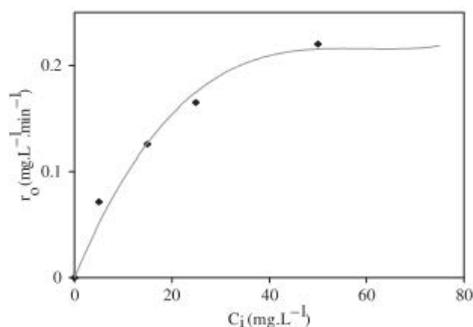


Figura 139.- Representación de r_0 (velocidad de reacción inicial) versus C_i (concentración inicial) [208].

S. Singh *et al.* [209] también estudiaron el efecto de la concentración del VM en la adsorción sobre NP de Al_2O_3 . Trabajando a pH neutro, la superficie de las NP de Al_2O_3 estaba cargada negativamente, ya que su PI está entre 8-9. Por tanto, la superficie de las NP de Al_2O_3 era capaz de adsorber VM. Cuando la concentración de este último era muy alta, la relación superficie vs VM se veía desfavorecida, disminuyendo la capacidad de adsorción debido a la saturación en el medio. Como la capacidad de adsorción sobre la superficie está relacionada con la capacidad fotocatalítica en el caso del TiO_2 [182], esto podría ser una de las causas de la drástica disminución de rendimiento fotocatalítico en presencia de concentraciones más altas de VM.

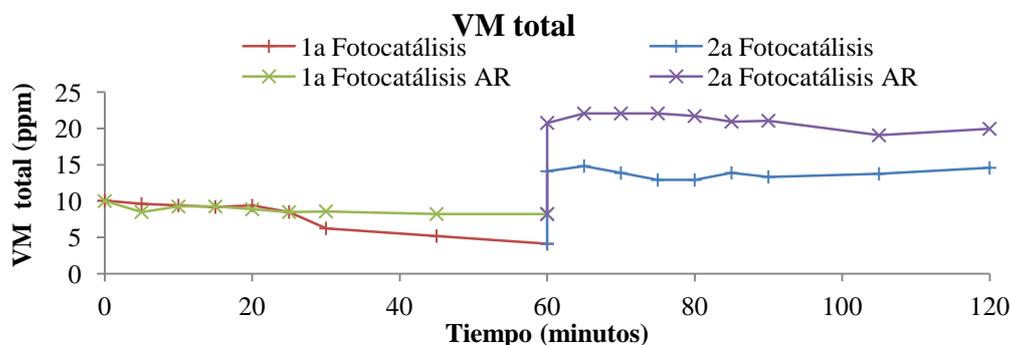


Figura 140.- 1ª y 2ª fotocátalisis de VM con SDS/ TiO_2 -P25 en agua miliQ y en AR.

3.4.1.2.- Diclofenaco (DCF)

Los resultados obtenidos de DCF con TiO_2 -P25 muestran que al trabajar con AR, la capacidad fotocatalítica del TiO_2 -P25 se ve seriamente disminuida. Con agua miliQ se había conseguido alcanzar un grado de fotodegradación del 79% tras 60 minutos, mientras que con AR, solo se ha alcanzado un 10%.

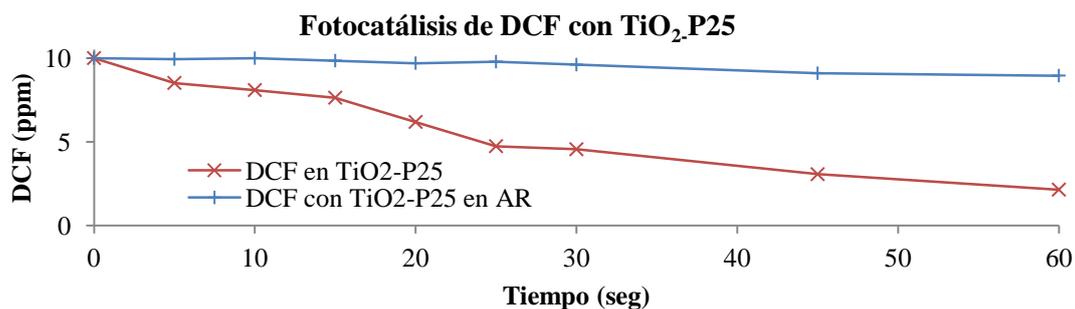


Figura 141.- Representación de DCF total con TiO₂-P25 en agua miliQ y en AR.

Al observar los resultados obtenidos con dDDAB/TiO₂-P25 con una concentración de tensioactivo de 0,1mM en solución, se observa que la eficacia en aguas reales disminuye. Aún así, se consigue alcanzar un 40% de degradación durante 60 minutos.

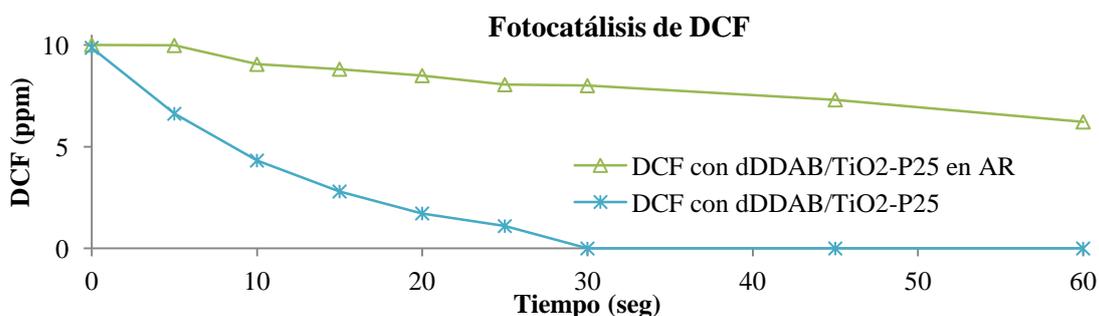


Figura 142.- Representación de DCF total con dDDAB/TiO₂-P25 en agua miliQ y en AR.

Al observar la capacidad de reutilización, del dDDAB/TiO₂-P25 en agua miliQ para una segunda fotocatalisis, se observa que aunque su capacidad fotocatalítica disminuye un 20% en los 30 primeros minutos (Figura 143). Se consigue eliminar todo el DCF añadido (10ppm) tras 45 minutos, es decir, incrementando el tiempo total necesario en la eliminación de DCF de 30 a 45 minutos (Figura 144) en la 2ª fotocatalisis.

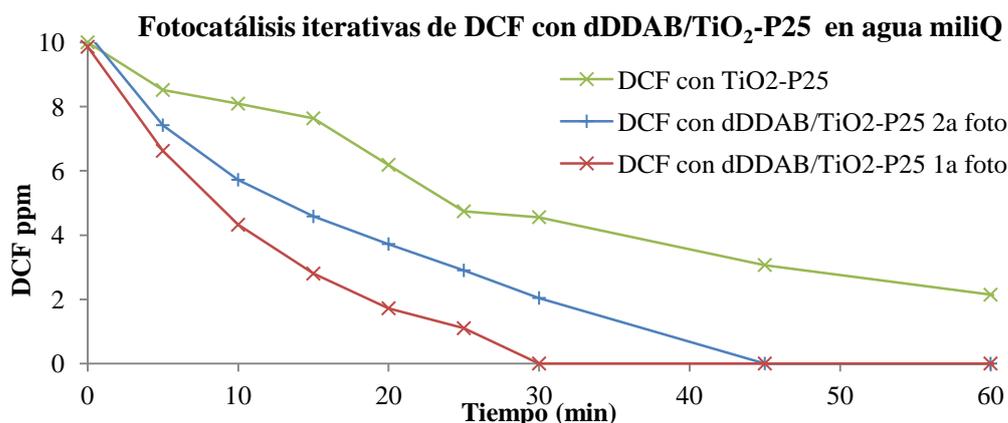


Figura 143.- Representación de DCF total con dDDAB/TiO₂-P25 en agua miliQ durante dos ciclos de fotocátalisis junto a la referencia con agua miliQ.

Cuando este mismo experimento lo realizamos en aguas reales, los resultados muestran que la capacidad de reutilización del compuesto dDDAB/TiO₂-P25 es de un 89% en el segundo ciclo, alcanzando rendimientos similares a los iniciales, aunque la capacidad fotocatalítica global disminuye. En un primer ciclo fotocatalítico de 60 minutos se consigue eliminar el 36% del DCF inicial presente, mientras que un segundo ciclo se alcanza la fotocátalisis del 32% (Figura 144).

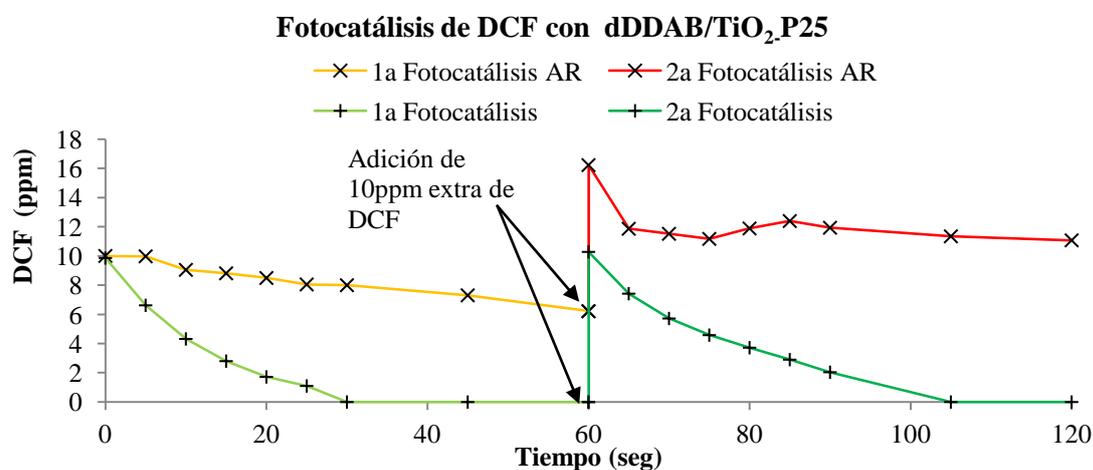


Figura 144.- 1ª y 2ª fotocátalisis de DCF en dDDAB/TiO₂-P25 con 0,1mM de dDDAB en agua miliQ y en AR.

Por otra parte, al trabajar con AR, se ha observado que la carga del compuesto dDDAB/TiO₂-P25 pasa a ser neutro (Figura 96). Esto puede ser debido a dos fenómenos: La neutralización de la carga superficial de la bicapa por iones catiónicos presentes en el AR, o debido a la precipitación de la capa externa de la bicapa debido a la interacción con moléculas catiónicas presentes en solución y que den lugar a compuestos insolubles.

Estos fenómenos favorecen la aglomeración de las NP, y por consiguiente su precipitación. Disminuyendo así el área superficial del TiO₂-P25, y con ello desfavoreciendo el proceso fotocatalítico, como se ha observado.

3.4.2.- Conclusiones

El SDS/TiO₂-P25 con una concentración de tensioactivo de 2mM, se muestra capaz de adsolubilizar y fotodegradar VM en agua miliQ. Al repetir los ensayos con AR, prácticamente desaparece la capacidad de fotocatalizar. Anteriormente se había evaluado por potencial Z la degradación del SDS sobre el TiO₂-P25 mediante UV, y se concluyó que la bicapa permanecía constante en solución, puesto que el compuesto SDS/TiO₂-P25 no pierde su carga negativa, ni en agua miliQ (Figura 95) ni en AR (Figura 96). Sin embargo, la capacidad fotocatalítica disminuye a la mitad (Figura 137) pasando del 40% al 20% de degradación en 1h.

La presencia de iones inorgánicos en las aguas residuales afecta a la capacidad de adsorción, y por consiguiente al rendimiento de la fotocatalisis. La utilización de tensioactivos para la funcionalización de la superficie del TiO₂-P25 mediante una bicapa, permite tener el fenómeno de la adsolubilización. Cuando las bicapas son resistentes, como es el caso de los tensioactivos dDDAB y SDS, la adsolubilización de moléculas orgánicas es más fuerte que la adsorción directa sobre la superficie del TiO₂-P25 en AR, y por tanto el fenómeno de la fotocatalisis es más efectivo.

La presencia de 0,1mM de dDDAB en solución permite la generación de una bicapa de tensioactivo sobre las NP de TiO₂-P25 capaz de adsolubilizar parte del DCF presente y con ello mejorar la capacidad fotocatalítica del TiO₂-P25 en aguas reales. Aunque la degradación de 10ppm de DCF en 60 minutos no es completa, esta alcanza el 40%, mientras que con solo TiO₂-P25 solo consigue degradar un 10%. Por otra parte, su capacidad de fotocatalizar cae en una segunda fotocatalisis, bajando hasta el 50% de eficacia.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES FINALES

4.1.-Conclusiones del trabajo

Afectación de la estructura del tensioactivo sobre la adsorción en TiO₂-P25

La estructura del tensioactivo puede afectar en la coordinación sobre la superficie del TiO₂-P25. En este trabajo se ha estudiado cómo afecta la longitud de la cadena alquílica, la estructura de la cabeza polar del tensioactivo y las mezclas binarias de tensioactivos.

La longitud de la cadena alquílica está directamente relacionada con la concentración de CMC del tensioactivo, y por consiguiente, también está relacionada con la concentración necesaria para formar bicapas de tensioactivo (Figura 21). A mayor longitud de cadena alifática, menor será su CMC, y por tanto menos concentración será necesaria para formar una bicapa de tensioactivo sobre la superficie de TiO₂-P25. Igualmente, el número de cadenas alquílicas en un tensioactivo también afecta al valor de su CMC, disminuyendo a medida que se incrementa el número de estas.

Por otra parte, la cabeza polar del tensioactivo también ha mostrado intervenir en la formación de la bicapa. Se ha observado que cuando las cabezas de los tensioactivos pueden interactuar entre ellas, la estructura de la bicapa se forma más rápidamente, y consecuentemente, la concentración necesaria para alcanzar la bicapa es inferior (Figura 49 y Figura 55).

Cuando se utilizan mezclas binarias de tensioactivos de igual cabeza polar pero diferente longitud de cadena alquílica, la fracción molar de tensioactivo adsorbido de cada uno de ellos, no corresponde con la fracción molar de los tensioactivos en solución. El tensioactivo de longitud de cadena mayor, tiene tendencia a adsorberse en mayor cantidad sobre la superficie del TiO₂-P25. Debido a ello, la concentración total en solución necesaria para alcanzar la bicapa de tensioactivo sobre la superficie, no corresponde con el promedio proporcional de las concentraciones de bicapa de ambos tensioactivos, si no que es un valor muy próximo a la concentración de formación de bicapa del tensioactivo de longitud de cadena mayor, y está regido por la ecuación de Rubingh (Ecuación 13).

Cuando las mezclas de tensioactivos tienen igual longitud de cadena alifática pero diferente cabeza polar, y una de estas es no iónica y la otra iónica, se observa que la concentración necesaria para formar una monocapa de tensioactivo es inferior a la necesaria de cada uno de los tensioactivos por separado (Figura 51 y Figura 58). Este efecto sinérgico sucede porque el tensioactivo no iónico actúa como cosurfactante, favoreciendo la adsorción del tensioactivo iónico. Sin embargo, la bicapa obtenida siguiendo este método, es mucho menos estable, con

CAPÍTULO 4. Conclusiones finales

valores absolutos de potencial Z inferiores a los conseguidos por el tensioactivo iónico solo, no siendo así una alternativa para reducir la concentración de tensioactivo presente en solución.

Finalmente, cuando se tiene una bicapa de tensioactivo iónico sobre la superficie, al añadir un segundo tensioactivo de carga opuesta, este no solo precipita el tensioactivo en solución, si no que además es capaz de precipitar el tensioactivo adsorbido sobre la superficie.

Estabilidad de las bicapas de tensioactivo formadas

La estabilidad de las bicapas es necesaria si se requieren para hacer adsolubilizaciones. Se han estudiado diferentes factores: el pH, la dilución y la degradación por incidencia de luz UV.

El CTAB muestra mayor resistencia al cambio de pH que el SDS. Esto es debido a que posee una longitud de cadena alifática mayor. Por tanto, su bicapa será más hidrofóbica que la generada por SDS, dificultando el paso de los H^+ del agua, y por tanto es más resistente a los cambios de pH.

En cuanto a la dilución, los tensioactivos de doble cadena alifática se presentan mucho más resistentes a la dilución, y por tanto sus bicapas son mucho más estables. Los enlaces entre las cadenas de tensioactivos dentro de las bicapas están unidos por unas fuerzas de Van der Waals más intensas, mejorando así la adhesión sobre la superficie de la partícula.

Por otra parte, se ha evaluado la fotodegradación de los tensioactivos adsorbidos sobre la superficie de TiO_2 -P25 mediante la incidencia de 100W de UV $\lambda=315-400nm$. En agua miliQ tanto el SDS, como el dDDAB se muestran como opciones resistentes durante 2h. Sin embargo, el CTAB sufre una fotodegradación (Figura 95). En AR los valores de potencial Z varían, haciendo que la bicapa de dDDAB permanezca en valores próximos a 0 y la bicapa de SDS en valores menos negativos. Aun así, los valores se mantienen constantes durante el test (Figura 96).

Capacidad adsolubilizadora de las bicapas

La capacidad de adsolubilización está relacionada con la micropolaridad que se genera en el interior de la bicapa. Por bibliografía se sabe que los tensioactivos de mayor longitud de cadena alifática son capaces de generar bicapas con menor micropolaridad [71], así como que los tensioactivos que contienen dos o más cadenas alifáticas también consiguen micropolaridades menores que los de una sola [73,90]. Se han estudiado las adsolubilizaciones de las moléculas de 2-naftol (molécula neutra), VM (molécula catiónica) y DCF (molécula aniónica).

Se ha comprobado la adsolubilización de 2-naftol tanto en bicapas de tensioactivo aniónico como catiónico (Figura 116), verificando así la existencia de atracción de la molécula por el interior de la bicapa por afinidad química.

Por otra parte, la adsolubilización de VM mediante bicapas de SDS/TiO₂-P25 y de DCF por bicapas de CTAB/TiO₂-P25 y dDDAB/TiO₂-P25 han mostrado mejores resultados al combinar los efectos de adsorción por cargas y adsolubilización.

El 2-naftol, debido a su estructura más apolar, se adsolubiliza preferentemente en el interior de las bicapas de SDS/TiO₂-P25, CTAB/TiO₂-P25 y dDDAB/TiO₂-P25 (Figura 109).

El VM también se adsolubiliza preferentemente en el interior de las bicapas de SDS/TiO₂-P25 (Figura 118). A pesar de tener una carga positiva que le podría facilitar estar adsolubilizado en la empalizada, este se adsolubiliza mejor en el interior seguramente debido a su gran tamaño, y a la presencia de un doble enlace, que le da cierto impedimento estérico sobre la zona apolar de la molécula de su gran estructura.

El DCF, sin embargo, tiene más preferencia por ser adsolubilizado en la empalizada de CTAB/TiO₂-P25 (Figura 122). Su molécula tiene carga negativa y también es grande, pero tiene mucha más flexibilidad que la molécula del VM, permitiendo ser adsolubilizado en la empalizada.

Eficacia de la degradación fotocatalítica en moléculas adsolubilizadas

Una vez la molécula ha sido adsolubilizada se ha valorado la eficacia de la fotocátalisis en agua miliQ y en AR de los compuestos Tensioactivo/TiO₂-P25, y se ha comparado con los valores obtenidos en la fotólisis y en la fotocátalisis solamente con TiO₂-P25.

El 2-naftol sufre fotólisis en el rango de UV aplicado (Figura 126), y por tanto la presencia de TiO₂-P25, que absorbe UV, perjudica su descomposición, ya que se obtienen degradaciones peores en su presencia. Debido a esto, se ha descartado seguir haciendo ensayos con 2-naftol en AR.

El VM en presencia de SDS/TiO₂-P25 obtiene degradaciones superiores a las obtenidas solo con presencia de TiO₂-P25, incrementándolas un 20% (Figura 130) en agua miliQ y un 10% en aguas reales (Figura 136 y Figura 137) durante la primera hora de tratamiento.

El DCF, por su parte, en presencia de CTAB/TiO₂-P25 y dDDAB/TiO₂-P25 se fotodegrada más rápidamente que solo con TiO₂-P25, aunque se ha observado que el CTAB también se

CAPÍTULO 4. Conclusiones finales

fotodegradada en presencia de UV. Para el compuesto dDDAB/TiO₂-P25, la eficacia de la fotodegradación se incrementándose un 80% en agua miliQ, y un 30% en AR.

La recuperación de los compuestos Tensioactivo/TiO₂-P25 mediante la fotocatalisis no es completa para el SDS/TiO₂-P25 (Figura 138 y Figura 140). Tanto en agua miliQ como en AR, la segunda fotocatalisis prácticamente no obtiene resultados.

Sin embargo, para el DCF con dDDAB/TiO₂-P25 (Figura 144), el rendimiento de la segunda fotocatalisis en agua miliQ alcanza el 100% tras 45 minutos, 15 minutos después que la primera. Y en aguas reales, tanto en la primera como en la segunda fotocatalisis se alcanzan rendimientos del 36 y del 32% respectivamente tras 60 minutos. Por tanto, aunque el rendimiento cae al utilizar AR, el rendimiento parece mantenerse tras dos ciclos de fotocatalisis de 60 minutos cada uno. La mejor capacidad fotocatalítica del DCF podría estar relacionada con su colocación dentro de la bicapa, ya que este tiene tendencia a adsolubilizarse en la empalizada, en vez de en el interior, como hace el VM.

4.2.- Posibles aplicaciones como descontaminante de aguas

En este trabajo se ha observado que la utilización de algunos tensioactivos junto con TiO₂-P25 ofrece una mejora de la eficacia del proceso de fotocatalisis para los contaminantes estudiados. Se ha estudiado el efecto de adsolubilización en agua destilada y en aguas reales, viéndose que en aguas reales la fotocatalisis es menos efectiva, pero todavía significativa.

En aguas reales, la conductividad es más alta, así como la fuerza iónica y el pH puede tener pequeñas oscilaciones. Por otra parte, la presencia de contaminantes puede ser muy variada, siendo los contaminantes más insolubles los que tengan más tendencia a ser adsolubilizados debido a su mayor atracción al interior de bicapa por su apolaridad. También existen contaminantes con cargas catiónicas y aniónicas, pudiendo mostrar diferente comportamiento en función de la composición de la bicapa.

En cuanto a las NP de TiO₂-P25, aunque ofrecen buenas propiedades fotocatalíticas, una vez hayan hecho su función deben ser retiradas, y su pequeño tamaño en dispersión en las aguas no es óptima. Para el tratamiento de aguas, su uso debe ser mediante previa fijación sobre una superficie para facilitar así su aplicación y su consiguiente retirada.

Se ha observado que el dDDAB puede ser muy efectivo a concentraciones muy bajas (0,1mM). La ventaja de utilizar este tensioactivo reside en su resistencia a la dilución. Por otra parte, su resistencia a la degradación (Figura 95) por UV ofrece la posibilidad de su utilización varias veces.

CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1.-Métodos de caracterización de sólidos empleados

5.1.1.- Análisis BET

El análisis BET se basa en un documento elaborado por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 [85], que consiste en medir el área superficial interna del carbón activo. Este método describe cómo calcular, a través de un modelo matemático (Ecuación 6), la isoterma de adsorción de nitrógeno a baja temperatura y de una capa. El concepto de esta teoría es una extensión de la teoría de Langmuir, que se basa en la adsorción de una monocapa molecular y la extrapola a multicapa basándose en las siguientes hipótesis:

- Las moléculas de gas se adsorben en capas sobre los sólidos de manera infinita. Se puede aplicar la teoría de Langmuir a cada una de las capas.
- No hay interacción entre las diferentes capas adsorbidas.

Este dato nos proporcionará, a su vez, la superficie específica exacta de materiales por adsorción de nitrógeno de múltiples capas, medidas como una función de la presión relativa. El dato de superficie específica se mide en m^2/g , y pone en relevancia los efectos de la porosidad de la superficie, así como también el tamaño de las partículas.

$$\frac{1}{W[(p_0/p) - 1]} = \frac{c - 1}{W_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{W_m c}$$

Ecuación 6.- Ecuación de BET.

Donde p es la presión de equilibrio y p_0 la presión de saturación de los adsorbatos a la temperatura de adsorción, W es el peso de gas adsorbido a la presión relativa p/p_0 , W_m es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa y c es la constante de BET, que también se puede calcular a partir de la Ecuación 7.

CAPÍTULO 5. Parte experimental

$$c = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)}$$

Ecuación 7.- Cálculo de la constante de BET.

Donde E_1 es el calor de adsorción de la primera capa, E_L es la de la segunda y siguientes, y es igual al calor de licuefacción. R es la constante de los gases ideales y T la temperatura en grados Kelvin.

Al representar la isoterma de adsorción se pueden extraer los valores de la pendiente y de la intersección con el eje de abscisas, que coinciden con la pendiente y la intersección de la Ecuación 6, extrayendo así el valor de W_m y de c .

El valor de A_{cs} para el nitrógeno a 77K es de $16,2\text{Å}^2$. A partir de la ecuación de superficie total (Ecuación 8), y dividiéndolo por la masa utilizada para hacer el análisis, se extrae el valor de superficie específica del sustrato analizado (Ecuación 9).

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M}$$

Ecuación 8.-Ecuación de superficie total (S_t) a partir de los valores del peso de monocapa (W_m), el num. de Avogadro (N), A_{cs} y el peso molecular del sustrato (M).

Con este dato, y conociendo el valor de la cantidad de sustancia analizada, se extrae el valor de superficie específica a partir de la Ecuación 9.

$$S_{esp} = \frac{S_t}{W}$$

Ecuación 9.-Ecuación de S_{esp} a partir del dato de la S_t y del peso de la muestra (W) en gramos.

Para el cálculo del valor BET del P25 se han realizado isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K que se han registrado con el equipo 2200e ANOVA (Quantachrome Instruments). La superficie específica de las muestras se ha calculado por el método BET en el intervalo de presión relativa de 0,05 a 0,35. Las distribuciones de tamaño de poro (PSD) se determinaron por el método BJH calibrado para poros cilíndricos de acuerdo con el método KJS mejorado.

Las condiciones de proceso para la obtención de la superficie específica de una muestra de TiO_2 -P25 han sido los siguientes:

| | |
|------------------------|------------------|
| Volumen muestra: | 1cm ³ |
| Gas: | Nitrógeno |
| Temperatura salida gas | 77,35°C |
| Temperatura baño | 273K |

Tabla 19.- Parámetros de BET utilizados

5.1.2.- Punto isoeléctrico (PI)

El PI se trata de aquel pH al cual la carga de la partícula es nula. En este trabajo se ha verificado este valor mediante el valor del potencial Z.

El potencial Z nos dice la diferencia de potencial existente en el plano de deslizamiento [217]. Este potencial eléctrico es un indicador de las fuerzas de repulsión existente entre coloides, y por tanto nos puede indicar la estabilidad de los coloides en suspensión. Cuando su valor es nulo, la inestabilidad es máxima y la aglomeración entre partículas se ve altamente favorecida. Esto es así puesto que las partículas en este punto alcanzan su máxima hidrofobicidad, separándose del medio y a la vez atrayéndose entre ellas, aglomerando y posteriormente precipitando.

Para el cálculo del PI se han realizado medidas de potencial Z a diferentes pH y a diferentes fuerzas iónicas, ya que esta puede hacer variar el PI.

Para la medición del PI del TiO₂-P25 se han preparado una suspensiones del mismo en agua miliQ con una concentración de 50ppm de TiO₂-P25. Se han separado en diferentes muestras y se han puesto a diferentes pH utilizando NH₄OH y HCl, procediendo a medir finalmente su valor de potencial Z. En este caso, para la medición del potencial Z, se ha utilizado el equipo Zeta Sizer Nano ZStm.

Este proceso se ha repetido para las siguientes fuerzas iónicas: 0mM NaCl, 5mM NaCl, 10mM NaCl y 15mM NaCl.

5.1.3.- Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA permite observar cambios físicos y químicos en materiales mediante un cambio en su peso al ir incrementando la temperatura de manera constante a lo largo del tiempo. Los fenómenos que se pueden observar son: evaporación, sublimación, absorción, adsorción y desorción.

Además, los análisis por TGA, también pueden proporcionar información sobre fenómenos químicos, como es el caso de la quimisorción, la desolvatación, las descomposiciones y las reacciones sólido-gas (como la oxidación o la reducción).

A la vez que se realiza la medida de TGA, se puede analizar la medida de análisis térmico diferencial (DTA), que se trata de la derivada del peso respecto a la temperatura. En esta técnica el material de estudio y una referencia son sometidos a un ciclo térmico idéntico, mientras se registra la cualquier diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. Esta diferencia se representa con la temperatura obteniéndose el termograma o curva de DTA. Esta técnica permite detectar cambios exotérmicos o endotérmicos con respecto a la referencia inerte. Por tanto, el termograma permite tener información sobre transformaciones que se han podido producir en la muestra tales como fusiones, sublimaciones, cristalizaciones o transiciones vítreas. El área bajo un pico DTA será el cambio de entalpía de la muestra.

Para la realización del TGA y el DTA, se utiliza un 1mg de TiO₂-P25. Este se someterá a un incremento de temperatura de 1°C/min desde 50°C hasta 1000°C. La atmósfera del ensayo será aire (80% N₂ y 20% O₂). El ensayo se realizará con el equipo TGA Q500 V20.10 Build 36.

5.1.4.- Análisis elemental (AE)

El AE es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en la muestra de estudio. Es posible analizar mediante esta técnica tanto muestras sólidas como líquidas. Esta técnica se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura de 1000°C. Los productos de combustión CO₂, N₂ y H₂O son transportados mediante He (el gas portador) a través de un tubo de reducción para posteriormente ser separado en columnas específicas y ser desorbido térmicamente. Finalmente, los gases pasan por separado por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes de análisis de la muestra.

5.2.- Métodos de caracterización de tensioactivos

5.2.1.- Cálculo de la concentración micelar crítica (CMC)

La CMC se caracteriza por ser aquella concentración a partir de la cual un tensioactivo en solución es capaz de formar micelas. Estas micelas empiezan a formarse cuando existe cierta concentración de tensioactivo libre en solución. Esto significa que, previamente, las moléculas de tensioactivo se han adsorbido en la superficie del recipiente que las contiene y en las interfaces con otros medios. Cuando existe la presencia de nanopartículas con polaridad

contraria al tensioactivo en solución, éste también se adsorbe sobre ellas previamente a formar micelas.

En este trabajo, conocer la CMC es útil para saber a qué concentraciones se termina de formar la bicapa de tensioactivo sobre las NP de TiO_2 -P25, ya que las micelas no empezarán a formarse hasta que las bicapas se hayan formado completamente.

Existen diferentes métodos para calcular este valor. En este trabajo los métodos que se han realizado son a través de la medida de tensión superficial y medida de la conductividad.

5.2.1.1.- Medida de la concentración micelar crítica (CMC) a partir de la tensión superficial

Para la medida de la tensión superficial se ha utilizado un tensiómetro Kruss K100, utilizándose el método de la placa o método de Whilhelmy.

En este método se utiliza una placa rectangular con medidas conocidas, suspendida verticalmente a una balanza de precisión. La parte inferior de la placa se pone en contacto con el líquido y se deja que se moje. Seguidamente, se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para elevarla. Poco a poco, la placa se irá levantando, formándose una interfase curva a cada lado, hasta que finalmente se produzca el arranque.

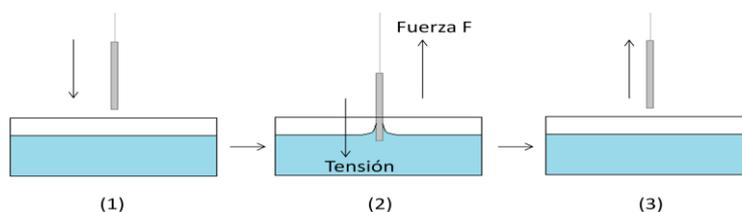


Figura 145.- Representación de las tres posiciones de la placa: (1) la placa se mueve lentamente hasta tocar el líquido que se quiere medir, (2) se ejerce una fuerza hacia arriba para volver a elevar la placa, mientras tanto, el líquido ejerce una tensión hacia abajo, formándose un vórtice a cada lado de la placa, (3) la placa ya se ha extraído del líquido produciéndose el arranque.

En el momento justo anterior al arranque se puede calcular el equilibrio de fuerzas entre la placa y el líquido. La medida de tensión superficial se da en Dina/cm o mN/m.

CAPÍTULO 5. Parte experimental

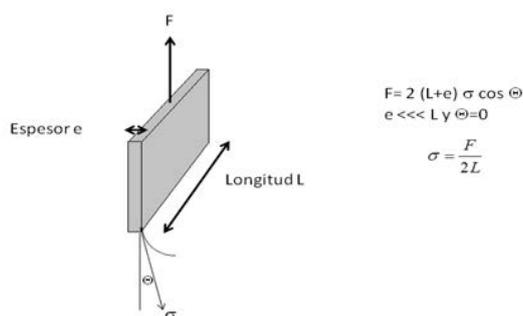


Figura 146.- Esquema de cálculo de la tensión superficial (σ) mediante el método Wilhelmy. Usualmente la placa es de platino levemente rugoso, de tal forma que el ángulo de contacto sea lo más pequeño posible, y se pueda suponer igual a cero. La placa mide típicamente 29,9 mm de largo (L) y 0,1 mm de espesor, en cuyo caso el perímetro completo es de 60 mm

La versión del mismo método para volúmenes pequeños utiliza la misma placa rectangular pero doblada, y utiliza un recipiente de ~5mL con superficie perfluorada para disminuir su adherencia a las paredes.

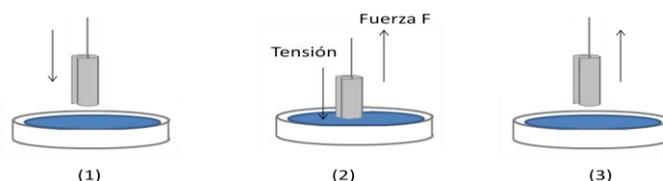


Figura 147.- Representación de las tres posiciones de la placa para volúmenes pequeños: (1) la placa se mueve lentamente hasta tocar el líquido que se quiere medir, (2) se ejerce una fuerza hacia arriba para volver a elevar la placa, mientras tanto, el líquido ejerce una tensión hacia abajo, formándose un vórtice a cada lado de la placa, (3) la placa ya se ha extraído del líquido produciéndose el arranque.

Ambos métodos dan valores similares, aunque pueden diferir ligeramente debido a las pequeñas variaciones del método.

Si se observa el valor de la tensión superficial de un líquido a diferentes concentraciones de tensioactivo, se observa que esta va disminuyendo, hasta mantenerse constante. Cuando se llega a una tensión superficial constante se ha llegado al valor de la CMC. Una vez que se forman las micelas es porque la superficie el líquido está saturada de tensioactivo, y por tanto el exceso de tensioactivo formará las micelas en su interior, dejando las características de la superficie constantes.

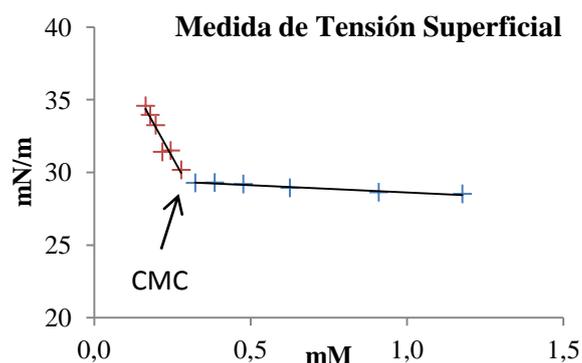


Figura 148.- Representación de la disminución de la tensión superficial de un tensioactivo a medida que se va incrementando su concentración en solución.

5.2.1.2.- Medida de la concentración micelar crítica (CMC) a partir de la conductividad

Otra manera de calcular la CMC de un tensioactivo iónico es a través del cálculo de la conductividad. Para la realización de los test se ha utilizado un conductímetro SensIon+ de Hach.

A medida que se va incrementando la concentración de un tensioactivo en una solución por debajo de su concentración de CMC, este se comporta como un electrolito, incrementando la conductividad en el medio con su concentración. Cuando se alcanza la CMC, el tensioactivo empieza a formar micelas. Este cambio de comportamiento hace que el incremento de la conductividad en el medio se vea disminuido.

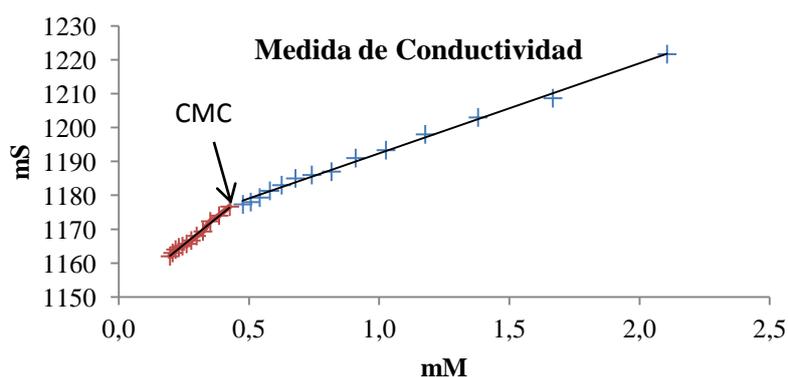


Figura 149.- Representación del incremento de la conductividad de una solución a medida que se va incrementando la concentración del tensioactivo disuelto.

5.2.2.- Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para poder conocer si los tensioactivos han funcionalizado el $\text{TiO}_2\text{-P25}$, se caracterizan los diferentes tensioactivos de estudio mediante la técnica de FTIR. Esta técnica nos permitirá saber si todavía existen moléculas del tensioactivo de estudio adsorbidas sobre la superficie.

Todos los tensioactivos utilizados han sido comprados a Sigma Aldrich®. Para su caracterización se ha utilizado el equipo de FTIR Cary 630.

El análisis se ha llevado a cabo en el rango de longitud de onda de $4000\text{-}500\text{cm}^{-1}$, utilizando como medida la transmitancia, 8 escáners por muestra y con una resolución de $4,0\text{cm}^{-1}$.



Figura 150.- FTIR Cary 630

5.2.3.- Análisis mediante microscopio de fuerza atómica (AFM)

El AFM es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Al analizar una muestra, es capaz de registrar su topografía mediante una sonda de forma cónica. La sonda va acoplada a una palanca microscópica muy flexible de sólo $200\mu\text{m}$.

La sonda puede interactuar con la superficie de diferentes maneras: modo contacto y modo dinámico. En esta tesis se ha trabajado con el modo contacto por repiqueteo (*tapping mode*) por tal de poder tener conocimiento de la dureza del sustrato.

El modo de repiqueteo consiste en la oscilación de un cantiléver rígido a una frecuencia próxima a su frecuencia de resonancia ($50\text{-}500\text{kHz}$) y con elevada amplitud ($100\text{-}200\text{nm}$). Debido a que esta amplitud es mayor que la separación entre la punta y la superficie, solo existe contacto entra ambas en el punto más bajo del recorrido oscilatorio. Este proceso consigue eliminar las fuerzas laterales, minimizar las verticales y reducir el daño en la muestra.

La interacción entre la punta y la muestra generalmente provoca un desfase. Este desfase depende de las propiedades de la muestra, y permite observar, de manera cualitativa variaciones

en la composición química, la adhesión y otras propiedades de la superficie que no se manifiestan en la imagen topográfica [235].

Para la realización de los ensayos y verificación del método, se ha trabajado con CTAB a concentración de formación de bicapa, ya que este tensioactivo ha mostrado formar las bicapas a concentraciones bajas, y por tanto sencillas de conseguir.

Los ensayos se han realizado utilizando el microscopio AFM multimode con electrónica nanoscope V de Bruker.

Se ha preparado una solución con concentración 1mM de CTAB a pH 10 y 10mM de NaCl (concentración superior a su CMC). Se le han añadido 2000ppm de TiO₂-P25 y se ha dejado agitar durante 2h para asegurar que se ha formado la bicapa sobre las partículas.

Se ha tomado una muestra de la dispersión y se ha diluido 1:3 con agua miliQ. Se ha añadido una gota de cada una de estas muestras diluidas encima de una placa de mica y se ha dejado secar 2 minutos. Seguidamente se han lavado con agua miliQ y se han secado con N₂. Finalmente las muestras se han mirado por *tapping* en AFM y se han estudiado sus fases.

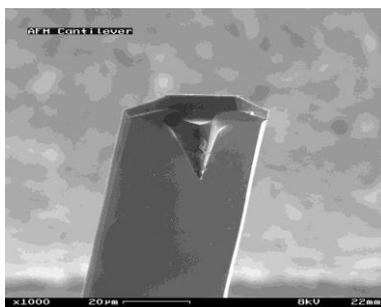


Figura 151.- Imagen de microscopio electrónico de una punta de AFM usada. Se puede ver la palanca que se flexiona y la punta que inspecciona la superficie.

5.2.4.- Análisis mediante Potencial Z

Cuando tenemos un coloide cargado negativamente y su atmósfera está cargada positivamente, se produce un potencial eléctrico relativo a la solución. En la superficie se encontrará el valor máximo (capa de Stern [77,78]), y este irá disminuyendo a medida que la distancia vaya aumentando con la superficie, alcanzando el valor de 0mV cuando se aproxime al límite de la capa difusa.

El potencial Z [79,80] corresponde a la diferencia de potencial que existe en el plano de deslizamiento. Este potencial eléctrico es un indicador de las fuerzas de repulsión existente entre coloides, y por tanto nos puede indicar la estabilidad de los coloides en suspensión.

CAPÍTULO 5. Parte experimental

Existen diferentes parámetros a tener en cuenta cuando se estudia el potencial Z: El pH, la conductividad y la concentración.

El fenómeno de la electroforesis [78] es el utilizado para calcular el potencial Z de los coloides. Cuando un campo eléctrico se aplica a un electrolito, las partículas cargadas suspendidas en él se ven atraídas por el electrodo de carga opuesta. Las fuerzas viscosas que actúan sobre las partículas tienden a ofrecer resistencia a este movimiento. Cuando se alcanza el equilibrio entre estas dos fuerzas, las partículas se mueven con velocidad constante.

La velocidad de una partícula por unidad de campo eléctrico es la movilidad electroforética (U_E). El valor de potencial Z está relacionado con la U_E mediante la ecuación de Henry [84]:

$$U_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot z \cdot f(\kappa a)}{3 \eta}$$

Ecuación 10.- Ecuación de Henry

Donde ε es la constante dieléctrica, z es el valor de potencial Z, η es la viscosidad y $f(\kappa a)$ es la función de Henry.

Las unidades de κ , denominadas como longitud de Debye, son de longitud recíproca, y κ^{-1} se toma a menudo como una medida de grosor de la doble capa eléctrica. El parámetro “a” se refiere al radio de la partícula. Por tanto, κa mide la relación entre el radio de la partícula y el grosor eléctrico de la doble capa.

Las mediciones de la U_E se realizan a menudo en medios acuosos y con una concentración moderada de electrolitos. Para partículas mayores de 0,2 μ m dispersadas en electrolitos que contienen una concentración superior a 10⁻³M se utiliza la aproximación de Smoluchowski [85], para la cual el valor de $f(\kappa a)$ se considera de 1,5.

Para los casos en los que el medio no es acuoso, se utiliza la aproximación de Huckel, para el cual el valor de $f(\kappa a)$ se considera de 1.

Para realizar las valoraciones con potencial Z, se ha utilizado 0,75mL de cada una de las muestras a medir y se ha introducido en una probeta tipo DTS1070 (Figura 152). Seguidamente se ha valorado el potencial Z en un Zetasizer Nano ZS (Figura 153).



Figura 152.- Cubeta tipo DTS1070 para medida de potencial Z y tamaño de partícula.



Figura 153.- Zetasizer Nano ZS.

En el estudio con tensioactivos aniónicos se ha trabajado a pH 3 para asegurar trabajar por debajo del PI del P25. De esta manera se asegura que las partículas tengan carga positiva y puedan interaccionar perfectamente con tensioactivos de tipo aniónico.

Para el estudio realizado con tensioactivos catiónicos, se ha trabajado a pH 10, para asegurar trabajar por encima del PI del P25, de esta manera se asegura que las partículas tengan carga negativa y puedan interaccionar perfectamente con tensioactivos de tipo catiónico.

Para la preparación de las muestras, primeramente se ha pretratado el $\text{TiO}_2\text{-P25}$ para asegurarnos que las partículas no están aglomeradas. Para ello se prepara una dilución de 25mL de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ en agua a concentración de 40g/L. Se añaden 100g de bolas de óxido de circonio de tamaño de 0,5mm, y se agitan en un molino de bolas Fritsch en 12 ciclos de 5 minutos a 500rpm, dejando reposar 15 minutos entre ciclo y ciclo. Posteriormente se extrae la dispersión de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ del molino de bolas y se guarda.

Por otra parte se ha preparan las soluciones con las concentraciones de los tensioactivo de estudio y se les añade, en todos los casos, una fuerza iónica de 10mM de NaCl y 50ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Estos 50ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ han sido añadidos a partir de la dispersión concentrada de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ en agua miliQ proveniente del molino de bolas.

5.2.5.- Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA nos permite conocer la fracción orgánica de una muestra, así como cambios físicos y químicos en la materia mediante un cambio en su peso al ir incrementando la temperatura.

Se han pretratado NP de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ con diferentes concentraciones de tensioactivo.

Para la realización del test, se ha preparado la concentración de tensioactivo de estudio, y se ha añadido 2000 ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

CAPÍTULO 5. Parte experimental

Se han dejado agitar durante 24h, para asegurar que la que se haya llegado a su máximo estado de estabilidad. Posteriormente se han centrifugado y descartado los sobrenadantes. El precipitado de cada una de las muestras se ha lavado 3 veces con agua miliQ y posteriormente se han secado a 60°C a vacío.

En el caso de analizar tensioactivos puros, se ha procedido directamente a partir del sólido.

Para el análisis se han tomado 7mg de muestra y se han depositado en un Pan de platino (Figura 154), y se han analizado en el TGA y DTA de cada muestra en el equipo TGA Q500 V20.10 Build 36 (Figura 155).

El procedimiento de análisis ha sido de un incremento de temperatura de 1°C/min desde 50°C hasta 600°C. La atmósfera del ensayo ha sido aire (80% N₂ y 20% O₂).

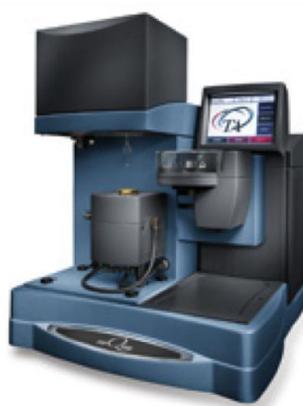


Figura 154. Pans de platino utilizadas en el ensayo. Figura 155.- Equipo TGA Q500 V20.10 Build 36.

5.3.- Métodos de caracterización de moléculas adsorbidas

5.3.1.- Análisis espectrofotométrico de fluorescencia

Para la caracterización de moléculas fluorescentes, como la fluoresceína, se ha utilizado un espectrofotómetro Tecan Safire² UV-VIS-IR y lector de placas de fluorescencia. La longitud de onda de excitación utilizada ha sido de 485nm y la de emisión de 525nm.

La concentración inicial utilizada ha sido de 1ppm. Debido a que el TiO₂-P25 absorbe UV, ha sido necesario hacer el blanco con el TiO₂-P25, así como con los tensioactivos por separado. La concentración de TiO₂-P25 utilizada para este estudio ha sido de 2000 ppm.

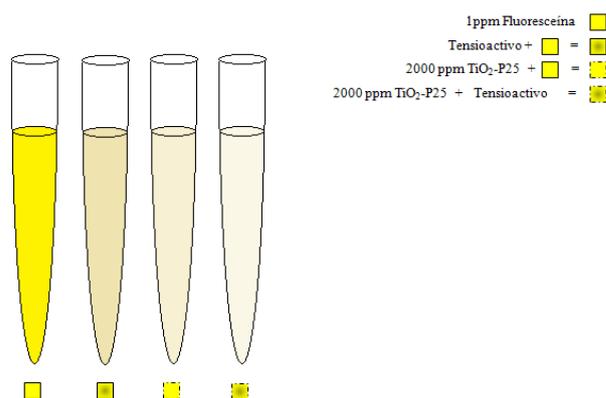


Figura 156.- Para calcular la cantidad de molécula fluorescente adsorbilizada ha sido necesario valorar la pérdida de fluorescencia con el $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y con el tensioactivo por separado.

El cálculo de la diferencia de fluorescencia se ha valorado en unidades relativas de fluorescencia (URF).

5.3.2.- UV-visible

El UV-visible permite analizar cuantitativamente la presencia de moléculas aromáticas a través del valor de la absorbancia. Utiliza radiación electromagnética del rango de λ : 380-780nm. Esta radiación puede ser absorbida por estos enlaces provocando transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia (A) está directamente relacionada con su absorptividad molar (ϵ), su concentración (C) y con la longitud de trayectoria del haz de radiación al atravesar la muestra (Figura 157).

$$A = C \cdot \epsilon \cdot L$$

$$A = -\log T$$

Figura 157.- Ley de Lambert-Beer

Debido a que la absorbancia (A) es igual a $-\log T$, siendo T la transmitancia, y debido a que el equipo lee en transmitancia y transforma a absorbancia, para absorbancias inferiores a 1, la relación entre la concentración y la absorbancia será proporcional. Por tanto, antes de proceder a medir las concentraciones de las moléculas de interés, se ha procedido a la realización de una recta de calibrado entre 0 y 1 de unidades de absorbancia (UA)

Se ha seguido este procedimiento de medida para concentraciones altas de 2-naftol (test de saturación) y para VM (test de saturación, cinética y fotocatalisis).

Test de saturación del 2-naftol

A una solución de 0,4mM de 2-naftol se le añade un concentrado del tensioactivo de interés de manera que en solución junto con el 2-naftol nos quede la concentración de tensioactivo deseada. Se añade el NaCl para alcanzar la fuerza iónica de interés y se pone al pH de trabajo. Se divide la solución en 11 muestras, a las cuales se les añade diferentes concentraciones de TiO₂-P25 (Figura 158). Se deja equilibrar durante 2h y se pone a pH 7. Las muestras se centrifugan y se toma muestra del sobrenadante de cada una de ellas. Se valora la concentración de 2-naftol mediante UV-visible.

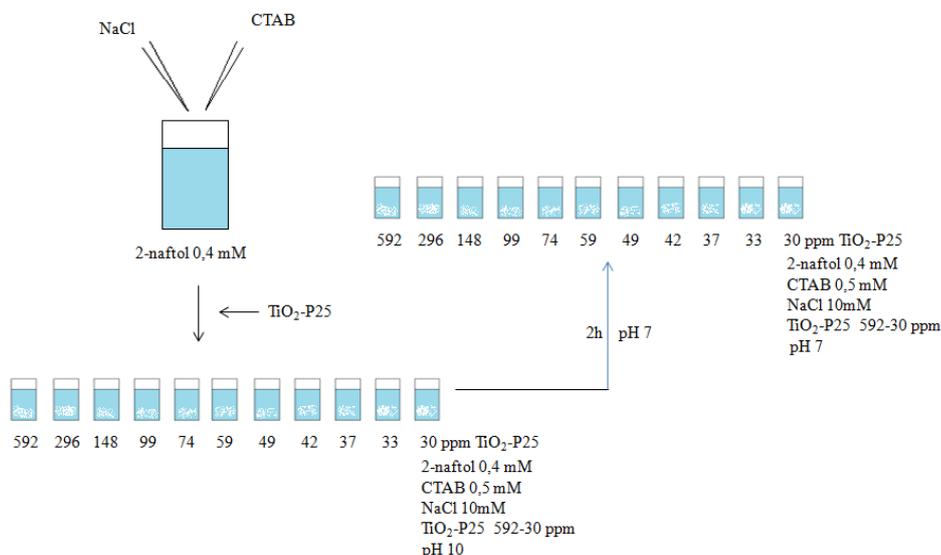


Figura 158.- Preparación de las muestras de 2-naftol junto con 0,5mM CTAB/TiO₂-P25. Para este test, se ha fijado la concentración de 2-naftol y CTAB, variando la concentración de TiO₂-P25.

Test de saturación del VM

Se prepara una solución de 10ppm de VM junto con 2mM de SDS a pH 3 y con fuerza iónica de 10mM de NaCl. Se deja equilibrar durante 2h y se divide en 11 muestras a las cuales se les añade diferentes concentraciones de TiO₂-P25 a cada una. Se toman muestras del sobrenadante y se valora la concentración de VM de todas las muestras (Figura 159).

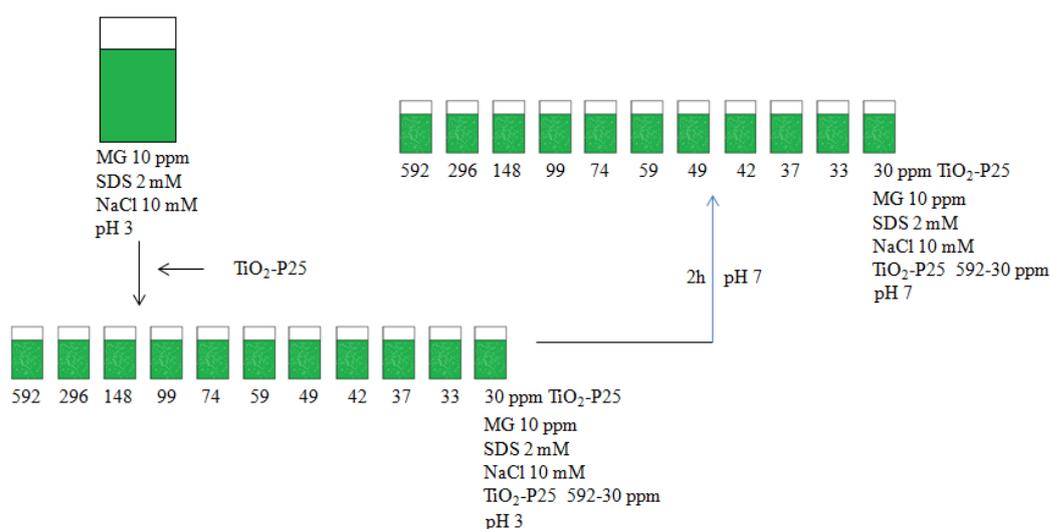


Figura 159.- Preparación de las muestras de VM junto con 2mM SDS/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Para este test, se ha fijado la concentración del VM y SDS, variando la concentración de $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Test de cinética de adsorción y fotocatalisis

Para el estudio de adsorción del VM en $\text{TiO}_2\text{-P25}$ se prepara una solución de VM de 10 ppm a pH neutro, se toma muestra inicial y automáticamente se le añaden 250ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Se toma muestra cada 5 minutos hasta el minuto 30 y cada 15 minutos hasta los 120 minutos. Las muestras son centrifugadas inmediatamente después de extraerlas y se toma muestra del sobrenadante para valorar la concentración remanente de VM en solución.

Para el test de adsolubilización del VM en SDS/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$, se ha generado la doble capa de tensioactivo aniónico in situ antes de depositar el colorante. Para ello se ha preparado primero una solución con SDS 2mM a pH 3 y 10mM de NaCl de fuerza iónica. Seguidamente se le han añadido 250ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y se deja estabilizar la mezcla durante 2h. A continuación, se neutraliza la solución a pH 7. Se separan 350mL de la solución anterior y se le añaden 3,5mL de una solución de VM de 1000ppm para alcanzar una concentración en solución de 10ppm de VM.

Finalmente, para el test de adsolubilización del VM a partir de una solución concentrada de SDS (SDSc/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$), se prepara una solución concentrada de SDS (10mM) con 20.000ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ a pH 10 y 10mM de NaCl (VM_ SDSc/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$). Se deja estabilizar durante 2h. Seguidamente se neutraliza. A una solución de 350mL de 10ppm de VM se le añade una alícuota de este concentrado, de manera que en la solución haya 250ppm. La concentración residual de SDS en solución es de 0,1mM.

Para valorar la concentración de VM en cada uno de los tests se toma muestra cada 5 minutos hasta el minuto 30 y cada 15 minutos hasta los 120 minutos, tanto en el proceso de adsorción como en el de fotocátalisis. Las muestras son centrifugadas inmediatamente después de extraerlas y se toma muestra del sobrenadante para valorar la concentración remanente de VM en solución mediante UV.

5.3.3.- Cromatografía líquida de alta presión (HPLC)

Para el análisis de ciertas sustancias presentes en concentraciones bajas, como es el caso del DCF (test de saturación y cinética de adsorción y fotocátalisis) y del 2-naftol (cinética de adsorción y fotocátalisis), se ha analizado mediante la técnica de HPLC seguido de un detector UV-visible.

El HPLC utilizado ha sido de un sistema Waters HPLC (Waters, Milford, EE.UU.) equipado con una bomba cuaternaria, un muestreador automático y un horno de columna. Se ha utilizado una columna XTerra® MS C18 (100 x 2,1mm y 3,5 μm de tamaño de partícula; Waters, Milford, CA, USA).

Para el caso del 2-naftol, se ha utilizado un caudal de 0,4ml/min a 35°C. Los disolventes utilizados en el programa de elución de gradiente fueron Agua (Disolvente A) y CH_3CN (disolvente B). El programa de elución de gradiente fue isocrático al 30/70 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$.

Para el caso del DCF, se ha utilizado un caudal de 400ml/min a 40°C. Los disolventes utilizados en el programa de elución de gradiente fueron Agua (Disolvente A) y CH_3CN (disolvente B), ambos acidificados con ácido fórmico al 0,1% (v/v). El programa de elución de gradiente fue el siguiente: B isocrático al 10% durante 1 min, luego en 5 min el disolvente B se subió hasta un 90% y esta composición se mantuvo durante 1 min. Finalmente el sistema volvió a la condición inicial en 1 min. Finalmente se analizó por espectrometría de masas (SQD detector) y por UV (Waters, Milford, EE.UU.). Se observó que el pico del compuesto sale tras 5 minutos.

Finalmente, las muestras fueron analizadas por un detector UV-visible (Waters, Milford, EE.UU.) a una $\lambda=223\text{nm}$ para el 2-naftol y a 280nm para el DCF.

Procedimiento para la medición de la saturación de diclofenaco (DCF).

Se prepara una solución con la concentración de CMC del tensioactivo catiónico del test (0,5mM de CTAB) a pH 10 y 10mM de NaCl. Se divide en 11 muestras a las cuales se les añaden 250 ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ a cada una. Se deja equilibrar durante 2h y se vuelve a poner a pH neutro. Seguidamente se añaden diferentes concentraciones de DCF y se deja agitar durante 1h. Se toman muestras del sobrenadante y se valora la concentración del DCF de todas las muestras mediante HPLC y UV (Waters, Milford, EE.UU.) (Figura 160).

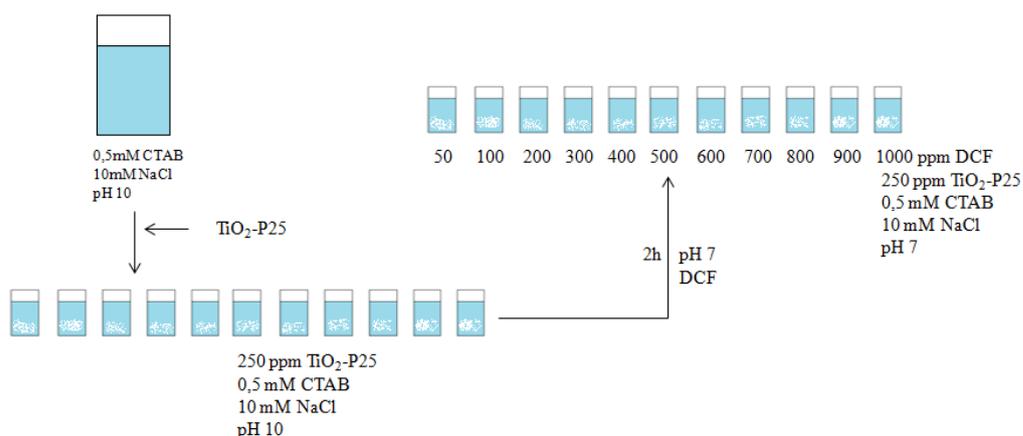


Figura 160.- Esquema del proceso de preparación de las muestras para CTAB/TiO₂-P25.

Procedimiento para la medida de la cinética de adsorción y fotocátalisis del diclofenaco (DCF)

La preparación de la muestra del test de referencia se ha preparado a partir de la suspensión de 250ppm de TiO₂-P25 junto con 10ppm de DCF a pH neutro y fuerza iónica de 10mM de NaCl.

El tests con CTAB/TiO₂-P25 se ha preparado una solución de CTAB 0,5mM a pH 10 (concentración de formación de bicapa de tensioactivo o de CMC) y con una fuerza iónica de 10mM de NaCl. Se le añaden 250 ppm de TiO₂-P25 y se deja agitar durante 2h para asegurar que las bicapas están formadas. Se pone a pH neutro y se le añade DCF concentrado de manera que la concentración en solución sea de 10ppm.

La adsolubilización del DCF con dDDAB/TiO₂-P25 se ha realizado con una concentración de 1mM (concentración medida de CMC con 0mM de NaCl (Figura 106)). Se ha preparado una solución de dDDAB de 1mM a pH 10 0mM de NaCl. Se le añaden 250ppm de TiO₂-P25 y se deja agitar 2h. Se pone la solución a pH neutro y se le añade entonces DCF de manera que en la solución queden 10ppm.

Finalmente para la realización del último test se prepara un concentrado de 10mM de dDDAB con 25.000ppm de TiO₂-P25, 10mM de NaCl y pH 10. Se deja generar la bicapa de tensioactivo durante 2h. Seguidamente se neutraliza. A otra solución de 350mL con 10ppm de DCF se le añade una alícuota de 3,5mL del concentrado preparado. La concentración resultante final será de 0,1mM de DCF con 250ppm de TiO₂-P25.

Todas las muestras se ha dejado agitar durante dos horas, tanto en el proceso de adsolubilización como en el de fotocátalisis, tomando muestra cada 5 minutos durante los primeros 30 minutos y cada 15 minutos hasta los 120 minutos.

CAPÍTULO 5. Parte experimental

Las muestras, que han sido analizadas mediante HPLC, se han filtrado con filtros PVDF de $0,22\mu\text{m}$.

Procedimiento para la medida de la cinética de adsorción y fotocatalisis del 2-naftol

Para la realización de los tests de cinética de adsorción primero se han preparado soluciones concentradas de cada uno de los tensioactivos junto con un concentrado de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ a pH 10 para los tensioactivos catiónicos y a pH 3 para los tensioactivos aniónicos (Figura 161) y con una fuerza iónica de 10mM de NaCl.

Se han dejado agitar durante 2h y se han puesto a pH neutro. Por otra parte, se han preparado soluciones con 2-naftol de 0,4mM. A estas soluciones de 2-naftol se les ha añadido una alícuota de la dispersión del tensioactivo concentrado con el $\text{TiO}_2\text{-P25}$, de manera que la concentración de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ dispersada con tensioactivo sobre el 2-naftol sea de 250ppm y la concentración de tensioactivo de interés (0,5mM para CTAB, 2mM para SDS y 0,1mM para dDDAB).

Se ha dejado agitar durante dos horas, tomando muestra cada 5 minutos durante los primeros 30 minutos y cada 15 minutos hasta los 120 minutos.

Las muestras se han filtrado con filtros PVDF de $0,22\mu\text{m}$. El sobrenadante ha sido analizado mediante HPLC en un sistema Waters HPLC (Waters, Milford, EE.UU.) y UV-visible (Figura 161).

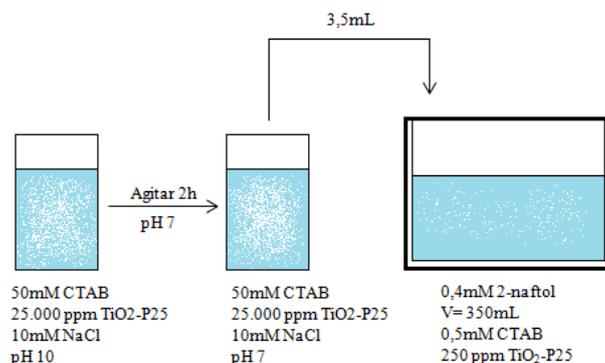


Figura 161.- Representación esquemática de preparación del test para CTAB. Se prepara una solución concentrada de 50mM de CTAB y 25.000 ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ para poder generar la bicapa sin presencia de 2-naftol. Una vez la bicapa está formada, se añaden 3,5mL al reactor donde previamente se han añadido 350mL de 2-naftol 0,4mM a pH neutro. La concentración final será de 0,5mM de CTAB junto con 250ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

5.4.- Procedimiento para el estudio de la estabilidad de las bicapas adsorbidas sobre TiO₂-P25

Para estudiar la estabilidad de las bicapas adsorbidas, se han estudiado tres métodos diferentes: efectos por cambio de pH, efectos por dilución y degradación por incidencia de UV.

5.4.1.- Efectos por cambios de pH

Para el caso trabajar solo con un tensioactivo (se han estudiado el SDS y el CTAB) se han dispuesto diez concentraciones distintas del mismo (desde 0,005mM a 40mM) con 2000 ppm de TiO₂-P25 a pH 3 y 10mM de NaCl de fuerza iónica. Se ha medido el potencial Z tres veces por cada muestra: Inicialmente a pH 3, a pH a 10 y finalmente otra vez a pH 3.

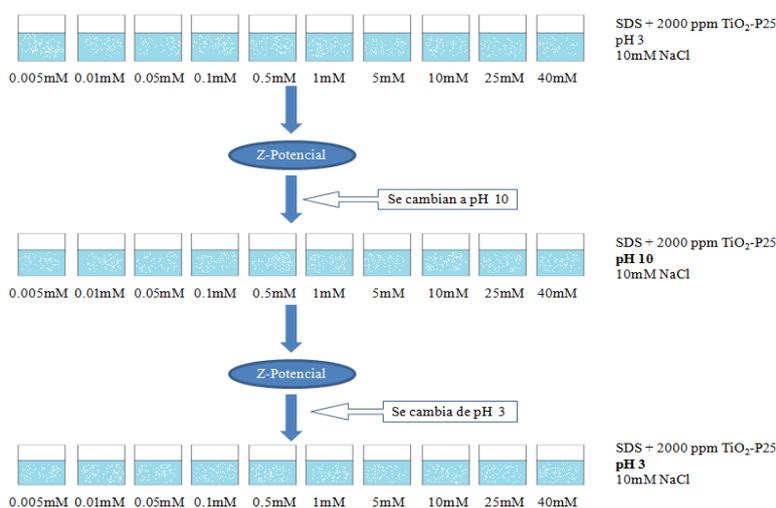


Figura 162.- Representación esquemática del test realizado para SDS.

Por otra parte, también se ha estudiado el estudio inverso para ambos tensioactivos, es decir, comenzando el test representado en la Figura 162 a pH 10 y cambiando a pH 3 para finalmente volver a poner las muestras a pH 10.

Para el estudio de mezclas de tensioactivos polares con cargas opuestas, se ha partido de una solución con uno de los tensioactivos a su concentración de CMC, en el caso del ejemplo de la Figura 163, 1mM de CTAB. Se ha dividido en 11 muestras y se ha añadido a cada una de ellas 2.000ppm de TiO₂-P25 y se han dejado agitar 2h. Seguidamente se ha añadido a cada una de las muestras una concentración progresiva del otro tensioactivo (desde 0,005mM hasta 40mM), siguiendo el caso del ejemplo, de SDS.

Inicialmente el test se ha realizado a pH 3, seguidamente a pH 10 y finalmente otra a vez a pH 3, midiéndose el potencial Z en cada uno de los casos.



Figura 163.- Esquema del test realizado con 1mM de CTAB y diferentes concentraciones de SDS.

Por otra parte, también se ha realizado el test comenzando a pH 10, para seguidamente cambiar a pH 3 y finalmente a pH 10.

5.4.2.- Efectos por dilución

Para el estudio del efecto por dilución, se ha procedido de dos maneras diferentes. Por una parte se ha preparado las muestras concentradas, se han diluido y estudiado su evolución de potencial Z, y por otra, se han preparado las muestras concentradas, se han centrifugado y secado para después volver a ser otra vez dispersadas en agua y medidas.

Para el test de las muestras diluidas, se ha estudiado la resistencia del SDS, el CTAB y el dDDAB adsorbido sobre la superficie de TiO₂-P25. Para ello se ha preparado una solución de 10mM de tensioactivo con 10mM de NaCl de fuerza iónica con cada uno de ellos, a pH 3 para el SDS y a pH 10 para el CTAB y el dDDAB. Se han introducido 20.000ppm de P25 y se han dejado agitando durante 24h.

Se toma muestra de cada una de las soluciones, se diluye 1:1000 con agua miliQ y se mide el potencial Z junto a su pH (Figura 164).

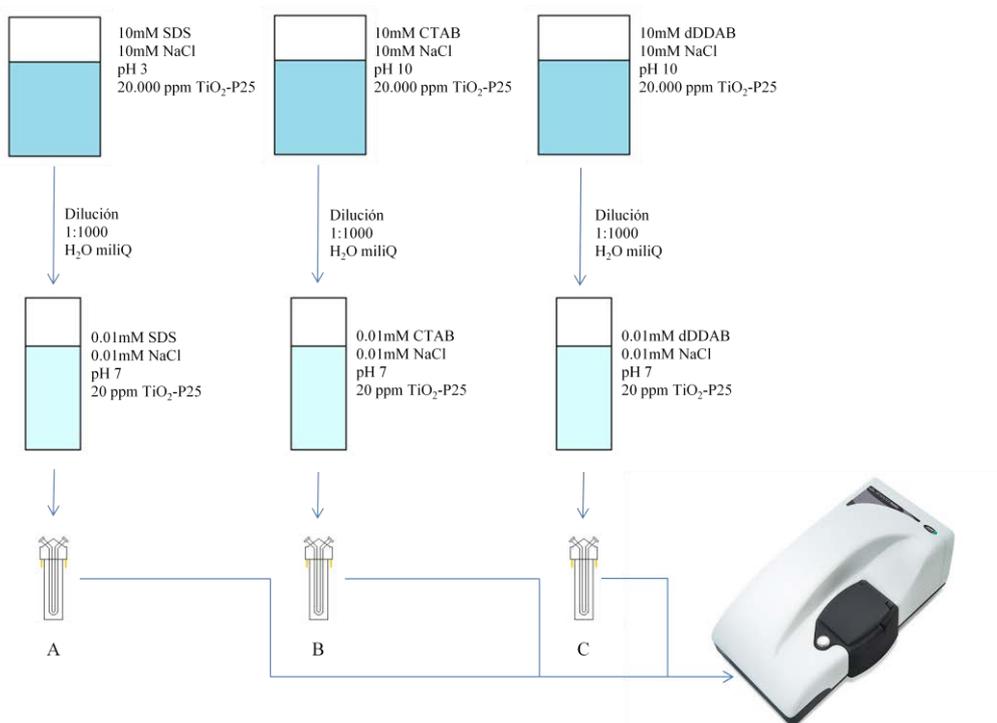


Figura 164.- Esquema de las muestras preparadas para su posterior medición en potencial Z.

Para la preparación de las partículas secas, se han tomado las mismas tres muestras concentradas, se han centrifugado a 10.000rpm y posteriormente se han secado a 60°C con estufa de vacío.

El polvo obtenido se ha vuelto a dispersar en agua miliQ y se ha valorado el potencial Z.

5.4.3.- Efectos por degradación por incidencia de UV

Se ha estudiado la posible degradación de los tensioactivos de interés en el proceso de fotocatalisis con 250ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y presencia de UV. Para ello, se han preparado 350mL de cada uno de los tensioactivos en H_2O miliQ de estudio a su concentración de CMC. A cada solución se le ha añadido 250ppm de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y se ha irradiado con UV (400-320nm 100W) durante 2h. Se han tomado diversas muestras cada 20 minutos y se han analizado mediante potencial Z, para observar si todavía existía la bicapa de tensioactivo formada.

Por otra parte, también se ha estudiado la degradación de dDDAB/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y SDS/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$ en aguas reales de EDAR exponiéndolo a UV (400-320nm 100W) durante dos horas. Para este test se ha descartado el CTAB debido a que ya había degradado en agua miliQ.

Se han tomado muestras cada 20 minutos y se han analizado mediante potencial Z.

5.5.- Procedimiento para las degradaciones fotocatalíticas en agua miliQ y en aguas residuales (AR)

Para la realización de las degradaciones fotocatalíticas, Las reacciones se han hecho en un reactor de 500mL de capacidad. El reactor está rodeado por 4 lámparas de UV de rango $\lambda=315-400\text{nm}$ de 25W cada una, a una distancia de 5cm del mismo. El reactor es de vidrio, por lo que la incidencia de la luz UV solo se dará en la superficie.

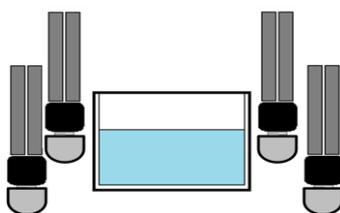


Figura 165.- Representación esquemática del test de fotocatalisis. Consta de un reactor de 500mL de capacidad agitado mediante agitación magnética y rodeado de 4 lámparas UV de 25W cada una.

Se ha tomado muestra por duplicado, primero cada 5 minutos durante la primera media hora para luego tomar muestra cada 15 min hasta las 2 horas.

Cada muestra ha sido de 4mL (8mL al ir por duplicado). Una ha sido filtrada inmediatamente con filtros de PVDF de $0,22\mu\text{m}$ y la otra muestra ha sido mezclada con 4mL una solución de mayor concentración de un tensioactivo de carga iónica opuesta, por tal de precipitar la bicapa formada y liberar la molécula adsorbilizada sin degradar (Figura 166).

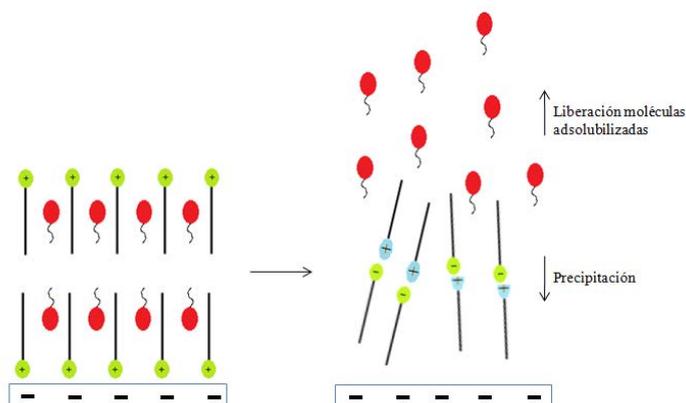


Figura 166.- Representación de la precipitación de la bicapa de tensioactivo mediante la adición de otro tensioactivo de carga iónica opuesta y posterior liberación del componente adsorbilizado.

5.5.1.- 2-Naftol

Para el 2-naftol se han realizado las fotocatalisis con una concentración inicial de 0,4mM sobre 250ppm de TiO₂-P25 junto con los tensioactivos CTAB (CTAB/ TiO₂-P25), dDDAB (dDDAB/ TiO₂-P25) y SDS (SDS/ TiO₂-P25), cada uno de ellos a sus concentraciones óptimas de adsolubilización (0,5mM, 0,1mM y 2mM respectivamente).

A parte, se han realizado los test de fotólisis del 2-naftol y de fotocatalisis sólo con TiO₂-P25.

Debido al rango de espectro de luz UV en el que se trabaja, se espera tener fotólisis, ya que el 2-naftol es susceptible de sufrir transformaciones fotoquímicas cuando se incide con longitudes de onda inferiores a 340nm [165], como es el caso.

Para la realización de la fotocatalisis con los diferentes tensioactivos se ha preparado una solución de 350mL de 2-naftol 0,4mM en el cual se le ha añadido una alícuota de un concentrado de TiO₂-P25 con el tensioactivo de estudio de manera que en solución queden 250 ppm de TiO₂-P25 y la concentración de tensioactivo deseada.

- Para el caso del CTAB/TiO₂-P25 se ha preparado una solución concentrada de 50mM de CTAB y 25.000ppm de TiO₂-P25 a pH 10 y 10mM de NaCl. Se ha dejado agitar durante 1h para posteriormente volver a poner a pH 7. Se ha añadido una alícuota de 3,5mL a la solución de 2-naftol, alcanzándose una concentración en solución de 250 ppm y de 0,5mM de CTAB.

- Para el dDDAB/TiO₂-P25, se ha preparado una solución concentrada de 10mM de dDDAB y 25.000ppm de TiO₂-P25 a pH 10 y 10mM de NaCl. Se ha dejado agitar durante 1h para posteriormente volver a poner a pH 7. Se ha añadido una alícuota de 3,5mL a la solución de 2-naftol, alcanzándose una concentración en solución de 250ppm y de 0,1mM de dDDAB.

- Finalmente para el SDS/TiO₂-P25, se ha preparado una solución concentrada de 20mM y 12.500ppm de TiO₂-P25 a pH 3 y 10mM de NaCl. Se ha dejado agitar durante 1h para posteriormente volver a poner a pH 7. Se ha añadido una alícuota de 7mL a la solución de 2-naftol, alcanzándose una concentración en solución de 250ppm y de 1mM de dDDAB.

5.5.2.- Verde de Malaquita (VM)

Se ha estudiado la degradación fotocatalítica de 10 ppm de VM en agua miliQ (referencia) y AR. El estudio consiste en someter a cada una de las soluciones con el VM, VM adsorbido sobre TiO₂-P25 o VM adsolubilizado en SDS/TiO₂-P25 a radiación UV (315-400nm) durante 120 minutos. Se tomaran muestras cada 5 minutos hasta el minuto 30 y cada 15 minutos hasta las 2h. Cada muestra se dividirá en dos muestras, una se centrifugará y se estudiará el sobrenadante de VM, y en la otra se añadirá una cantidad conocida de CTAB 2mM para

CAPÍTULO 5. Parte experimental

precipitar el SDS y así conocer la concentración total en solución y dispersión. La concentración de TiO₂-P25 utilizada será de 250ppm.

Para los tests realizados con SDS, se han valorado dos opciones:
- SDS/TiO₂-P25: A partir de una solución de SDS de 2mM a pH 3 a la cual se le ha añadido el TiO₂-P25 (250ppm) y 10mM de NaCl, dejándolo agitar durante dos horas. Posteriormente se ha neutralizado a pH 7 y se ha añadido el VM.

- SDSC/TiO₂-P25: Se ha preparado una solución concentrada de 10mM de SDS con 20.000ppm de P25 a pH 3 y 10mM de NaCl. Se ha dejado agitar durante dos horas y posteriormente se ha neutralizado a pH 7. A partir de esta disolución concentrada se ha preparado una solución de VM de 10ppm. Para ello se le ha añadido una alícuota del concentrado anterior por tal de alcanzar los 250ppm en solución. La concentración de SDS residual con el VM ha sido de 0,1mM.

Como paso extra, se ha procedido a añadir una alícuota nueva de contaminante al final del proceso (de 3,5mL de VM 1000ppm) con el fin de estudiar también la capacidad de regeneración de las bicapas. Una vez añadido, se ha dejado agitar durante 1h y se han repetido todos los pasos anteriores previamente descritos.

5.5.3.- Diclofenaco (DCF)

Al igual que los test anteriores, se ha estudiado la capacidad de fotodegradar 10ppm de DCF en agua miliQ y en AR. El estudio ha consistido en someter a las soluciones de DCF, DCF adsorbido sobre TiO₂-P25, DCF adsolubilizado sobre CTAB/TiO₂-P25 y dDDAB/TiO₂ a radiación de UV (315-400nm) durante 120 minutos. Se ha tomado muestra cada 5 minutos hasta el minuto 30 y cada 15 minutos hasta las 2h. Cada muestra se dividirá en dos muestras, una filtrará y se estudiará el sobrenadante de DCF en solución mediante HPLC y UV-visible, y en la otra se añadirá una cantidad conocida de SDS 2mM, se agitará y posteriormente se filtrará, por tal de hacer precipitar el CTAB o el dDDAB y así conocer la concentración total en solución y adsolubilizada (Figura 166). La concentración de TiO₂-P25 utilizada será de 250ppm.

La concentración de trabajo del CTAB ha sido de 0,5mM y la del dDDAB de 1mM y 0,1mM.

Como paso extra en este test, se ha procedido a añadir una alícuota nueva de contaminante al final del proceso (de 3,5mL de DCF 1000ppm) con el fin de estudiar también la capacidad de regeneración de las bicapas. Una vez añadido, se ha dejado agitar durante 1h y se han repetido todos los pasos anteriores previamente descritos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.A. Montgomery, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 17–24.
- [2] P. Schröder, B. Helmreich, B. Škrbić, M. Carballa, M. Papa, C. Pastore, Z. Emre, A. Oehmen, A. Langenhoff, M. Molinos, J. Dvarioniene, C. Huber, K.P. Tsagarakis, E. Martinez-Lopez, S.M. Pagano, C. Vogelsang, G. Mascolo, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 12835–12866.
- [3] C.G. Daughton, *Environ. Impact Assess. Rev.* 24 (2004) 711–732.
- [4] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, *Aquat. Toxicol.* 76 (2006) 122–159.
- [5] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202–1211.
- [6] K. Kümmerer, *Chemosphere* 45 (2001) 957–969.
- [7] N. Watanabe, B.A. Bergamaschi, K.A. Loftin, M.T. Meyer, T. Harter, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6591–6600.
- [8] C.H. Swartz, S. Reddy, M.J. Benotti, H. Yin, L.B. Barber, B.J. Brownawell, R.A. Rudel, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 4894–4902.
- [9] M. Kaštelan-Macan, M. Ahel, A.J.M. Horvat, D. Jabučar, P. Jovančić, *Water Policy* 9 (2007) 319–343.
- [10] T. Eggen, M. Moeder, A. Arukwe, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 5147–5157.
- [11] S. Francisco de Aquino, E. Manfred Freire Brandt, C. Augusto de Lemos Chernicharo, (2013) 187–204.
- [12] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, *Chemosphere* 93 (2013) 1268–1287.
- [13] I. Muñoz, M.J. Gómez-Ramos, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, J.F. García-Reyes, A. Molina-Díaz, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 676–694.
- [14] I. Muñoz, M.J. Gómez-Ramos, A. Agüera, J.F. García-Reyes, A. Molina-Díaz, A.R. Fernández-Alba, *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 676–694.
- [15] A. Cincinelli, T. Martellini, E. Coppini, D. Fibbi, A. Katsoyiannis, J. *Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 3333–3347.
- [16] M.A. Lazar, S. Varghese, S.S. Nair, *Catalysts* 2 (2012) 572–601.
- [17] H. Lu, J. Wang, M. Stoller, T. Wang, Y. Bao, H. Hao, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016) 1–10.
- [18] J.I. Usma, O.D. Gutiérrez, M.J. Gil, A.M. Soto, *Prod. Más Limpia* 7 (2013) 52–73.
- [19] C.J. Sinclair, A.B.A. Boxall, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4617–4625.
- [20] H.C. Poynton, C.D. Vulpe, *J. Am. Water Resour. Assoc.* 45 (2009) 83–96.
- [21] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, C. Chiabrando, P. Grassi, R. Fanelli, *Water Res.* 42 (2008) 961–968.
- [22] E. Vulliet, C. Cren-Olivé, M.F. Grenier-Loustalot, *Environ. Chem. Lett.* 9 (2011) 103–114.
- [23] S.K. Khetan, *Endocrine Disruptors in the Environment*, 2014.
- [24] E. Godfrey, W.W. Woessner, M.J. Benotti, *Ground Water* 45 (2007) 263–271.
- [25] R.L. Seiler, S.D. Zaugg, J.M. Thomas, D.L. Howcroft, *Groundwater* 37 (1999) 405–410.

Bibliografía

- [26] B. Bridges, *Flavour Fragr. J.* 17 (2002) 361–371.
- [27] H.-K. Jeon, Y. Chung, J.-C. Ryu, *J. Chromatogr. A* 1131 (2006) 192–202.
- [28] S.D. Costanzo, A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, M.W. Sandstrom, *Sci. Total Environ.* 384 (2007) 214–220.
- [29] S. Terzi, I. Senta, M. Ahel, M. Gros, M. Petrovi, D. Barcelo, J. Müller, T. Knepper, I. Mart, F. Ventura, P. Jovan, D. Jabu, *Sci. Total Environ.* 399 (2008) 66–77.
- [30] International Agency for Research on Cancer, International Agency for Research on Cancer Iarc Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks To Humans, 2002.
- [31] J.M. Sidwick, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 52 (2007) 291–300.
- [32] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, *Water Res.* 39 (2005) 4790–4796.
- [33] Z. Baalbaki, T. Sultana, T. Maere, P.A. Vanrolleghem, C.D. Metcalfe, V. Yargeau, *Sci. Total Environ.* 573 (2016) 1147–1158.
- [34] D. Zhang, R.M. Gersberg, W.J. Ng, S.K. Tan, *Environ. Pollut.* 184 (2014) 620–639.
- [35] T.R. Romeyn, W. Harijanto, S. Sandoval, S. Delagah, M. Sharbatmaleki, *Water Sci. Technol.* 73 (2016) 236–250.
- [36] A. El-Sadek, *Desalination* 250 (2010) 876–884.
- [37] J.O. Tijani, O.O. Fatoba, L.F. Petrik, *Water Air Soil Pollut* 224 (2013) 1–29.
- [38] P. Shojaee Nasirabadi, E. Saljoughi, S.M. Mousavi, *Desalin. Water Treat.* 3994 (2016) 1–30.
- [39] ‡ Joshua L. Cartinella, *,§ Tzahi Y. Cath, ‖ Michael T. Flynn, ⊥ Glenn C. Miller, J., and Kenneth W. Hunter, A.E. Childress‡, (2006).
- [40] E. Baltazar Estrada-Arriaga, J.E. Cortés-Muñoz, A. González-Herrera, G. Calderón-Mólgora, M. De Lourdes Rivera-Huerta, E. Ramírez-Camperos, L. Montellano-Palacios, S.L. Gelover-Santiago, S. Pérez-Castrejón, L. Cardoso-Vigueros, A. Martín-Domínguez, L. García-Sánchez, *Sci. Total Environ.* 571 (2016) 1172–1182.
- [41] M. D'Alessio, B. Yoneyama, M. Kirs, V. Kisand, C. Ray, *Sci. Total Environ.* 524 (2015) 124–135.
- [42] J.-Q. Jiang, O. Mwabonje, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 3258–3266.
- [43] H. Jiang, Y. Tang, Q.-X. Guo, *Sep. Sci. Technol.* 3811 (2003) 2579–2596.
- [44] N.N. Rao, J.R. Singh, R. Misra, T. Nandy, *J. Sci. Ind. Res. (India)*. 68 (2009) 823–828.
- [45] V.J. Inglezakis, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 68–79.
- [46] Y. Zhang, H. Zhu, U. Szewzyk, S.U. Geissen, *Water Res.* 72 (2015) 218–226.
- [47] J. Wang, S. Wang, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 620–40.
- [48] K.M. Furgal, R.L. Meyer, K. Bester, (2015).
- [49] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, V. Belgiorno, *Water Res.* 43 (2009) 979–988.
- [50] C. Nadejde, M. Neamtu, D. Creanga, 127 (2015).
- [51] A.; Koenig, Liu, Linghua, *Water Environ. Res.* 76 (2004).
- [52] Y. Fernández-Nava, E. Marañón, J. Soons, L. Castrillón, *Bioresour. Technol.* 99 (2008)

- 7976–7981.
- [53] A.D. Levine, M.T. Meyer, G. Kish, *Water Environ. Res.* 78 (2006) 2276–2285.
- [54] S. Lyko, I. Nafo, in: *Proc. 13th Int. Conf. Environ. Sci. Technol.* Athens, Greece, 2013.
- [55] J. Wang, S. Wang, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 620–640.
- [56] Y. Li, G. Zhu, W.J. Ng, S.K. Tan, *Sci. Total Environ.* 468–469 (2014) 908–932.
- [57] C. Boix, M. Ibáñez, D. Fabregat-Safont, E. Morales, L. Pastor, J.V. Sancho, J.E. Sánchez-Ramírez, F. Hernández, *Chemosphere* 163 (2016) 296–304.
- [58] H. Wei, S. Deng, Q. Huang, Y. Nie, B. Wang, J. Huang, G. Yu, *Water Res.* 47 (2013) 4139–4147.
- [59] Y. Patiño, E. Díaz, S. Ordoñez, E. Gallegos-Suarez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Chemosphere* 136 (2015) 174–180.
- [60] A.A.F. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669.
- [61] A. Carmalin, C. Eder, A. Nazneen, R. Sindu, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 27573–27586.
- [62] A.Y.-C. Lin, M. Reinhard, *Environ. Toxicol. Chem.* 24 (2005) 1303.
- [63] K. Aranami, J.W. Readman, *Chemosphere* 66 (2007) 1052–1056.
- [64] H.R. Buser, T. Poiger, M.D. Müller, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3449–3456.
- [65] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, M. D'Ischia, *Water Res.* 38 (2004) 414–422.
- [66] M. Ravina, L. Campanella, J. Kiwi, *Water Res.* 36 (2002) 3553–3560.
- [67] I. Michael, A. Achilleos, D. Lambropoulou, V.O. Torrens, S. Pérez, M. Petrović, D. Barceló, D. Fatta-Kassinos, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 1015–1027.
- [68] I. Michael, E. Hapeshi, C. Michael, D. Fatta-Kassinos, *Water Res.* 44 (2010) 5450–5462.
- [69] S.D. Christian, J.F. Scamehorn, eds., *Solubilization in Surfactant Aggregates*, CRC Press, Marcel Dekker, Inc., Norman, Oklahoma, 1995.
- [70] M. Yasuda, K. Ikeda, K. Esumi, K. Meguro, *Langmuir* 6 (1990) 949–953.
- [71] K. Esumi, T. Nagahama, K. Meguro, *Colloids and Surfaces* 57 (1991) 149–160.
- [72] K. Esumi, M. Shibayama, K. Meguro, *Langmuir* 6 (1990) 826–829.
- [73] K. Esumi, M. Matoba, Y. Yamanaka, *Langmuir* 12 (1996) 2130–2135.
- [74] T. V Kharitonova, N.I. Ivanova, B.D. Summ, *Colloid J.* 67 (2005) 281–287.
- [75] Y.S. Esumi, Kunio, (1989) 2502–2506.
- [76] L.K.K. Marcel R. Böhmer, *Langmuir* 8 (1992) 2649–2659.
- [77] O. Stern, *Zeitschrift Fur Elektrochemie* 30 (1924) 508–516.
- [78] R.L. Burwell, *Pure Appl. Chem.* 46 (1976) 71–90.
- [79] IUPAC-IFCC Recommendations, *Glossary of Terms in Quantities and Units in Clinical Chemistry*, 1996.
- [80] M. Lauritzen, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 897–907.

Bibliografía

- [81] S. Bhattacharjee, *J. Control. Release* 235 (2016) 337–351.
- [82] T. Missana, A. Adell, *J. Colloid Interface Sci.* 230 (2000) 150–156.
- [83] W. T, F. H, K. K, *Soil Sci. Plant Nutr.* 20 (1974) 353–362.
- [84] J.D. Clogston, A.K. Patri, *Methods Mol. Biol.* 697 (2011) 63–70.
- [85] K. Rasmussen, J. Mast, P.-J. De Temmerman, E. Verleysen, N. Waegeneers, F. Van Steen, J.C. Pizzolon, L. De Temmerman, E. Van Doren, K.A. Jensen, R. Birkedal, M. Levin, S.H. Nielsen, I.K. Koponen, P.A. Clausen, V. Kofoed-Sørensen, Y. Kembouche, N. Thieriet, O. Spalla, C. Guiot, D. Rousset, O. Witschger, S. Bau, B. Bianchi, C. Motzkus, B. Shivachev, L. Dimowa, R. Nikolova, D. Nihtianova, M. Tarassov, O. Petrov, S. Bakardjieva, D. Gilliland, F. Pianella, G. Ceccone, V. Spampinato, G. Cotogno, N. Gibson, C. Gaillard, A. Mech, *Titanium Dioxide, NM-100, NM-101, NM-102, NM-103, NM-104, NM-105: Characterisation and Physico- Chemical Properties*, 2014.
- [86] X. Cui, S. Mao, M. Liu, H. Yuan, Y. Du, *Langmuir* 24 (2008) 10771–5.
- [87] K. Esumi, A. Sugimura, K. Meguro, *Colloids and Surfaces* 62 (1992) 249–254.
- [88] K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 2176–2180.
- [89] B. Kitiyanan, J.H. O’Haver, J.H. Harwell, S. Osuwan, *Langmuir* 12 (1996) 2162–2166.
- [90] K. Esumi, *J. Colloid Interface Sci.* 241 (2001) 1–17.
- [91] C. Lee, M.A. Yeskie, J.H. Harwell, *Langmuir* 6 (1990) 1758–1762.
- [92] K. Esumi, M. Shibayama, K. Meguro, *Langmuir* 6 (1990) 826–829.
- [93] A.K. Das, S. Saha, A. Pal, S.K. Maji, *J. Environ. Sci. Heal. Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 44 (2009) 896–905.
- [94] J.H. O’Haver, J.H. Harwell, *Surfactant Adsorpt. Surf. Solubilization* 615 (1995) 49–66.
- [95] A. Adak, M. Bandyopadhyay, A. Pal, *Sep. Purif. Technol.* 44 (2005) 139–144.
- [96] M. Kosmulski, *Chem. Prop. Mater. Surfaces* (2001) Marcel Dekker Inc., New York, NY.
- [97] D.L. Liao, B.Q. Liao, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 187 (2007) 363–369.
- [98] S. Alila, S. Boufi, *Ind. Crops Prod.* 30 (2009) 93–104.
- [99] F. Aloulou, S. Boufi, D. Beneventi, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 350–358.
- [100] S. Alila, F. Aloulou, D. Beneventi, S. Boufi, *Langmuir* 23 (2007) 3723–3731.
- [101] J. Ma, L. Zhu, *Chemosphere* 68 (2007) 1883–1888.
- [102] E. Klumpp, H. Heitmann, M.J. Schwuger, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 78 (1993) 93–98.
- [103] K. Sakai, E. Nakajima, Y. Takamatsu, S.C. Sharma, K. Torigoe, T. Yoshimura, K. Esumi, H. Sakai, M. Abe, *J. Oleo Sci.* 57 (2008) 423–9.
- [104] K. Hayakawa, Y. Mouri, T. Maeda, I. Satake, M. Sato, *Colloid Polym. Sci.* 278 (2000) 553–558.
- [105] K. Hayakawa, A. Dobashi, Y. Miyamoto, I. Satake, *Adsolubilization Equilibrium of Rhodamine B by Zeolite/surfactant Complexes*, 1997.
- [106] K. Hayakawa, Y. Miyamoto, J. Kurawaki, Y. Kusumoto, I. Satake, M. Sakai, *Chem. Soc. Japan* 73 (2000) 1777–1782.

- [107] A. Rivera, T. Farías, *Microporous Mesoporous Mater.* 80 (2005) 337–346.
- [108] F. Bruna, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, *Appl. Clay Sci.* 33 (2006) 116–124.
- [109] K. Esumi, S. Yamamoto, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 137 (1998) 385–388.
- [110] K. Sakai, E. Nakajima, Y. Takamatsu, S.C. Sharma, K. Torigoe, T. Yoshimura, K. Esumi, H. Sakai, M. Abe, *J. Oleo Sci.* 57 (2008) 423–9.
- [111] J.D.M. solubilization of unsaturated hydrocarbon concentrations as evaluated by semiequilibrium dialysis Rouse, D.A. Sabatini, N.E. Deeds, R.E. Brown, J.H. Harwell, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2484–2489.
- [112] D.J.L. Prak, P.H. Pritchard, *Water Res.* 36 (2002) 3463–3472.
- [113] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177.
- [114] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [115] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, *Catalysts* 3 (2013) 36–73.
- [116] T.R. Esch, I. Gadaczek, T. Bredow, *Appl. Surf. Sci.* 288 (2014) 275–287.
- [117] M. Zukulova, M. Kalbac, L. Kavan, M. Zukulová, M. Kalbáč, I. Exnar, M. Graetzel, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1248–1255.
- [118] H. Han, R. Bai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2891–2898.
- [119] M.R. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [120] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357.
- [121] N.M. Mahmoodi, M. Arami, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 94 (2009) 20–24.
- [122] S.M. Gupta, M. Tripathi, *Chinese Sci. Bull.* 56 (2011) 1639–1657.
- [123] F.L. Toma, G. Bertrand, D. Klein, C. Meunier, S. Begin, *J. Nanomater.* 2008 (2008).
- [124] mariana A. Alina, M. Balu, *TESIS DOCTORAL Productos de Alto Valor Añadido*, 2012.
- [125] R. Rajeswari, S. Kanmani, *J. Sci. Ind. Res.* 2 (1063) 1063–1067.
- [126] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, *Environ. Chem. Lett.* 12 (2014) 27–47.
- [127] F. V Santos, E.B. Azevedo, G.L. Sant’Anna, M. Dezotti, *Brazilian J. Chem. Eng.* 23 (2006) 451–460.
- [128] M.E. Borges, T. Hernández, P. Esparza, *Clean Technol. Environ. Policy* 16 (2014) 431–436.
- [129] C.C. Chen, C.S. Lu, Y.C. Chung, J.L. Jan, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 520–528.
- [130] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 53–59.
- [131] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, *Appl. Catal. A Gen.* 334 (2008) 386–393.
- [132] H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108 (1997) 37–44.
- [133] M. Sökmen, A. Özkan, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 147 (2002) 77–81.

Bibliografía

- [134] S. Carbonaro, M.N. Sugihara, T.J. Strathmann, *Appl. Catal. B Environ.* 129 (2013) 1–12.
- [135] G.A. Epling, C. Lin, *Chemosphere* 46 (2002) 937–944.
- [136] N. Veronovski, P. Andreozzi, C. La Mesa, M. Sfiligoj-Smole, V. Ribitsch, *Colloid Polym. Sci.* 288 (2010) 387–394.
- [137] N. Veronovski, P. Andreozzi, C. La Mesa, M. Sfiligoj-Smole, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1445–1451.
- [138] K. Esumi, S. Uda, T. Suhara, H. Fukui, Y. Koide, *J. Colloid Interface Sci.* 193 (1997) 315–318.
- [139] K. Esumi, A. Toyoda, M. Goino, T. Suhara, H. Fukui, Y. Koide, *J. Colloid Interface Sci.* 202 (1998) 377–384.
- [140] K. Esumi, S. Uda, M. Goino, K. Ishiduki, T. Suhara, H. Fukui, K. Yoshifumi, *Langmuir* 13 (1997) 2803–2807.
- [141] K. Esumi, H. Hayashi, Y. Koide, T. Suhara, H. Fukui, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 144 (1998) 201–206.
- [142] P. Favoriti, C. Treiner, *Langmuir* 14 (1998) 7493–7502.
- [143] X. Zhang, W. Li, Z. Yang, *Arch. Toxicol.* 89 (2015) 2207–2217.
- [144] E.D. Kuempel, A. Ruder, *Am J Epidemiol Respir. Chest Stebbins AI Am Ind Hyg Assoc J Eur. Congr. Cobalt Hard Met. Dis.* 148 (1998) 241–248.
- [145] J. Wu, W. Liu, C. Xue, S. Zhou, F. Lan, L. Bi, H. Xu, X. Yang, F.-D. Zeng, *Toxicol. Lett.* 191 (2009) 1–8.
- [146] H. Shi, R. Magaye, V. Castranova, J. Zhao, *Part. Fibre Toxicol.* 10 (2013) 15.
- [147] SCCS, Q. Chaudhry, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 73 (2015) 669–670.
- [148] J. Schulz, H. Hohenberg, F. Pflücker, E. Gärtner, T. Will, S. Pfeiffer, R. Wepf, V. Wendel, H. Gers-Barlag, K.P. Wittern, in: *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2002.
- [149] F. Pflücker, V. Wendel, H. Hohenberg, E. Gärtner, T. Will, S. Pfeiffer, R. Wepf, H. Gers-Barlag, *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.* 14 (2001) 92–97.
- [150] M.D. Newman, M. Stotland, J.I. Ellis, *J. Am. Acad. Dermatol.* 61 (2009) 685–692.
- [151] J. Lademann, H.J. Weigmann, C. Rickmeyer, H. Barthelmes, H. Schaefer, G. Mueller, W. Sterry, *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.* 12 (1999) 247–256.
- [152] C. Bennat, C.C. Müller-Goymann, *Int. J. Cosmet. Sci.* 22 (2000) 271–283.
- [153] W.I. Hagens, A.G. Oomen, W.H. de Jong, F.R. Cassee, A.J.A.M. Sips, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 49 (2007) 217–229.
- [154] M.C.E. Lomer, R.P.H. Thompson, J.J. Powell, *Proc. Nutr. Soc.* 61 (2002) 123–30.
- [155] M.E. Åkerman, Chan, *Drug Deliv.* 25 (2015) 227–237.
- [156] M. Hamza, *J. Am. Sci.* 6 (2010).
- [157] R.J. Antcliff, C.E. Hugkulstone, *J. Vet. Res.* 60 (2016) 197–199.
- [158] Ö. Aksoy, B. Kurt, C.Ş. Ermutlu, K. Çeçen, S. Yayla, M. Ekinçi, İ. Özeydin, S.E. Ünlüer, *J. Vet. Res.* 60 (2016) 213–217.
- [159] a. Pachten, B. Wollanke, H. Gerhards, B. Stierstorfer, *Equine Vet. Educ.* 20 (2008) 11–15.

- [160] B. Wiechens, B. Nölle, Graefe's Arch. Clin. Exp. Ophthalmol. 237 (1999) 902–907.
- [161] Y. Oba, S.R. Poulson, Geochem. J. 46 (2012) 517–520.
- [162] Sigma Aldrich, Safety Data Sheet: Fluorescein Sodium Salt, 2013.
- [163] S. Yang, M. Gao, Z. Luo, Chem. Eng. J. 256 (2014) 39–50.
- [164] J. Zhang, G.P. Yang, Q. Li, X. Cao, G. Liu, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 211 (2002) 259–266.
- [165] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Appl. Catal. A Gen. 334 (2008) 386–393.
- [166] R. Terzian, N. Serpone, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 89 (1995) 163–175.
- [167] S. Zang, B. Lian, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 33–38.
- [168] M. Anbia, S.E. Moradi, Chem. Eng. J. 148 (2009) 452–458.
- [169] X. Sun, W. Huang, Z. Ma, Y. Lu, X. Shen, J. Hazard. Mater. 252–253 (2013) 192–197.
- [170] J. Huang, X. Wu, H. Zha, B. Yuan, S. Deng, Chem. Eng. J. 218 (2013) 267–275.
- [171] A. Sobczynski, L. Duczmal, W. Zmudzinski, J. Mol. Catal. A Chem. 213 (2004) 225–230.
- [172] S. Zang, B. Lian, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 33–38.
- [173] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Aquat. Toxicol. 66 (2004) 319–329.
- [174] S. Culp, F. Beland, Int. J. Toxicol. 15 (1996) 219–238.
- [175] S. Singh, M. Das, S.K. Khanna, Biochem. Biophys. Res. Commun. 200 (1994) 1544–50.
- [176] N.C. Nelson, Natl. Tech. Inf. Serv. U.S. Dep. Commer. PB-235450. (1974) 82.
- [177] D.J. ALDERMAN, R.S. CLIFTON-HADLEY, J. Fish Dis. 16 (1993) 297–311.
- [178] P. Scherpenisse, A.A. Bergwerff, in: Anal. Chim. Acta, 2005, pp. 173–177.
- [179] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, R.W. Benson, L.R. Blankenship, P.J. Webb, P.W. Mellick, R.W. Trotter, S.D. Shelton, K.J. Greenlees, M.G. Manjanatha, Mutat. Res. - Fundam. Mol. Mech. Mutagen. 506–507 (2002) 55–63.
- [180] E. Panel, F. Chain, EFSA J. 14 (2016) 1–80.
- [181] R.A. Schnick, Progress. Fish-Culturist 50 (1988) 190–196.
- [182] M.A. Hasnat, I.A. Siddiquey, I.S.M. Saiful, Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem. 42 (2003) 1865–1867.
- [183] P.-W. Lee, S.-T. Ong, Y.-T. Hung, S.-L. Lee, Asian J. Chem. 25 (2013) 755–758.
- [184] A.G.S. Prado, L.L. Costa, J. Hazard. Mater. 169 (2009) 297–301.
- [185] G.L. Baughman, Dye Solubilities in: Advances in Color Chemistry, Elsevier, NY, 1993.
- [186] P. Calza, V.A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti, T. Albanis, Appl. Catal. B Environ. 67 (2006) 197–205.
- [187] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, Chemosphere 72 (2008) 1118–1123.
- [188] D. Landsdorp, T.B. Vree, T.J. Janssen, P.J. Guelen, Int. J. Clin. Pharmacol. Ther. Toxicol. 28 (1990) 298–302.

Bibliografía

- [189] R. Andreozzi, R. Marotta, N. Paxéus, *Chemosphere* 50 (2003) 1319–1330.
- [190] D. Kanakaraju, C.A. Motti, B.D. Glass, M. Oelgemöller, *Environ. Chem.* 11 (2014) 51–62.
- [191] B. Czech, K. Rubinowska, in: *Adsorption*, Springer US, 2013, pp. 619–630.
- [192] A. Llinàs, J.C. Burley, K.J. Box, R.C. Glen, J.M. Goodman, *J. Med. Chem.* 50 (2007) 979–983.
- [193] R. Zhang, P. Somasundaran, *Adv. Colloid Interface Sci.* 123–126 (2006) 213–29.
- [194] B.. Ninness, D.. Bousfield, C.. Tripp, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 203 (2002) 21–36.
- [195] R. Dong, L.E. Yu, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2813–9.
- [196] K. Szymczyk, B. Jańczuk, *Langmuir* 25 (2009) 4377–4383.
- [197] G. Basu Ray, I. Chakraborty, S. Ghosh, S.P. Moulik, *Colloid Polym. Sci.* 285 (2007) 457–469.
- [198] K. Esumi, N. Maedomari, K. Torigoe, *Langmuir* 16 (2000) 9217–9220.
- [199] K. Esumi, M. Goino, Y. Koide, *J. Colloid Interface Sci.* 183 (1996) 539–45.
- [200] E. Krugly, D. Martuzevicius, M. Tichonovas, D. Jankunaite, I. Rumskaite, J. Sedlina, V. Racys, J. Baltrusaitis, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 188–198.
- [201] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, *Chemosphere* 93 (2013) 1268–1287.
- [202] A.T. Peters, H.S. Freeman, *Physico-Chemical Principles of Color Chemistry*, Blackie Ac, Blackie Academic & Professional, London, 1996.
- [203] S. Freire, J. Bordello, D. Granadero, W. Al-Soufi, M. Novo, *Photochem. Photobiol. Sci.* 9 (2010) 687–696.
- [204] M.P. Moyle, M. Tyner, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1794–1797.
- [205] J.D. and, J. O’Haver*, (2002).
- [206] K. Esumi, N. Maedomari, K. Torigoe, *Langmuir* 17 (2001) 7350–7354.
- [207] G. Li, D. Magana, R.B. Dyer, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 12590–12596.
- [208] N. Guettaï, H. Ait Amar, *Desalination* 185 (2005) 439–448.
- [209] S. Singh, V.C. Srivastava, I.D. Mall, *RSC Adv.* 3 (2013) 16426.
- [210] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82–86.
- [211] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108 (1997) 1–35.
- [212] A. Mills, S.K. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 152 (2002) 233–247.
- [213] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4545–4549.
- [214] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 179–182.
- [215] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5196–5201.
- [216] K. Suttiponpanit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–8.

- [217] R. Moreno, J.S. Moya, J. Requena, *Bol. La Soc. Española Cerámica Y Vidr.* 26 (1987) 355–365.
- [218] G. Cappelletti, C.L. Bianchi, S. Ardizzone, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 519–524.
- [219] K.D. Dobson, A.D. Roddick-Lanzilotta, A.J. McQuillan, *Vib. Spectrosc.* 24 (2000) 287–295.
- [220] R.J. Williams, J.N. Phillips, K.J. Mysels, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 728–737.
- [221] P.H. Elworthy, K.J. Mysels, *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 331–347.
- [222] A.. Brady, H. Huff, *J. Colloid Sci.* 3 (1948) 511–520.
- [223] J.K. Weil, F.D. Smith, A.J. Stirton, R.G. Bistline, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 40 (1963) 538–541.
- [224] E.D. Goddard, G.C. Benson, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 986–991.
- [225] B.. Flockhart, *J. Colloid Sci.* 16 (1961) 484–492.
- [226] A.R. Scott, H. V. Tartar, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 692–698.
- [227] M.J. Schick, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 43 (1966) 681–682.
- [228] J. Sugi, M. Ato, N. Ifuku, *Rev. Phys. Chem. Japan* 35 (1965) 31–37.
- [229] N.D. Weiner, G. Zografi, *J. Pharm. Sci.* 54 (1965) 436–442.
- [230] D.A. Haydon, F.H. Taylor, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1233.
- [231] J.A. Cella, D.N. Eggenberger, L.A. Harriman, H.J. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 2061.
- [232] D. Khatua, A. Gupta, J. Dey, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 451–456.
- [233] A. Cushman, A.. Brady, J.. McBain, *J. Colloid Sci.* 3 (1948) 425–436.
- [234] H. V. Tartar, A.L.M. Lelong, *J. Phys. Chem.* 59 (1956) 1185–1190.
- [235] R. García, *Surf. Sci. Rep.* 47 (2002) 197–301.
- [236] D. Ue, D.E.L. Parlamento, E.Y. Del, 2013 (2013) 1–17.
- [237] R.N. Carvalho, L. Ceriani, A. Ippolito, T. Lettieri, *Development of the First Watch List under the Environmental Quality Standards Directive, 2015.*
- [238] C. Europea, *D. Of. La Unión Eur.* 78 (2015) 40–42.
- [239] R.B. Viana, A.B.F. Da Silva, A.S. Pimentel, *Adv. Phys. Chem.* 2012 (2012) 1–14.

ANEXOS Y TABLAS

Lista de sustancias prioritarias

| Nº | Sustancia | CAS Num | Nº | Sustancia | CAS Num |
|----|-----------------------------|--------------|----|--|-----------------------|
| 1 | Alacloro | 15972-60-8 | 24 | Nonilfenoles | No aplicable |
| 2 | Antraceno | 120-12-7 | 25 | Octilfenoles | No aplicable |
| 3 | Atrazina | 1912-24-9 | 26 | Pentaclorobenceno | 608-93-5 |
| 4 | Benceno | 71-43-2 | 27 | Pentaclorofenol | 87-86-5 |
| 5 | Difeniléteres bromados | No aplicable | 28 | Hidrocarburos aromáticos policíclicos | No aplicable |
| 6 | Cadmio y sus compuestos | 7440-43-9 | 29 | Simazina | 122-34-9 |
| 7 | Cloroalcanos | 85535-84-8 | 30 | Compuestos de tributilestaño | No aplicable |
| 8 | Clorfenvinfós | 470-90-6 | 31 | Triclorobencenos | 12002-48-1 |
| 9 | Clorpirifós | 2921-88-2 | 32 | Triclorometano | 67-66-3 |
| 10 | 1,2-Dicloroetano | 107-06-2 | 33 | Trifluralina | 1582-09-8 |
| 11 | Diclorometano | 75-09-2 | 34 | Dicofol | 115-32-2 |
| 12 | Ftalato de di(2-etilhexilo) | 117-81-7 | 35 | Ácido perfluorooctanosulfónico y sus derivados | 1763-23-1 |
| 13 | Diurón | 330-54-1 | 36 | Quinoxifeno | 124495-18-7 |
| 14 | Endosulfán | 115-29-7 | 37 | Dioxinas y comp. similares | No aplicable |
| 15 | Fluoranteno 115-29-7 | 206-44-0 | 38 | Aclonifeno | 74070-46-5 |
| 16 | Hexaclorobenceno | 118-74-1 | 39 | Bifenox | 42576-02-3 |
| 17 | Hexaclorobutadieno | 87-68-3 | 40 | Cibutrina | 28159-98-0 |
| 18 | Hexaclorociclo hexano | 608-73-1 | 41 | Cipermetrina | 52315-07-8 |
| 19 | Isoproturón | 34123-59-6 | 42 | Diclorvós | 62-73-7 |
| 20 | Plomo y sus compuestos | 7439-92-1 | 43 | Hexabromociclododecano | No aplicable |
| 21 | Mercurio y sus compuestos | 7439-97-6 | 44 | Heptacloro y sus epóxidos | 76-44-8/ 1024-57-3 |
| 22 | Naftaleno | 91-20-3 | 45 | Terbutrina | 886-50-0 |

| Nº | Sustancia | CAS Num | Nº | Sustancia | CAS Num |
|----|-------------------------|-----------|----|-----------|---------|
| 23 | Níquel y sus compuestos | 7440-02-0 | | | |

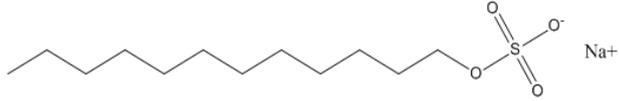
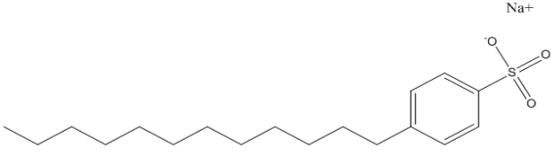
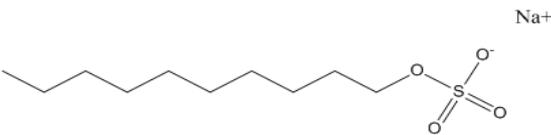
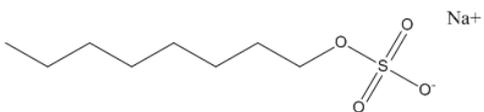
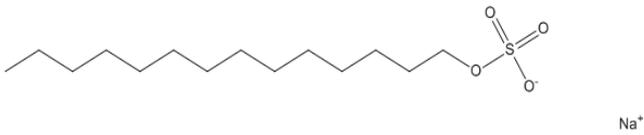
Tabla 20.- Lista de sustancias prioritarias en el ámbito de aguas [236] publicada en la Directiva 2013/39/EU

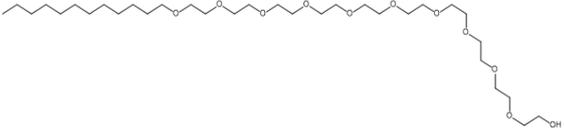
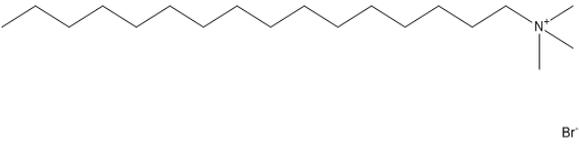
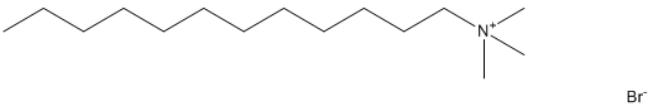
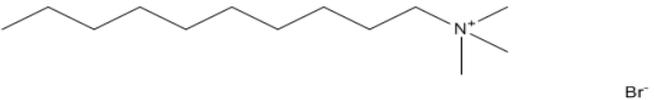
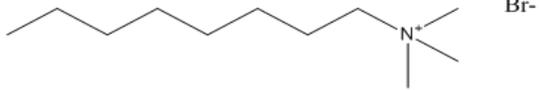
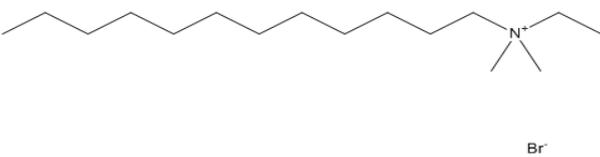
Lista de sustancias en observación

| Nº | Sustancia | CAS Num | Nº | Sustancia | CAS Num |
|----|--------------------------------------|------------------|----|---------------------------------|------------------------|
| 1 | Ciclododecane | 294-62-2 | 24 | Formaldehyde | 50-00-0 |
| 2 | Propiconazole | 60207-90-1 | 25 | Phenanthrene | 85-01-8; 90640-80-5 |
| 3 | Tolilfluanida | 731-27-1 | 26 | Permethrin | 52645-53-1 |
| 4 | Ácido Amino-metil fosfónico | 1066-51-9 | 27 | Malathion | 121-75-5 |
| 5 | Bentazone | 25057-89-0 | 28 | Aminotriazole | 61-82-5 |
| 6 | Bisfenol A | 80-05-7 | 29 | Azithromycin | 83905-01-5 |
| 7 | Carbamazepina | 298-46-4 | 30 | 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate | 5466-77-3 |
| 8 | Clorotalonil | 1897-45-6 | 31 | Diflufenican | 83164-33-4 |
| 1 | 17-alfa-Etinilestradiol (EE2) | 57-63-6 | 6 | Antibióticos macrólidos | |
| 2 | 17-beta-Estradiol (E2), estrona (E1) | 50-28-2, 53-16-7 | 7 | Metiocarb | 2032-65-7 |
| 3 | DCF | 15307-86-5 | 8 | Neonicotinoides | |
| 4 | 2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol | 128-37-0 | 9 | Oxadiazón | 19666-30-9 |
| 5 | 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo | 5466-77-3 | 10 | Trialato | 2303-17-5 |

Tabla 21.- Sustancias de la Lista de Observación de la EU [237,238]

Lista de tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos

| Tipo | Nombre | Acrónimo | Fórmula Química |
|----------|-----------------------------|----------|--|
| Aniónico | Dodecilsulfato de sodio | SDS |  |
| | Larilbencilsulfato de sodio | LBS |  |
| | Decilsulfato de sodio | SDeS |  |
| | Octilsulfato de sodio | SOS |  |
| | Tetradecilsulfato de sodio | STDS |  |

| Tipo | Nombre | Acrónimo | Fórmula Química |
|-----------|-------------------------------------|----------|--|
| No iónico | Monododecileter decaetilenglicol | C12EO10 |  |
| Catiónico | Bromuro de hexadeciltrimetilamonio | CTAB |  |
| | bromuro de dodeciltrimetilamonio | DTAB |  |
| | Bromuro de deciltrimetilamonio | DeTAB |  |
| | Bromuro de octiltrimetilamonio | OTAB |  |
| | Bromuro de dodeciletildimetilamonio | DEDAB |  |

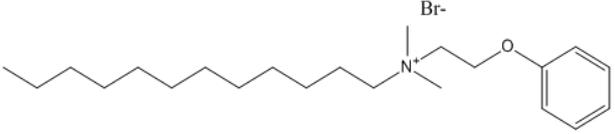
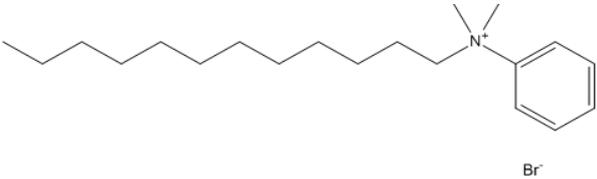
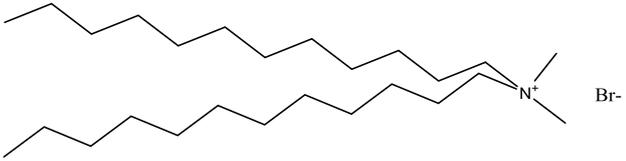
| | | |
|---|--------|--|
| Bromuro de dodecildimetil-(2-fenoxietil)-amonio | DDPEAB |  |
| Bromuro de bencildodecildimetilamonio | BDDAB |  |
| Bromuro de di-dodecildimetilamonio | dDDAB |  |

Tabla 22.- Tipos de tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos utilizados

Características de Aeroxide Evonic (TiO₂-P25)

Para poder conocer las interacciones superficiales existentes del TiO₂-P25 con los diferentes tipos de tensioactivo, se procede a la caracterización de las partículas.

El TiO₂ utilizado en este trabajo se trata de Aeroxide® TiO₂-P25, de Evonik®. Los tensioactivos utilizados (Tabla 22) han sido obtenidos de Sigma Aldrich®.

El Aeroxide® TiO₂-P25 se caracteriza por tener una pureza del 99,5% y estar compuesto por anatasa (Figura 25) y rutilo (Figura 24) en fase cristalina en proporciones de 70% y 30% respectivamente [210,211]. Se sintetiza según el proceso AEROSIL® a temperaturas superiores a 1200°C a partir de TiCl₄ hidrolizado en presencia de oxígeno e hidrógeno [211].

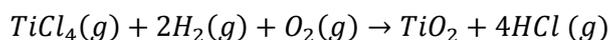


Figura 167.- Reacción de formación del TiO₂.

Según especificaciones del producto, sus características son las siguientes:

| Propiedades | Unidades | Valor |
|---------------------------------|-------------------|---------|
| Superficie específica (BET) | m ² /g | 35-65 |
| pH de 4% en dispersión en agua | - | 3,4-4,5 |
| Perdidas en secado (2h a 105°C) | % | ≤1,5 |
| Densidad | g/L | 100-180 |
| Pureza en TiO ₂ | % | ≥99,5 |
| Al ₂ O ₃ | % | ≤0,3 |
| SiO ₂ | % | ≤0,2 |
| Fe ₂ O ₃ | % | ≤0,01 |
| HCl | % | ≤0,3 |

Tabla 23.- Características de Aeroxide ® TiO₂-P25 publicadas sobre la pureza de su producto⁸.

⁸ www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf

El Aeroxide® TiO₂-P25 se ha convertido en un estándar de referencia en semiconductores fotocatalíticos desde que se conoce su alta fotoactividad [213]. Las investigaciones que se han realizado hasta ahora, coinciden en afirmar que existe un efecto sinérgico entre los dos tipos de estructuras cristalográficas presentes, puesto que ofrecen una actividad fotocatalítica mayor que cada uno de sus componentes por separado [213,214]. La estructura del TiO₂-P25, en la cual las dos estructuras cristalinas presentan una alta superficie de contacto, permite una rápida transferencia de electrones desde el rutilo hasta huecos de baja energía en la anatasa, produciendo una eficiente separación de carga [213].

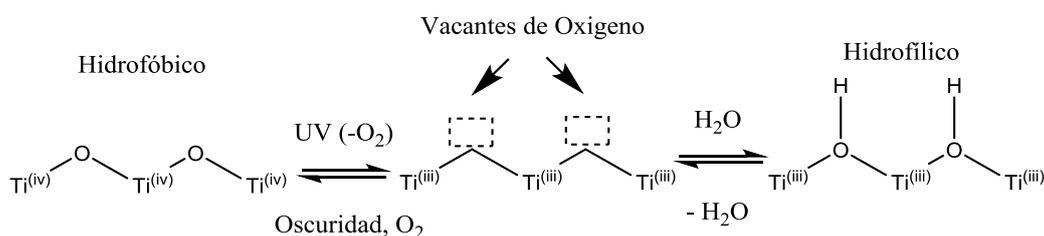


Figura 168.- Reacción fotocatalítica del TiO₂ en presencia de agua y UV [212]

El TiO₂-P25 se caracteriza también por ser un material anfótero. Cuando se encuentra en suspensión, se comporta como un ácido diprótico [119,215].

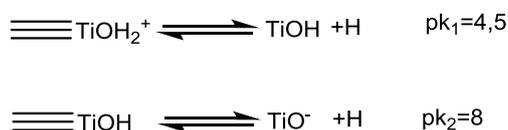


Figura 169.- Una superficie de oxidación se describe mediante equilibrios ácido-base que implican grupos hidroxilos superficiales [119,216].

Este comportamiento implica la existencia de un punto isoeléctrico (PI) que corresponde con el promedio de los dos pK [119,215].

$$pK_{\text{punto isoeléctrico}} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Ecuación 11.- pH del punto de carga 0mV corresponde con el PI.

Los diferentes parámetros que son importantes conocer para prever el comportamiento con las diferentes familias de tensioactivos son la superficie específica (S_{esp}), el PI y la concentración de impurezas.

Por una parte, la S_{esp} permite saber el área superficial que tienen los tensioactivos para poder formar las bicapas de tensioactivo sobre la superficie y también nos permitirá conocer el nivel de compactación del mismo sobre la superficie.

El PI permite controlar, conociendo el pH de la solución, la carga del TiO_2 -P25.

Finalmente, la concentración de impurezas presente en las partículas permitirá descartar cierta cantidad de masa que no estará relacionada con la deposición del tensioactivo sobre la superficie para formar la bicapa.

Análisis de los tensioactivos de estudio por FTIR

Tensioactivos aniónicos

En el caso de los tensioactivos aniónicos analizados, que son de la familia de los alquilsulfatos, se observan picos en el rango $3000-2800\text{cm}^{-1}$, que hacen referencia a enlaces de estiramiento simétrico y asimétrico del tipo C-H en las cadenas alquílicas. También se encuentran flexiones simétricas y asimétricas en el rango $1475-1450\text{cm}^{-1}$ [239].

Dentro del rango conocido como huella digital ($1500-1100\text{cm}^{-1}$) se observan diversos picos que identifican la cabeza del tensioactivo. El sulfato (RO-SO_3) presente en la cabeza polar del tensioactivo se identifica mediante las bandas de absorción presentes entre los rangos $1315-1220\text{cm}^{-1}$ y $1140-1050\text{cm}^{-1}$ de tipo estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente. Los enlaces S-O tienen una banda de absorción de tensión entre $870-690\text{cm}^{-1}$ [239].

En el caso de todos los alquilsulfatos estudiados (Figura 170), se observan picos en el rango $3000-2840\text{ cm}^{-1}$, que hacen referencia al enlace C-H de la cadena alquílica de 2959 , 2918 y 2852cm^{-1} del tipo tensión asimétrica y simétrica respectivamente. Se observa un pico de 1469 de tipo flexión de tijereteo de los metilos de la cadena. También se encuentran bandas de absorción de 1249 y 1079cm^{-1} que hacen referencia a tensiones simétricas y asimétricas del sulfato (RO-SO_3^-). Finalmente se observan bandas de absorción de 830 y 721cm^{-1} de enlaces tipo S-O que pueden estar haciendo referencia a tensión simétrica y asimétrica respectivamente.

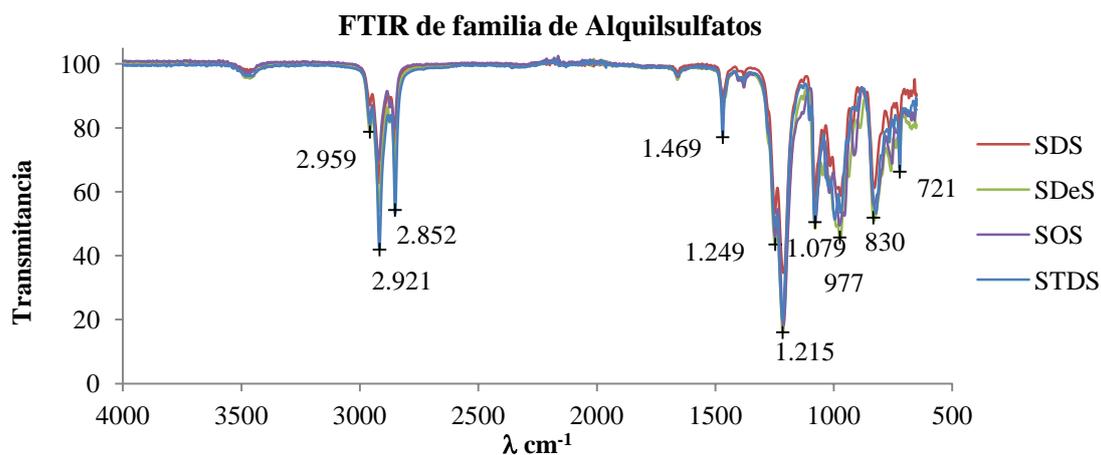


Figura 170.- Transmítancia del SDS, SDeS, SOS y STDS en FTIR.

En cuanto a los tensioactivos con diferente cabeza polar, el LBS (Figura 171), muestra también picos en el rango $3000\text{-}2840\text{cm}^{-1}$, concretamente 2960 , 2921 y 2858cm^{-1} , que hacen referencia a tensión asimétrica y simétrica de los enlaces C-H de la cadena alquílica. También se observa un pico en 1460cm^{-1} de tipo flexión de tijereteo de los metilos de la cadena. En este caso, la cabeza alquílica presenta unas bandas de absorción diferentes. Debido a la presencia de un bencilsulfonato, los enlaces en la cabeza polar difieren del SDS. Los picos dentro del intervalo $1250\text{-}1140\text{cm}^{-1}$ y $1070\text{-}1030\text{cm}^{-1}$ hacen referencia a la torsión simétrica de los enlaces R-SO_3^- . La presencia de un bencilo se observa por la presencia del pico de intensidad media a 1603cm^{-1} que hace referencia a la torsión simétrica y asimétrica de un ArC-C que acostumbra a aparecer entre $1625\text{-}1575\text{cm}^{-1}$.

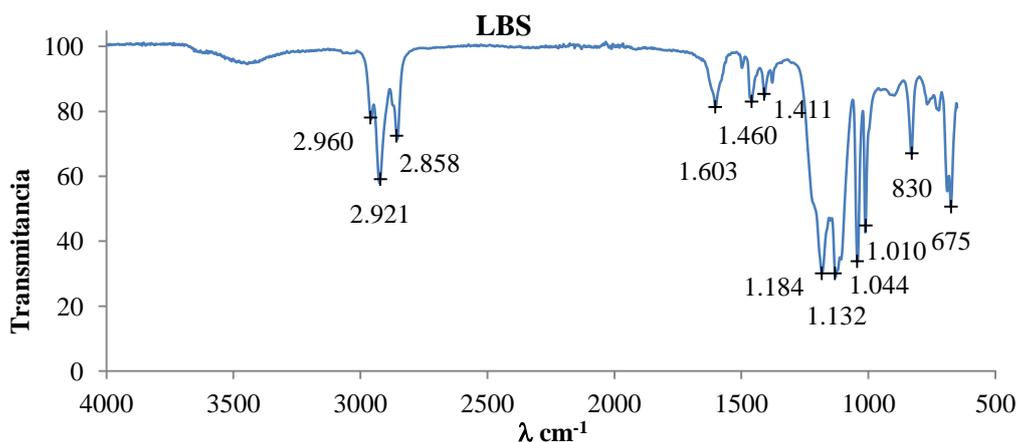


Figura 171.- Transmitancia del LBS en FTIR.

Tensioactivos catiónicos

Los tensioactivos catiónicos de igual cabeza polar pero de diferente longitud de cadena alquílica, al igual que lo observado con los alquilsulfatos, no presentan diferencias significativas en su espectro de IR (Figura 172).

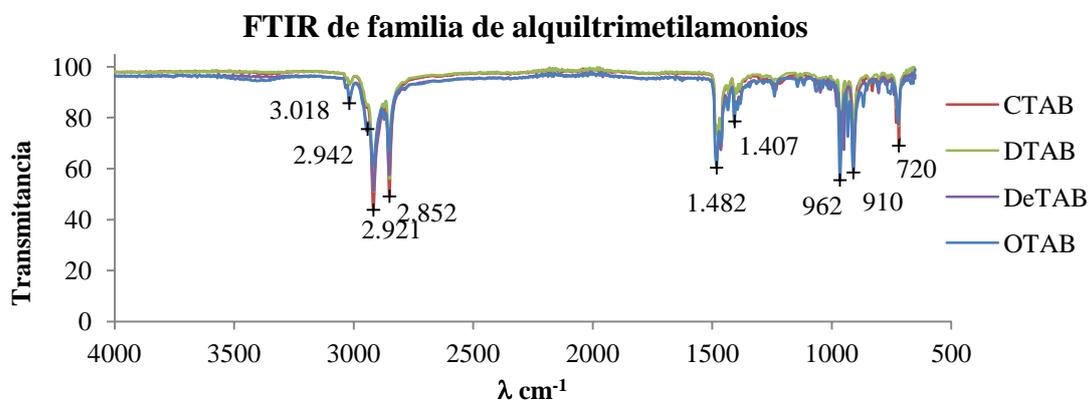


Figura 172.- Transmitancia del CTAB, DTAB, DeTAB y OTAB en FTIR.

Se observan los picos de 2942, 2921 y 2852 cm^{-1} que hacen referencia a la cadena alquílica. También se observa un pico en 1482 cm^{-1} que hace referencia a la flexión por torsión de una amina alifática (1600-1460 cm^{-1}).

Por otro lado, si analizamos los tensioactivos de diferente cabeza polar, las diferencias se hacen más notables.

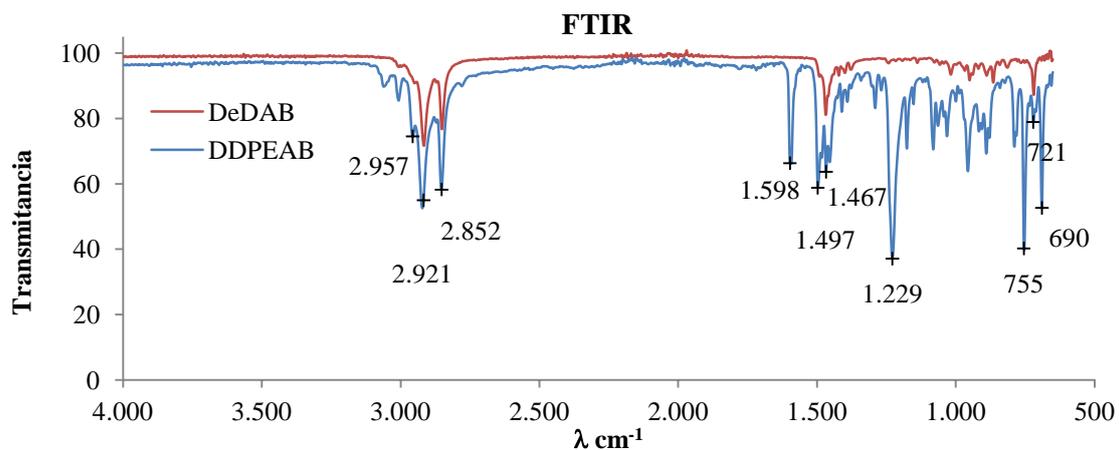


Figura 173.- Transmitancia del DeDAB y del DDPEAB en FTIR.

En el caso del DEDAB, como solamente se diferencia de los tensioactivos mostrados en la Figura 172 en que se sustituye uno de los metilos enlazados al nitrógeno por un etilo, no muestra diferencias remarcables en su espectro FTIR.

Para el DDPEAB, se observan los picos que muestran la torsión de la cadena alquílica (2957 , 2921 y 2852cm^{-1}) así como el pico de la amina alifática (1497cm^{-1}). A parte, se observa una torsión asimétrica en 1229cm^{-1} y simétrica en 1083cm^{-1} del éter presente entre en fenilo y la etilamina (ArC-O-C-Al asimétrica en $1275\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ y simétrica en $1075\text{-}1020\text{cm}^{-1}$ de intensidad media). A parte también se observa otro pico de tensión característico en 1598cm^{-1} que puede provenir de la existencia del aromático (arC-C $1625\text{-}1575\text{cm}^{-1}$).

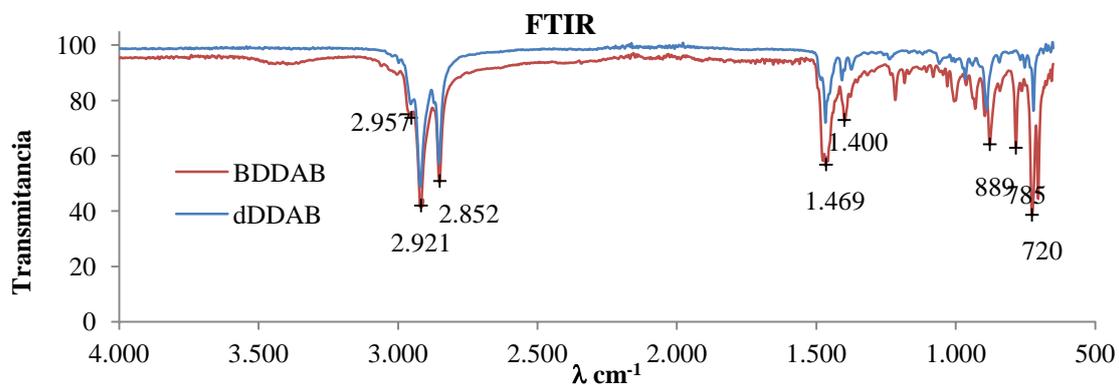


Figura 174.- Transmitancia del BDDAB y el dDDAB en FTIR.

Al igual que con el resto de tensioactivos, el BDDAB muestra picos de estiramiento en 2957 , 2921 y 2852cm^{-1} de la cadena alifática y pico en 1469cm^{-1} de la amina alifática. Por otra parte

también muestra una banda de torsión en 1400cm^{-1} que podría provenir del enlace C-N ($1400\text{-}1000\text{cm}^{-1}$).

En el caso del dDDAB, que se trata del mismo tensioactivo que el DTAB pero con dos cadenas alquílicas, se observa que prácticamente no hay diferencias con los picos encontrados en los tensioactivos de la Figura 172.

Conclusiones

En ambos casos se observan picos en el rango $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$, que hacen referencia a enlaces de estiramiento simétrico y asimétrico del tipo C-H en las cadenas alquílicas.

Para el caso de los alquilsulfatos, no se observan diferencias apreciables entre ellos en su espectro IR.

En el caso del LBS, se diferencia del resto alquilsulfatos por la presencia del pico de intensidad media a 1603cm^{-1} que hace referencia a la torsión simétrica y asimétrica de un ArC-C que acostumbra a aparecer entre $1625\text{-}1575\text{cm}^{-1}$.

Para el caso de los alquiltrimetilamonios, al igual que los alquilsulfatos, no se observan diferencias apreciables entre ellos en su espectro IR.

En el caso del DEDAB, no muestra diferencias remarcables en su espectro FTIR

El DDPEAB muestra un pico en 1229cm^{-1} debido a una torsión asimétrica y otro en 1083cm^{-1} debido a una torsión simétrica del éter presente entre en fenilo y la etilamina (ArC-O-C-Al asimétrica en $1275\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ y simétrica en $1075\text{-}1020\text{cm}^{-1}$ de intensidad media). Finalmente, también se observa otro pico de tensión característico en 1598cm^{-1} que puede provenir de la existencia del aromático (arC-C $1625\text{-}1575\text{cm}^{-1}$).

El BDDAB muestra una banda de torsión en 1400cm^{-1} que podría provenir del enlace C-N ($1400\text{-}1000\text{cm}^{-1}$).

dDDAB muestra los mismos picos que los del DTAB, ya que solo se diferencia por tener una cadena alquílica igual más.

Análisis de área BET del TiO₂-P25

El resultado de la isoterma de adsorción del área BET del TiO₂-P25 ha sido la siguiente:

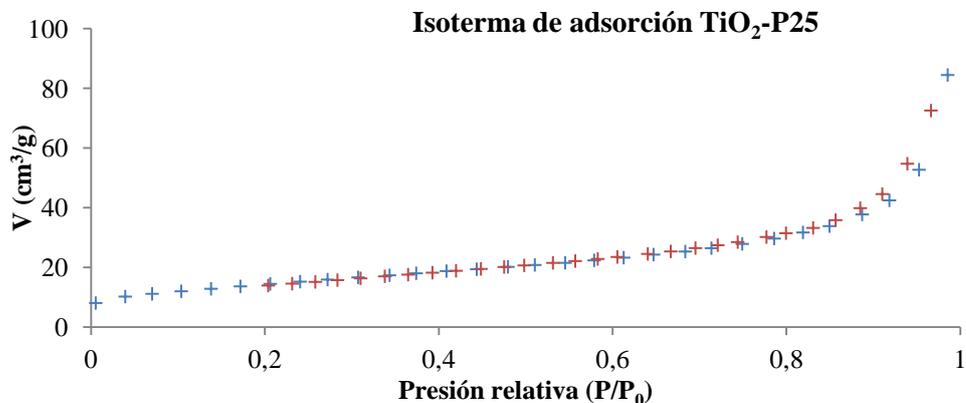


Figura 175.- Representación de los valores de la isoterma de adsorción del P25.

Los datos utilizados para el cálculo del BET han sido los siguientes:

| ρ/ρ_0 | cm^3/g | $\frac{1}{W[(P_0/p) - 1]}$ |
|---------------|------------------------|----------------------------|
| 7,02E-02 | 11,1533 | 5,4158 |
| 1,04E-01 | 12,0048 | 7,7092 |
| 1,38E-01 | 12,8373 | 9,9753 |
| 1,72E-01 | 13,6451 | 12,161 |
| 2,06E-01 | 14,4730 | 14,348 |
| 2,40E-01 | 15,2197 | 16,642 |
| 2,72E-01 | 15,9190 | 18,785 |

Tabla 24.- Valores de la gráfica utilizados para el cálculo del BET.

Al representar P/P_0 frente a $\frac{1}{W[(P_0/p) - 1]}$ se genera una recta.

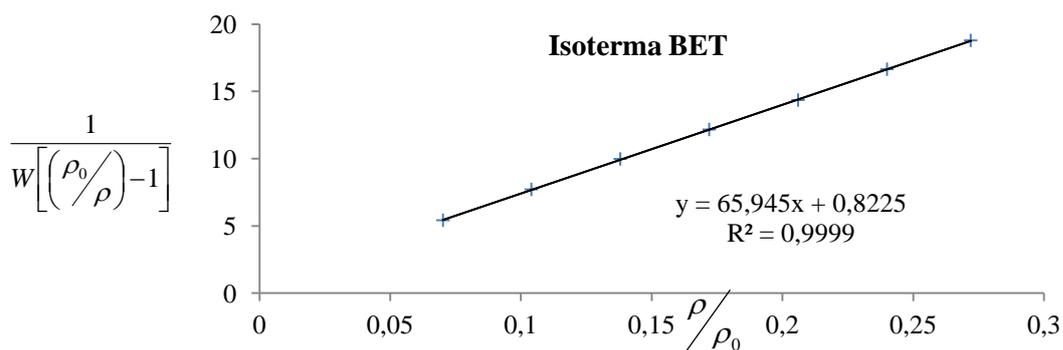


Figura 176.- Representación de la isoterma de adsorción con los valores de la Tabla 24.

Los valores de la pendiente y de la intersección con el eje de abscisas nos dará el valor de c , y de v_m según la Ecuación 6. A partir de dichos valores y del peso total de la muestra se obtiene el valor de S_{esp} , obteniéndose $55,24 \text{ m}^2/\text{g}$. El dato se encuentra dentro del rango especificado por el proveedor (Tabla 23).

Análisis del efecto de la fuerza iónica en el punto isoeléctrico (PI) del $\text{TiO}_2\text{-P25}$

Se ha observado que el PI del $\text{TiO}_2\text{-P25}$ en agua miliQ tiene una pequeña variación desde 5,7 hasta 6,5 en función del valor de la fuerza iónica.

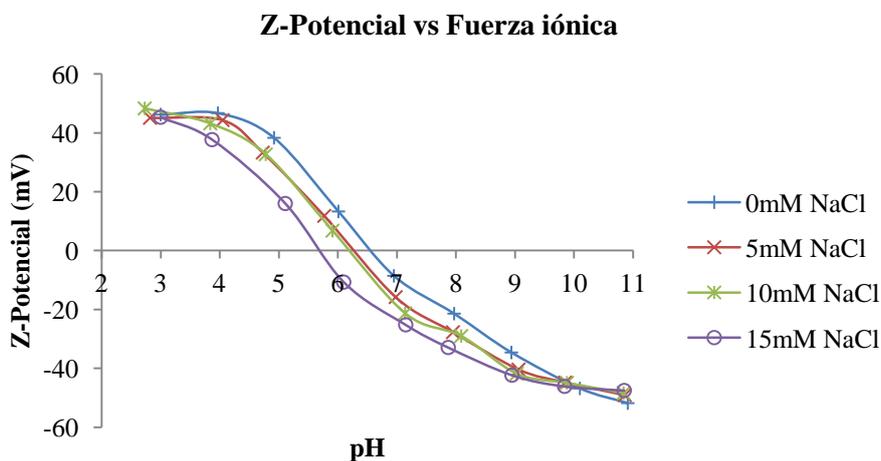


Figura 177.- Representación de los valores de potencial Z obtenidos para las diferentes soluciones de agua miliQ y 50ppm de P25 a diferentes pH y a diferentes fuerzas iónicas.

Según literatura, el PI del $\text{TiO}_2\text{-P25}$ no debería variar si no existe adsorción específica de los iones presentes en el medio [216]. El PI del $\text{TiO}_2\text{-P25}$ según algunas fuentes es de aproximadamente de 6 [216,218,219]

Para este proyecto, se decide trabajar a fuerza iónica 10mM por ser más estable. A estas concentraciones, el PI medido ha sido de 6,2.

Análisis elemental del TiO₂-P25

Los resultados obtenidos del análisis elemental son los siguientes:

| DESCRIPCIÓN | pH | % (p/p) N | % (p/p) C | % (p/p) H | % (p/p) S |
|--|-----|-----------|------------|-----------|-----------|
| P25 | - | <0,1 | 1,32±0,091 | 0,52±0,04 | <1 |
| P25 + H₂O miliQ pH natural | 6,5 | <0,1 | 1,29±0,071 | 0,47±0,02 | <1 |
| P25 + H₂O miliQ pH 3 | 3 | <0,1 | 1,72±0,135 | <0,1 | <1 |
| P25 + H₂O miliQ pH 10 | 10 | <0,1 | 1,35±0,143 | 0,18±0,01 | <1 |

Tabla 25.- Resultados de los EA realizados a las diferentes muestras en porcentaje másico peso/peso.

Tal y como se puede observar en la Tabla 25, no se observan diferencias detectables en el porcentaje de nitrógenos (%(p/p) N) ni de azufre (%(p/p) S) en ninguno de los casos.

Tampoco se observan diferencias en la cantidad de carbono (%(p/p) C) ni en la cantidad de hidrógenos (%(p/p) H) entre la muestra tal cual ha sido recibida de Evonik-Degussa y la muestra lavada con agua miliQ.

Sin embargo se observan pequeñas diferencias de carbono e hidrógeno en las muestras tratadas a diferentes pH. La muestra lavada con agua ácida (pH 3) muestra un porcentaje de carbono más elevado que el resto (+0,5% respecto a la muestra neutra) y un porcentaje de hidrógenos inferior.

La muestra lavada con agua alcalina (pH 10) contiene un porcentaje de hidrógenos más bajo (-0,3% respecto a la muestra a pH 3), sin embargo, el porcentaje de carbonos permanece similar al del P25 original.

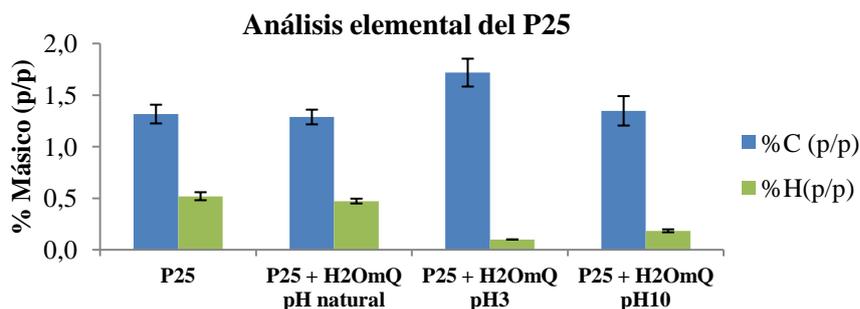


Figura 178.- Representación de los porcentajes másicos de carbono (C) e hidrógeno (H) de cada test

Al representar solo los porcentajes de carbono e hidrógeno, se puede observar con más claridad las diferencias que aparecen al lavar el P25 a pH 3 y a pH 10.

Resultados de la concentración micelar crítica de los tensioactivos de estudio

Los valores de CMC de los tensioactivos de estudio se han mirado con una fuerza iónica de 10mM, y por tanto son menores que los obtenidos en H₂O miliQ. Los datos de CMC's encontrados en bibliografía se encuentra entre paréntesis y son en H₂O miliQ en todos los casos.

| Tensioactivo | CMC (mM) ⁹ | CMC (mM) ¹⁰ |
|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| Dodecilsulfato de sodio (SDS) | 2,01 (8,1 [220]) | 1,86 (8,15 [221]) |
| Laurilbencilsulfonato de sodio (LBS) | 1,65 (8,5 [222]) | 1,52 (4,39 [223]) |
| Decilsulfato de sodio (SDeS) | (33,2 [224]) | - |
| Octilsulfato de sodio (SOS) | 53,2 (130 [224]) | - |
| Tetradecilsulfato de sodio (STDS) | 0,91 (2,05 [225]) | - |

Tabla 26.- Valores de CMC de los diferentes tensioactivos aniónicos estudiados.

⁹ Valor empírico según método conductividad

¹⁰ Valor empírico según método tensión superficial

| Tensioactivo | CMC (mM) ² | CMC (mM) ³ |
|--|-----------------------|-----------------------|
| Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) | 0,29 (0,98[226]) | 0,14 (0,8[227]) |
| Bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) | 9,4 (20,3 [228]) | 14,9 (20,0 [229]) |
| Bromuro de deciltrimetilamonio (DeTAB) | 11,8 (70,0 [226]) | - |
| Bromuro de octiltrimetilamonio (OTAB) | (130,0 [226]) | 27,9 (262 [230]) |
| Bromuro de dodeciletildimetilamonio (DEDAB) | (21,3 [231]) | (19 [229]) |
| Bromuro de dodecildimetil-(2-fenoxietil)-amonio (DDPEAB) | (1,9 [232]) | (1,8 [232]) |
| Bromuro de bencildodecildimetilamonio (BDDAB) | 2,3 (2,3 [233]) | - |
| Bromuro de didodecildimetilamonio (dDDAB) | (0,1 [234]) | - |

Tabla 27.- Valores de CMC de los diferentes tensioactivos catiónicos estudiados.

Como se puede observar, los diferentes valores de CMC difieren ligeramente al ser medidos de un método al otro, aunque ambos valores son del mismo orden.

Medida de la concentración micelar crítica (CMC) de mezclas de tensioactivos

Se sabe que la fracción molar de la micela nada tiene que ver con la fracción molar de la mezcla. Si seguimos la ecuación de Clint, que nos dice la que tendría que ser la CMC ideal de la mezcla (si la fracción molar de la mezcla fuera igual a la fracción molar de la micela), ya se refleja que el comportamiento de las mezclas de no son ideales.

Se miden a pH 10 y 10mM de NaCl cada uno de los dos tensioactivos por separado, así como sus mezclas en las siguientes proporciones:

$$\frac{1}{CMC_{Mix}} = \sum_i \frac{X_i}{CMC_i}$$

Ecuación 12.- Fórmula de Clint.

| Nombre | CMC (mM) | χ_1 | χ_2 | χ_3 | χ_4 | χ_5 |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 CTAB | 0,29 | 0 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 |
| 2 DTAB | 9,40 | 1 | 0,75 | 0,5 | 0,25 | 0 |
| CMC real de la mezcla | | 9,40 | 0,88 | 0,57 | 0,30 | 0,29 |
| CMC ideal (Clint) | | 9,40 | 1,08 | 0,57 | 0,39 | 0,29 |

Tabla 28.- Valores de CMC de DTAB y CTAB por separado, y sus respectivas mezclas en función de su fracción molar en la solución.

Al incrementar la fuerza iónica se observa una reducción de la CMC respecto a la CMC de las muestras en agua miliQ (Tabla 27).

Tal y como se puede observar en la Tabla 28, los valores de CMC ideales son superiores (excepto en el caso de 50:50, donde se ajusta mejor).

Para calcular la fracción molar de la micela en estas concentraciones se ha utilizado la aproximación de Rubingh. Según el método de Rubingh, se cumplen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{(X_A^R)^2 \cdot \ln\left(\frac{CMC_{MIX} \cdot X_A}{CMC_A \cdot X_A^R}\right)}{(1 - X_A^R)^2 \cdot \ln\left(\frac{CMC_{MIX} \cdot (1 - X_A)}{CMC_B \cdot (1 - X_A^R)}\right)} = 1$$

Ecuación 13.- Ecuación de aproximación de Rubingh, donde A sería el tensioactivo de la mezcla con la cmc más elevada [197].

A partir de aquí, conociendo la CMC real de la mezcla y por iteración, se extrae el valor X^R , que sería la fracción molar del tensioactivo de CMC más elevado en la micela. Utilizando este método, y basándonos en los datos de la Tabla 28, los resultados obtenidos son los siguientes:

| Nombre | χ_1 | χ_2 | χ_3 | χ_4 | χ_5 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| CTAB | 0% | 25% | 50% | 75% | 100% |
| DTAB | 100% | 75% | 50% | 25% | 0% |
| χ_{CTAB} micelar | 0% | 79,80% | 97,15% | 99,00% | 100% |
| χ_{DTAB} micelar | 100% | 20,20% | 2,85% | 1,00% | 0% |

Tabla 29.- Valores de fracción molar en la solución y en la micela de una mezcla de CTAB y DTAB.

Como se puede observar en la Tabla 29, a pesar de tener una fracción molar muy inferior en el caso χ_2 , la fracción molar de CTAB en la micela es muy superior.

Por tanto, en el caso de las mezclas de tensioactivos, la colaboración del tensioactivo de CMC más baja es más alta en la fracción molar de la micela.

