



## Síntesis y evaluación de fotocatalizadores $\text{TiO}_2$ /carbón activo: un enfoque multidisciplinar y cooperativo para estudiantes de ingeniería química

### *Synthesis and evaluation of $\text{TiO}_2$ /active carbon photocatalysts: a multidisciplinary and collaborative approach for chemical engineering students*

Manuel Peñas-Garzón<sup>1</sup>, Irene Moreno-Medina<sup>1</sup>, Jorge Bedia<sup>1</sup> y Carolina Belver<sup>1</sup>

Recepción: 27/06/2022.

Aceptación: 28/11/2022

#### Resumen

El uso de la fotocatálisis para la eliminación de contaminantes presentes en las masas de agua ha experimentado una gran atención en las últimas décadas, y esto debería reflejarse también en la formación científica de los y las estudiantes del grado de ingeniería química. Con el objetivo de ampliar sus competencias en esta materia, se presenta un experimento multidisciplinar de cinco sesiones en el que se proporciona un espacio para el trabajo cooperativo. Este se compone de tres etapas secuenciales en el laboratorio: i) síntesis de fotocatalizadores,  $\text{TiO}_2$  sin soportar y soportado sobre carbón activo (CA, incluyendo la descripción paso a paso de la preparación del CA y la síntesis solvotermal del  $\text{TiO}_2$ ); ii) caracterización estructural y óptica de las muestras; y iii) evaluación de la actividad fotocatalítica (en la degradación de acetaminofeno, comercialmente paracetamol, utilizando luz solar) y la separación de la disolución; más una adicional de presentación y discusión de resultados. Los resultados del experimento mostraron que el  $\text{TiO}_2$  no soportado realiza la degradación más rápida del contaminante, mientras que el fotocatalizador soportado ( $\text{TiO}_2$ /CA) presenta la mayor velocidad de sedimentación (y, por tanto, una recuperación más fácil del medio). El objetivo de esta actividad es fomentar en los y las estudiantes la capacidad crítica para considerar los dos aspectos de la aplicación general de un fotocatalizador, dándoles una visión multidisciplinar sobre cómo los fotocatalizadores pueden ser utilizados para la protección del medio ambiente, desarrollando su concepción sobre justicia ambiental y su importancia en la ingeniería química.

#### Palabras clave

Experimento Multidisciplinar; Fotocatálisis; Protección del Medioambiente; Aprendizaje Cooperativo; Ingeniería Química.

#### Abstract

The use of photocatalysis for the abatement of contaminants in water bodies has attracted increasing attention in the last decades, and this should be also reflected in the scientific background of undergraduate chemical engineering students. To expand their competencies in this issue, a five-sessions multidisciplinary experiment is herein introduced. It is composed of three sequential laboratory stages: synthesis of photocatalysts, non-supported and supported  $\text{TiO}_2$  (including the step-by-step description of the preparation of the activated carbon and the solvothermal synthesis of  $\text{TiO}_2$ ); structural and optical characterization of samples, and the evaluation of the photocatalytic activity (in the solar-assisted degradation of acetaminophen, commercially paracetamol) and separation from the solution; and an additional one regarding the presentation and discussion of results. Results show that the non-supported  $\text{TiO}_2$  performs the fastest degradation of the contaminant, whereas the supported photocatalyst ( $\text{TiO}_2$ /AC) has the highest settling velocity (and thus, easier recovery from the medium). Therefore, students are encouraged to consider both aspects for the general application of a photocatalyst, giving them a multidisciplinary insight into how photocatalysts can be used for environmental protection and developing their conception of environmental justice and its importance in chemical engineering.

#### Keywords

Chemical Engineering; Photocatalysis; Environmental Protection; Cooperative Learning; Multidisciplinary Experiment.

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Madrid, España.

## Introducción

El tratamiento de las masas de agua contaminadas está adquiriendo una atención creciente debido a la escasez y uso inadecuado de los recursos hídricos, requiriendo a su vez una intensificación en la respuesta global para proteger el medio ambiente. En este sentido, la aparición de compuestos farmacéuticos en las corrientes de agua constituye una amenaza creciente por su efecto negativo sobre los sistemas endocrinos de los seres vivos acuáticos (Desbiolles et al., 2018; Kondor et al., 2021; Sifakis et al., 2017; Sousa et al., 2018). Además, los procedimientos de las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no son suficientes para lograr una eliminación completa de estos compuestos (Deblonde et al., 2011; Martínez-Alcalá et al., 2018). Por ello, en los últimos años se han considerado varias tecnologías avanzadas para la degradación de estos contaminantes, destacando entre ellas la fotocatálisis heterogénea. Esta tecnología consiste en la absorción de luz por parte de un semiconductor (dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, como el más investigado y utilizado) con la energía suficiente para superar la energía de banda prohibida (o *band gap*, E<sub>g</sub>) del material. En este caso, la energía absorbida provoca la transferencia de electrones desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y da lugar a la separación entre electrones y huecos (como portadores de carga) en el semiconductor (conocido como fotocatalizador). Posteriormente, estos portadores de carga pueden reaccionar en la superficie del fotocatalizador con las moléculas de agua y oxígeno disueltos de la disolución acuosa, permitiendo la generación de especies con un alto potencial oxidante (una explicación más detallada se puede encontrar en el *Anexo 1* del Material Complementario (donde se proporciona más información como protocolo de laboratorio para el alumnado). Asimismo, la viabilidad del tratamiento fotocatalítico se ve reforzada por la posibilidad de utilizar la luz solar como fuente de radiación de bajo coste, renovable y respetuosa con el medio ambiente (Belver et al., 2019; Carp et al., 2004). Además de lo anterior, el uso de un fotocatalizador soportado es una opción adecuada para mejorar otros aspectos relevantes desde el punto de vista de potencial aplicación del material como la capacidad de adsorción o incluso su separación y recuperación tras ser utilizado en el tratamiento de disoluciones acuosas (Srikanth et al., 2017).

A nivel académico, también está aumentando la aparición de los conceptos teóricos sobre la fotocatálisis entre las competencias básicas para los cursos de grado universitario, especialmente en los programas de química, ingeniería química o ciencias ambientales. Como ejemplo, la reciente publicación relativa a los conceptos didácticos relacionados con la generación fotocatalítica de hidrógeno (Kremer et al., 2021). Sin embargo, existe una brecha entre la adquisición de esos conceptos y su aprendizaje activo a través del enfoque práctico en el laboratorio (European Association for Quality Assurance in Higher Education (ENQA), 2015). En el caso concreto de la ingeniería química, una disciplina eminentemente práctica, se anima a los estudiantes a integrar la teoría y la práctica a través del desarrollo de herramientas para encontrar soluciones a problemas definidos (Chen et al., 2016). La preparación de fotocatalizadores en el laboratorio debe considerarse como una herramienta fundamental para ampliar los conceptos y habilidades de síntesis de materiales entre los estudiantes de ingeniería química. Sin embargo, y en base al conocimiento en experiencias previas de los autores en este tipo de actividades académicas, existe una carencia en la literatura de experimentos de laboratorio que trate la evaluación del potencial global de un fotocatalizador, incluyendo tanto el rendimiento fotocatalítico —específicamente en

contaminantes emergentes como productos farmacéuticos— así como la recuperación del material después del experimento. Una forma de superar esa dificultad es la utilización de diferentes metodologías de enseñanza y aprendizaje en la educación superior. El aprendizaje basado en problemas (ABP) sirve, por ejemplo, como una importante estrategia para aumentar la motivación, la comunicación y las habilidades de trabajo en equipo de los estudiantes, especialmente en los de las etapas iniciales (primer o segundo año) de los programas académicos en el área de las ciencias experimentales (Calvo y Prieto, 2016; Najdanovic-Visak, 2017). En este sentido, la aplicación de esta metodología ha demostrado presentar valoraciones positivas entre el alumnado como consecuencia de la adecuada combinación entre los contenidos teóricos y los aspectos prácticos de la asignatura en la que se desarrolla (Fernández y Aguado, 2017). Cabe destacar que el ABP se ha utilizado de forma exitosa en los grados de química (Ayala Cabrera et al., 2020), ingeniería industrial (Landeta Manzano et al., 2018; Yagüe et al., 2018) e ingeniería química (Cardona Navarrete et al., 2018). Otra metodología diferente, basada en la clase invertida (o *flipped classroom*) fue positivamente desarrollada por Melo y Sánchez (2017) con objeto de profundizar en la importancia medioambiental de los compuestos farmacéuticos, así como las técnicas analíticas que se precisan para su adecuada identificación y cuantificación.

Por otra parte, se ha observado en bibliografía un número cada vez mayor de experimentos de laboratorio en los que se utiliza la luz solar directa o simulada para múltiples fines. Por ejemplo, Li y sus colaboradores diseñaron un ensayo de laboratorio para la síntesis de fotocatalizadores de sulfuro de cadmio (CdS) para la producción de hidrógeno (Li et al., 2019), mientras Herrera-Melián y sus colegas (Herrera-Melián et al., 2001) describieron un conjunto de experimentos de baja complejidad bajo luz solar directa en presencia y ausencia de TiO<sub>2</sub> para remarcar a los y las estudiantes la importancia de usar muestras de control experimentales. Como se puede observar, la mayoría de los experimentos reportados se centran en el estudio de la fotoactividad de semiconductores específicos, dejando al margen otros aspectos fundamentales desde el punto de vista de la posible aplicación de un fotocatalizador como es la recuperación del medio tras reacción, pudiendo evaluar así una posible reutilización del material sintetizado.

En el caso del experimento propuesto —y diseñado en base al aprendizaje cooperativo—, que puede realizarse completamente en un programa de laboratorio de cuatro sesiones (más una sesión final de presentación de resultados), se ha programado su desarrollo en tres etapas secuenciales: a) síntesis solvotermal del TiO<sub>2</sub>, tanto soportado sobre carbón activo como no soportado; b) caracterización de las propiedades estructurales y ópticas de las muestras preparadas; y c) evaluación del potencial fotocatalizador a través de la degradación de un fármaco común, el acetaminofeno (comercializado en Europa como paracetamol), que se encuentra en las aguas residuales (Kay et al., 2017), utilizando luz solar simulada y una prueba de sedimentación para evaluar la separación del fotocatalizador del medio de reacción. Además, la revalorización de un subproducto fundamental de la biomasa como es la lignina para preparar el carbón activo busca la integración de los principios de la química verde en el currículo de los estudiantes (Haack y Hutchison, 2016), en la educación ambiental como competencia transversal (Martínez Castillo, 2010) y en la educación para la justicia ambiental y social (Carneros et al., 2018). Sin olvidar que este experimento se enmarca dentro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030: la ingeniería química, y en este caso la limpieza de aguas a través de la fotocatalisis, se centra en los objetivos para el desarrollo sostenible participando en la lucha contra la presencia de

contaminantes en el agua, el cambio climático y la desertificación, así como promoviendo un mundo más solidario donde la redistribución y acceso a los recursos básicos como el agua sean justos y equitativos.

## Materiales y montaje experimental

### Reactivos necesarios

Los productos químicos utilizados a lo largo del experimento de laboratorio se recogen en la Tabla 1. El uso de estos reactivos debe realizarse siguiendo las medidas necesarias de seguridad, como el empleo de guantes y gafas de protección, así como en una campana extractora. En cuanto a la disolución acuosa que contiene el acetaminofeno (paracetamol) y el fotocatalizador, debe filtrarse convenientemente antes de su eliminación. Los sólidos separados y la fase líquida deben ser recogidos adecuadamente de acuerdo con la guía de eliminación de residuos del laboratorio.

Material		Número CAS	Compañía
Etanol (96%)	EtOH	64-17-5	Panreac
Ácido Clorhídrico (≥37%)	HCl	7647-01-0	Sigma Aldrich
Lignina	---	8068-05-1	Sigma Aldrich
Tricloruro de hierro hidratado (≥97%)	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10025-77-1	Panreac
Tetrabutoxido de titanio (≥97%)	Ti(OBu) <sub>4</sub>	5593-70-4	Sigma Aldrich
Acetaminofeno (≥99%)	ACE	103-90-2	Sigma Aldrich
Nitrógeno (≥99.999%)	N <sub>2</sub>	7727-37-9	Praxair
Agua desionizada	Agua DI	7732-18-5	Wasserlab

**TABLA 1.** Productos químicos utilizados en el experimento.

## Montaje experimental

### Preparación del carbón activo (CA)

La realización de esta metodología por parte de los y las estudiantes de ingeniería química pretende conferirles una amplia visión de una posible vía de preparación de un carbón activo. El carbón activo se prepara utilizando lignina como fuente de carbono y FeCl<sub>3</sub> como agente activante, utilizando una proporción de masa de 1:3 (lignina:FeCl<sub>3</sub>) (Peñas-Garzón et al., 2019, 2020). Es importante señalar al alumnado la necesidad de utilizar una mayor cantidad de la sal de hierro (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) como consecuencia de la hidratación del FeCl<sub>3</sub>—en este punto, se propone al estudiantado que también calcule la relación de masa real entre la lignina y el FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (1:5)—. A continuación, se mezclan físicamente 0,5 g de lignina y 2,5 g de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en un mortero. Seguidamente, la mezcla (colocada en un crisol) se somete a un tratamiento térmico utilizando un horno tubular horizontal de acero inoxidable y siguiendo las siguientes condiciones: atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (150 cm<sup>3</sup> TPE·min<sup>-1</sup>), rampa de

calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup> hasta 800 °C (manteniendo esta temperatura durante 2 h) y, finalmente, enfriamiento hasta temperatura ambiente. Durante esta parte del experimento, el profesorado debe utilizar el horno tubular de acero inoxidable, situándose el alumnado a una distancia de seguridad. El sólido negro resultante se lava con 100 mL de disolución acuosa de HCl 0,1 M durante 30 min para eliminar el agente activante restante y liberar la porosidad. A continuación, el sólido se filtra y se lava varias veces con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro medido en el agua de filtrado. El carbón activo preparado se seca finalmente (105 °C, 60 min), se almacena y se etiqueta como CA. También se puede utilizar un carbón activo comercial en lugar del carbón activo preparado y, de este modo, reducir significativamente la carga de trabajo de los estudiantes en el laboratorio y permitiendo, de esta manera, que centren su atención en el experimento y el proceso fotocatalítico.

### *Síntesis de los fotocatalizadores*

La preparación de los fotocatalizadores, a través de una síntesis solvotermal (esto es, empleando un disolvente orgánico en lugar de agua), muestra a los y las estudiantes algunos de los pasos más representativos de la síntesis inorgánica, incluyendo las etapas de reacción y purificación del producto. En una síntesis típica —siguiendo una relación de masa TiO<sub>2</sub>:CA de 4:1— (Peñas-Garzón et al., 2019, 2020), se suspenden 58 mg del CA previamente preparado en 45 mL de EtOH bajo agitación continua. Paralelamente, se diluye 1 mL de Ti(OBu)<sub>4</sub> en 15 mL de EtOH y se añade posteriormente a la suspensión anterior. Además, se añade gota a gota a la suspensión otra disolución, consistente en 3 mL de agua destilada en 15 mL de EtOH, permitiendo la hidrolización del precursor de TiO<sub>2</sub> y su deposición sobre la superficie del CA. La mezcla se agita durante 5 minutos y se introduce en un reactor autoclave de acero inoxidable-teflón de 125 mL. El reactor se calienta en una estufa a 160 °C durante 3 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, se recupera un sólido gris que se separa por centrifugación (10 min a 5300 rpm) y luego se lava una vez con EtOH y cuatro veces con agua desionizada. Finalmente, el fotocatalizador se seca a 105 °C durante 60 minutos, se almacena y se etiqueta como TiO<sub>2</sub>/CA. Con el fin de comparar el desempeño de diferentes materiales, se puede sintetizar una muestra de TiO<sub>2</sub> sin soportar siguiendo el mismo procedimiento en ausencia de carbón activo. La sección 4.1 recoge algunas modificaciones que pueden realizarse en la etapa de síntesis para fomentar el aprendizaje cooperativo por medio de la preparación de fotocatalizadores diferentes entre el alumnado.

### ***Procedimiento experimental***

#### *Caracterización de las muestras*

Para dar una visión más amplia al estudiantado sobre el proceso de caracterización de las muestras, se seleccionan dos técnicas de caracterización diferentes para unir los aspectos teóricos y prácticos más importantes de este experimento. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) del material sintetizado, necesarios para verificar las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>, se obtienen utilizando un difractómetro Bruker D8 (fuente de radiación Cu-Kα, λ = 0,154 nm; intervalo 2θ de 15 a 70°, 5°·min<sup>-1</sup>). Además, se utiliza un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 2600 (intervalo de longitudes de onda de 250-800 nm, utilizando BaSO<sub>4</sub> como

referencia) para determinar las propiedades ópticas (intervalo de absorción y estimación del band gap del semiconductor) mediante los espectros de reflectancia difusa (DRS) UV-vis del fotocatalizador.

### *Degradación fotocatalítica del acetaminofeno*

El rendimiento de los fotocatalizadores preparados se evalúa en la degradación del ACE en disolución acuosa utilizando luz solar simulada. Para realizar este experimento, se coloca una disolución de 150 mL de 10 mg·L<sup>-1</sup> del ACE en agua destilada en un reactor de vidrio Pyrex por lotes dentro de un simulador solar Suntest XLS+ (Atlas). La luz solar se simula mediante una lámpara de xenón con un filtro “Daylight” ( $\lambda > 320$  nm, 600 W·m<sup>-2</sup>). La dosis de fotocatalizador se fija en 250 mg·L<sup>-1</sup> y se mantiene bajo agitación constante durante todo el experimento. El reactor discontinuo puede cubrirse —con una tapa de cuarzo o una película transparente como forma más sencilla— para evitar la evaporación de la disolución. Antes de la iluminación, el fotocatalizador se dispersa en la disolución en ausencia de luz durante 60 minutos para lograr el equilibrio de adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador. Tras esta etapa, se evalúa el rendimiento fotocatalítico durante 4 h. Se extraen alícuotas de 2 mL de la disolución en diferentes tiempos del experimento, se filtran con filtros de jeringa de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,45  $\mu$ m (Scharlau) y se colocan en una cubeta de cuarzo. La concentración de ACE se determina utilizando un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 2600 fijando  $\lambda = 246$  nm ( $\lambda$  de absorción máxima del ACE) y agua DI como blanco (se puede observar una recta de calibrado convencional en la Figura S1 del Anexo 1 del Material Complementario).

### *Ensayos de decantación de los fotocatalizadores*

La experiencia de aprendizaje del alumnado se amplía con una prueba de sedimentación de los fotocatalizadores con el objetivo de remarcar que su potencial aplicación incluye no sólo el rendimiento fotocatalítico, sino también aspectos prácticos como la facilidad de separación del medio de reacción. Para llevar a cabo la prueba, se colocan 2 mL de una suspensión de cada fotocatalizador de 250 mg·L<sup>-1</sup> en una cubeta de cuarzo. Se mide la absorbancia a  $\lambda = 600$  nm (para garantizar que la extinción de la luz se atribuye a la dispersión de las partículas) de forma continua durante 1 h. Para establecer la línea base de referencia (blanco) se utiliza agua desionizada en ausencia del fotocatalizador. Este ensayo de sedimentación puede abordarse mediante otra vía utilizando una probeta graduada, colocando 100 mL de la suspensión de fotocatalizador (250 mg·L<sup>-1</sup>) y registrando el perfil de sedimentación de las partículas con el tiempo. En este sentido, nuestra propuesta inicial proporciona una aproximación cuantificable del proceso de sedimentación.

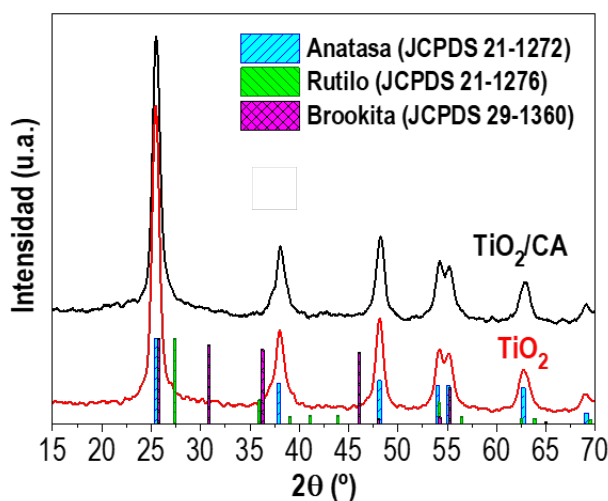
## **Resultados esperados**

### *Caracterización de los fotocatalizadores*

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se utilizan para determinar las fases cristalinas del fotocatalizador. En el caso del TiO<sub>2</sub>, los diferentes polimorfos son anatasa, rutilo y brookita. Como se puede observar en la Figura 1, los materiales sintetizados presentaban

los picos característicos de la fase anatasa (según el *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, JCPDS 21-1272). Por el contrario, ningún otro pico estaba relacionado con la estructura cristalina del rutilo o de la brookita (o incluso del CA en la muestra de TiO<sub>2</sub>/CA). En este sentido, la anatasa es la fase cristalina más utilizada para aplicaciones fotocatalíticas, debido a una mayor movilidad de los portadores de carga (pares electrón-hueco), lo que suele traducirse en un incremento de la actividad fotocatalítica (Luttrell et al., 2015; Zhang et al., 2014). Como también se observa en la Figura 1, los patrones de DRX de ambos materiales preparados (TiO<sub>2</sub> con y sin soporte) son similares, lo que indica que la presencia de CA en la síntesis solvotermal no causó diferencias importantes en el desarrollo de la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub>.

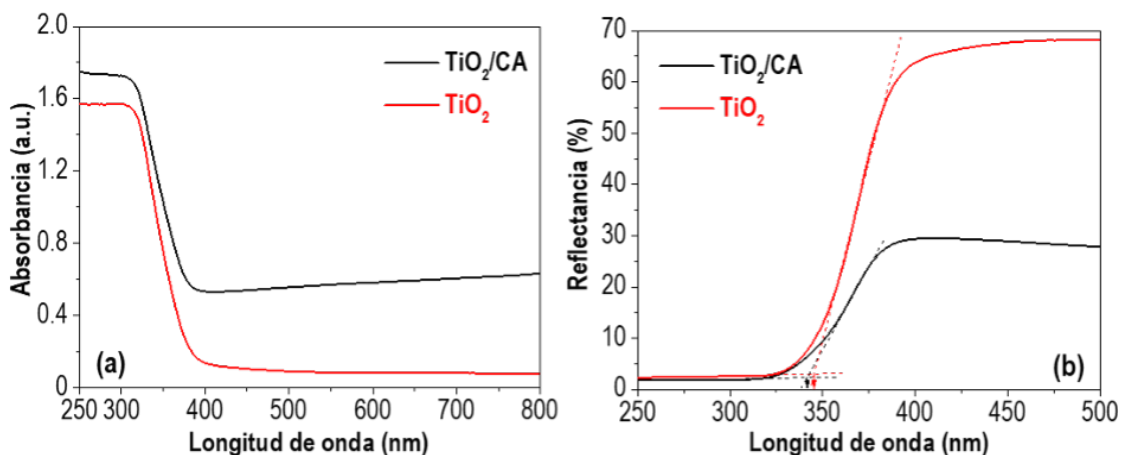
**FIGURA 1.** Patrones DRX de los fotocatalizadores sintetizados. Se incluyen los patrones de difracción de las fases anatasa (JCPDS 21-1272), rutilo (JCPDS 21-1276) y brookita (JCPDS 29-1360). Obsérvese que la altura de cada pico de difracción es relativa al pico más intenso de cada patrón de fase cristalina individual.



También se investigan las propiedades ópticas de los materiales sintetizados. La absorción de luz en el intervalo de longitudes de onda UV y visible se evalúa mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis. Como se muestra en Figura 2a, se puede observar una banda de absorción para ambos fotocatalizadores por debajo de 380 nm (intervalo UV), característica de la absorción de luz del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>/AC muestra una mayor absorción en el intervalo visible (~400–750 nm) atribuida al color gris de la muestra, indicando que

la presencia del CA confiere al fotocatalizador una mayor absorción de luz. Esta diferencia en las propiedades ópticas de los materiales en función del color de las muestras se observa también en los espectros de reflectancia, Figura 2b. Se puede comprobar que la muestra de TiO<sub>2</sub>/CA muestra una menor reflexión de la luz en el intervalo visible (relacionada con la mayor absorción de luz antes mencionada) en comparación con el TiO<sub>2</sub> sin soportar. El espectro de reflectancia también permite una estimación sencilla de la brecha de banda del fotocatalizador. Brevemente, la región lineal de la reflectancia se extrapola a la línea base (Figura 2b). El valor del eje x del punto de corte indica un valor estimado de la longitud de onda necesaria para calcular el band gap por medio de la Ecuación de Planck:  $E = h \cdot c / \lambda$ . Donde, E es el band gap estimado (eV); h es la constante de Planck ( $4,1357 \cdot 10^{-15}$  eV·s); c es la velocidad de la luz ( $3 \cdot 10^8$  m·s<sup>-1</sup>); y  $\lambda$  es la longitud de onda estimada ( $10^{-9}$  m). Siguiendo esta metodología (como se muestra en la Figura 2b), los valores de band gap estimados son 3,63 y 3,59 eV (341,6 y 345,4 nm) para el TiO<sub>2</sub>/CA y el TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Un procedimiento más complejo (y preciso), por medio del diagrama de Tauc (Tauc, 1970), conduce a unos valores de band gap de 3,38 y 3,36 eV (TiO<sub>2</sub>/CA y TiO<sub>2</sub>, respectivamente), lo que representar alrededor de un 6–7% de desviación con respecto a los valores estimados. En comparación, el band gap de la anatasa en el TiO<sub>2</sub> puro presenta un valor alrededor de 3,2 eV (Belver et al., 2019; Carp et al., 2004).

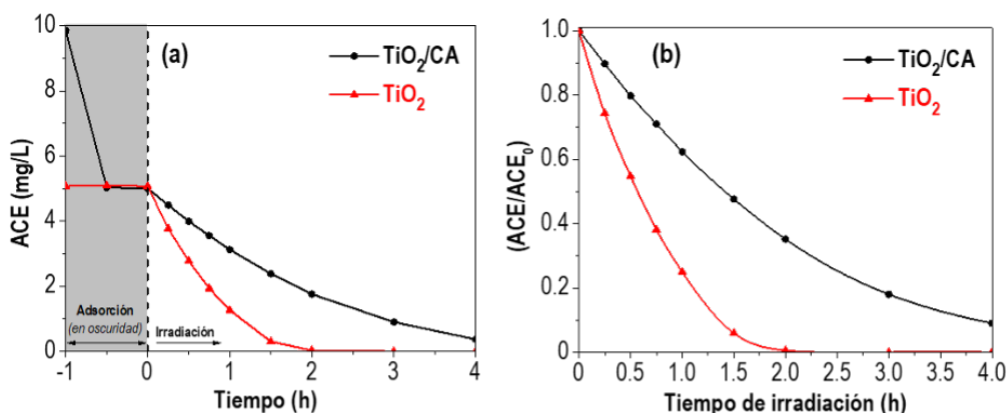
**FIGURA 2.** Espectro de (a) absorbancia y (b) reflectancia de los fotocatalizadores preparados en el intervalo UV-visible.



### Conversión fotocatalítica de acetaminofeno y recuperación del fotocatalizador

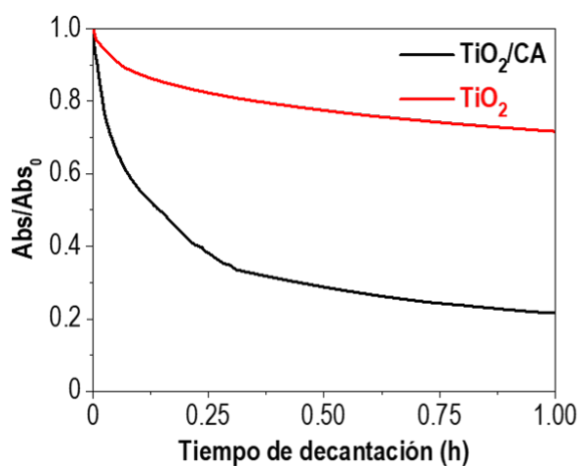
Los rendimientos fotocatalíticos típicos de los materiales sintetizados en la eliminación del ACE bajo luz solar se muestran en la Figura 3. Es importante destacar que, debido a la diferente adsorción de cada fotocatalizador (soportado o no), la concentración inicial del contaminante en la disolución es diferente dependiendo del material utilizado. En este sentido, como se observa en la Figura 3a, se dispersó el TiO<sub>2</sub>/CA en una disolución de 10 mg·L<sup>-1</sup> del ACE antes de la etapa de adsorción. De forma previa al inicio de la irradiación, la concentración del contaminante se cuantificó en torno a 5 mg·L<sup>-1</sup>, indicando una alta adsorción del contaminante como consecuencia de la presencia del CA en el fotocatalizador soportado (alrededor del 20% en peso). Por el contrario, la adsorción del ACE en el TiO<sub>2</sub> sin soportar puede considerarse despreciable. Por tanto, la muestra de TiO<sub>2</sub> fue dispersada en una disolución de 5 mg·L<sup>-1</sup> del ACE, asegurando de este modo que ambos experimentos fotocatalíticos son llevados a cabo con una concentración del ACE similar tras el equilibrio de adsorción. Este procedimiento permite, por tanto, que los rendimientos fotocatalíticos sean comparados de forma adecuada, como muestra la Figura 3b. Los perfiles de evolución de la concentración relativa del ACE ( $[ACE]/[ACE_0]$ , siendo  $[ACE_0]$  la concentración inicial y  $[ACE]$  la concentración a un determinado tiempo de reacción) indican que el TiO<sub>2</sub> sin soportar presentaba un mejor rendimiento fotocatalítico. Los valores similares de los band gaps sugieren que la menor conversión mostrada por el TiO<sub>2</sub>/CA puede atribuirse a una menor accesibilidad del semiconductor cuando se encuentra soportado (Leary y Westwood, 2011).

**FIGURA 3.** (a) Evolución de la concentración de ACE (incluyendo las etapas de adsorción y reacción bajo la luz solar), y (b) perfiles de concentración relativa de ACE considerando solo la etapa de irradiación. (Concentración del ACE tras adsorción: 5 mg·L<sup>-1</sup>, Dosis de fotocatalizador: 250 mg·L<sup>-1</sup>).





Considerando solo la información anterior, la muestra TiO<sub>2</sub>/CA parece presentar una menor utilidad para las aplicaciones fotocatalíticas. Sin embargo, los y las estudiantes deben considerar no solo la fotoactividad, sino que otros aspectos deberían ser tenidos en cuenta cuando se trate de seleccionar un material para una aplicación fotocatalítica específica. En ese sentido, se analizó la separación del medio de reacción de los fotocatalizadores usados. La Figura 4 muestra el perfil de absorbancia relativa, usada como medida indirecta del perfil de decantación de los fotocatalizadores. En este caso, un mayor descenso del perfil de decantación se relaciona con una mayor reducción de la luz dispersada por las partículas a consecuencia de un proceso más rápido de sedimentación. Como puede observarse, el TiO<sub>2</sub>/CA presenta una decantación más rápida, lo que puede traducirse en una separación más fácil del medio de reacción. Además de lo anterior, la Figura S2 recoge algunas imágenes de la evolución temporal del proceso de sedimentación para ambos materiales sintetizados. Los resultados obtenidos en este experimento de laboratorio, por tanto, señalan que la aplicación potencial de un fotocatalizador debe considerar no sólo el rendimiento fotocatalítico en la eliminación del contaminante, sino también la recuperación/separación de los fotocatalizadores del medio acuoso.



**FIGURA 4.** Evolución de la absorbancia (medida a 600 nm) en los ensayos de decantación de los fotocatalizadores (250 mg·L<sup>-1</sup>).

Como se ha indicado anteriormente, también se pueden analizar las modificaciones de los parámetros seleccionados, como la relación de masa de TiO<sub>2</sub>:CA de síntesis, la concentración de contaminante o la dosis de fotocatalizador en la degradación del fármaco bajo luz solar (considerando las diferencias en la capacidad de adsorción). Las observaciones y experiencias obtenidas por esta vía pueden promover la adquisición de habilidades integradas de los estudiantes de grado en el campo de la fotocatalisis y el tratamiento de aguas contaminadas.

## Metodología y evaluación de la actividad de los y las estudiantes

### Aprendizaje cooperativo

Este experimento comprende aspectos multidisciplinarios —síntesis inorgánica, química analítica instrumental, ingeniería química e ingeniería medioambiental—, y puede considerarse un ejemplo interesante para la ampliación de las competencias de los y las estudiantes de grado en el contexto de un laboratorio químico común. Además, la intencionalidad de este experimento recoge también competencias transversales que se pueden adquirir gracias al aprendizaje cooperativo. Con objeto de acompañarles durante el proceso de aprendizaje, el *Anexo 2* del Material Complementario recoge los fundamentos de la fotocatalisis, así como los aspectos más importantes en la preparación y evaluación de los materiales.

El aprendizaje cooperativo es un método de aprendizaje exitoso en la enseñanza superior y en el ámbito de la ingeniería química, con beneficios tanto a nivel académico

como para el desarrollo de habilidades sociales (Azizan et al., 2018; Jauregui et al., 2014; San-Valero et al., 2019; Vergara Rodríguez, 2012). Para utilizar este método en la realización de este experimento, durante el desarrollo en el laboratorio, se procede a la formación de diversos grupos de estudiantes que permanecerán durante todas las sesiones, con el objetivo de promover el intercambio y la discusión de los resultados entre ellos. De este modo, se establecen algunos elementos claves para la discusión a través de las siguientes premisas: pueden modificarse otras condiciones de síntesis y parámetros de reacción a través de i) la utilización de diferentes proporciones de TiO<sub>2</sub>:CA en masa durante la etapa de síntesis; ii) la variación de la dosis de fotocatalizador en los ensayos de degradación; o iii) el cambio de la concentración del contaminante en el experimento. Los datos y reflexiones fundamentadas por parte de los grupos de estudiantes tendrán que quedar reflejados en el informe de laboratorio, pero será este el espacio físico principal en el que se produzca el intercambio de ideas entre el alumnado para contar durante el desarrollo de la experiencia con el docente como guía (García González et al., 2016). Asimismo, al ser un experimento guiado se facilita tanto el aprendizaje cooperativo como la multidisciplinariedad planteada en las diferentes sesiones (Abril Gallego et al., 2014). La Tabla S1 del *Anexo 1* del Material Complementario recoge el cronograma con las principales tareas incluidas en cada sesión y la duración adecuada para cumplir con los principales aspectos de la actividad de aprendizaje.

### ***Evaluación de la actividad de los y las estudiantes***

Este experimento forma parte del módulo de Ingeniería de la Reacción Química dentro de la asignatura *Experimentación en Ingeniería Química* (6 ECTS, 3<sup>er</sup> curso del grado en Ingeniería Química). Respetando las indicaciones de la memoria de verificación de la titulación se procede a realizar una evaluación y calificación de las tareas tras la realización del experimento de laboratorio que se ajuste a las necesidades formativas de los estudiantes. Esta se compone de tres partes:

- i) Actitud del alumno en el laboratorio (15% de la nota final). Incluye la evaluación de la disposición y el comportamiento de cada alumno en el laboratorio. La actitud proactiva a la hora de enfocar el experimento, el comportamiento adecuado o el cumplimiento de los consejos de seguridad son ejemplos de los aspectos evaluados en este ítem. Para ello se realizará una rúbrica consensuada con los estudiantes, con el objetivo de promover y facilitar la retroalimentación (Fernández March, 2010) y de crear un clima democrático y de responsabilidad (Jiménez-Fontana et al., 2015). La rúbrica partirá de una base con el siguiente esquema siendo modificada tras el debate en clase, como se recoge en la Tabla 2.

Ítem	Sí/No
Cumple con las medidas de seguridad	
Participa en la evaluación del experimento	
Acude al método científico para dar respuestas a las preguntas realizadas en clase	

**TABLA 2.** Modelo base de la rúbrica de evaluación de la actitud del alumnado.

- ii) Informe de resultados del laboratorio (60% de la nota final). Cada grupo de trabajo deberá realizar un informe de diez páginas. Este informe debe incluir las siguientes categorías: introducción, sección experimental, resultados y discusión,

conclusiones y referencias. Se añade un apartado de justificación y reflexión para dar respuesta a las preguntas planteadas en el espacio de trabajo cooperativo. Se pueden añadir páginas adicionales para el apéndice. Se recomienda un periodo de 3 semanas entre el final del trabajo de laboratorio y la fecha final de entrega al docente, aunque las fechas son flexibles y siempre se contextualizarán.

- iii) Presentación de los resultados en forma de póster (25% de la nota final). Cada grupo presenta los principales resultados del laboratorio en un aula-simulación de presentación de un póster científico, incluyendo como base el formato IMRYD (Introducción, Método, Resultados y Discusión). Cada grupo dispone de 10 minutos para la presentación de los resultados y otros 10 minutos para responder a las preguntas del docente y el resto de los compañeros y las compañeras. Esta sesión se realizará una semana después de la presentación del informe de resultados del laboratorio para que los estudiantes puedan recibir una retroalimentación previa a su exposición. Con esta evaluación se fomenta también la formación de cultura científica, permitiendo hacerles partícipes de la discusión de la ciencia a través de una de las herramientas de discusión más utilizadas (Sánchez Mora y Macías Néstor, 2019).

## Conclusiones

El presente experimento de laboratorio está dirigido a estudiantes de grado (especialmente de cursos generales de química, ingeniería química y ciencias ambientales), proporcionándoles conocimientos y habilidades estructuradas en la síntesis de un fotocatalizador TiO<sub>2</sub>/CA soportado y su aplicación en la eliminación de un fármaco común (acetaminofeno) en agua bajo luz solar. Se establecen tres etapas principales en el laboratorio: i) síntesis solvotermal del fotocatalizador, utilizando un subproducto de la biomasa como fuente de carbono para la preparación del carbón activo utilizado como soporte; ii) caracterización del material sintetizado mediante técnicas analíticas, con el objetivo de evaluar el desarrollo de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, la absorción de luz en el intervalo visible y la estimación del band gap del fotocatalizador; iii) eliminación fotocatalítica de un contaminante acuoso y ensayo de decantación para evaluar la recuperación del fotocatalizador. Todas estas etapas constituyen una visión completa y exhaustiva de los conceptos y capacidades fotocatalíticas para el alumnado de grado. Se presenta, asimismo, la posibilidad de utilizar el aprendizaje cooperativo como herramienta que, tras la optimización de las condiciones de síntesis y reacción, aumenta la discusión y reflexión de los resultados entre estudiantes. Todo ello dando respuesta a las necesidades sociales de actuar desde un pensamiento crítico ante los problemas de injusticia ambiental y de la química verde. Es importante resaltar que es esencial la contextualización de este experimento para poder replicarse y que el trabajo interdisciplinar entre docentes permite una mejor adaptación del experimento para dar respuesta a las necesidades formativas del alumnado de la educación superior.

## Agradecimientos

Los autores y las autoras agradecen la financiación procedente del MINECO (Proyectos CTQ2016-78576-R y PID2019-106186RBI00/AEI/10.13039/501100011033).

## Referencias

- Abril Gallego, A. M., Romero Ariza, M., Quesada Armenteros, A. y García, F. J. (2014). Creencias del profesorado en ejercicio y en formación sobre el aprendizaje por investigación. *Revista Eureka Sobre Enseñanza y Divulgación de Las Ciencias*, 11(1), 22-33. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.25267/Rev\\_Eureka\\_ensen\\_divulg\\_cienc.2014.v11.i1.04](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.25267/Rev_Eureka_ensen_divulg_cienc.2014.v11.i1.04)
- Ayala Cabrera, J. F., Pérez Ràfols, C., Núñez, O. y Serrano, N. (2020). Implementación del aprendizaje basado en proyectos en laboratorios de química analítica del grado de química. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 11(2), 31-40.
- Azizan, M. T., Mellon, N., Ramli, R. M. y Yusup, S. (2018). Improving teamwork skills and enhancing deep learning via development of board game using cooperative learning method in Reaction Engineering course. *Education for Chemical Engineers*, 22, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.ECE.2017.10.002>
- Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M. y Rodríguez, J. J. (2019). Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. En S. Thomas, D. Pasquini, S.-Y. Leuy y D. A. Gopakumar (Eds.), *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 581-651). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
- Calvo, L. y Prieto, C. (2016). The teaching of enhanced distillation processes using a commercial simulator and a project-based learning approach. *Education for Chemical Engineers*, 17, 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2016.07.004>
- Cardona Navarrete, S. C., López Pérez, M. F., Lora García, J. y Fombuena Borrás, V. (2018). Coordinación vertical/horizontal en Ingeniería Química a través de proyectos transversales desglosados en ABP. IV Congreso Nacional de Innovación Educativa y Docencia En Red. Editorial Universitat Politècnica de València, 675-691. <https://doi.org/10.4995/INRED2018.2018.8620>
- Carneros, S., Murillo, F. J. y Moreno-Medina, I. (2018). Una Aproximación Conceptual a la Educación para la Justicia Social y Ambiental. *Revista Internacional de Educación para la Justicia Social* 7(1), 17-36. <https://doi.org/10.15366/riejs2018.7.1.001>
- Carp, O., Huisman, C. L. y Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2), 33-177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
- Chen, W., Shah, U. y Brechtelsbauer, C. (2016). The discovery laboratory – A student-centred experiential learning practical: Part I – Overview. *Education for Chemical Engineers*, 17, 44-53. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2016.07.005>
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. y Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214, 442-448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>

- Desbiolles, F., Malleret, L., Tiliacos, C., Wong-Wah-Chung, P. y Laffont-Schwob, I. (2018). Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment? *Science of the Total Environment*, 639, 1334–1348. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.351>
- European Association for Quality Assurance in Higher Education (ENQA). (2015). Standards and Guidelines for Quality Assurance in the European Higher Education Area (ESG).
- Fernández, C. L. y Aguado, M. I. (2017). Aprendizaje basado en problemas como complemento de la enseñanza tradicional en Fisicoquímica. *Educación Química*, 28(3), 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2017.03.001>
- Fernández March, A. (2010). La evaluación orientada al aprendizaje en un modelo de formación por competencias en la educación universitaria. *Revista de Docencia Universitaria*, 8(1), 11–34. <https://doi.org/10.4995/REDU.2010.6216>
- García González, A. J., Troyano Rodríguez, Y. y Vieira, L. S. (2016). Competencias del docente universitario como guía en el Espacio Europeo de Educación Superior. *Revista Fuentes*, 15, 145–160. <https://doi.org/10.12795/REVISTAFUENTES>
- Haack, J. A. y Hutchison, J. E. (2016). Green chemistry education: 25 years of progress and 25 years ahead. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4, 5889–5896. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02069>
- Herrera-Melián, J. A., Doña-Rodríguez, J. M., Tello Rendón, E., Soler Vila, A., Brunet Quetglas, M., Alvera Azcárate, A. y Pascual Pariente, L. (2001). Solar photocatalytic destruction of p-nitrophenol: A pedagogical use of lab wastes. *Journal of Chemical Education*, 78, 775–777. <https://doi.org/10.1021/ed078p775>
- Jauregui, P. A., Vidales, K. B., Casares, S. G. y Fuente, A. V. (2014). Estudio de caso y aprendizaje cooperativo en la universidad. Profesorado, *Revista de Currículum y Formación Del Profesorado*, 18(1), 413–429.
- Jiménez-Fontana, R., García-González, E., Azcárate, P. y Navarrete, A. (2015). Dimensión ética de la sostenibilidad curricular en el sistema de evaluación de las aulas universitarias. El caso de la enseñanza aprendizaje de las Ciencias. *Revista Eureka Sobre Enseñanza y Divulgación de Las Ciencias*, 12(3), 536–549. [http://dx.doi.org/10.25267/Rev\\_Eureka\\_ensen\\_divulg\\_cienc.2015.v12.i3.11](http://dx.doi.org/10.25267/Rev_Eureka_ensen_divulg_cienc.2015.v12.i3.11)
- Kay, P., Hughes, S. R., Ault, J. R., Ashcroft, A. E. y Brown, L. E. (2017). Widespread, routine occurrence of pharmaceuticals in sewage effluent, combined sewer overflows and receiving waters. *Environmental Pollution*, 220, 1447–1455. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.087>
- Kondor, A. C., Molnár, É., Jakab, G., Vancsik, A., Filep, T., Szeberényi, J., Szabó, L., Maász, G., Pirger, Z., Weiperth, A., Ferincz, Á., Staszny, Á., Dobosy, P., Kiss, K. H., Hatvani, I. G. y Szalai, Z. (2021). Pharmaceuticals in water and sediment of small streams under the pressure of urbanization: Concentrations, interactions, and risks. *Science of The Total Environment*, 808, 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152160>

- Kremer, R., Bohrmann-Linde, C. y Tausch, M. W. (2021). Artificial photosynthesis in chemical education photocatalytic generation of hydrogen in classroom experiments. *Educación Química*, 32(3), 144–156. <https://doi.org/10.22201/FQ.18708404E.2021.3.78053>
- Landeta Manzano, B., Peña Lang, M. B., Ruiz de Arbulo-López, P. y Arrospide Zabala, E. (2018). Desarrollo de competencias transversales en grados de ingeniería industrial mediante metodologías activas de enseñanza-aprendizaje basadas en el mentoring y ABP. Congreso Universitario de Innovación Educativa En Las Enseñanzas Técnicas. Universidad de Oviedo, 1264-1275.
- Leary, R. y Westwood, A. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Carbon*, 49, 741–772. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.010>
- Li, X., Deng, Y., Jiang, Z., Shen, R., Xie, J., Liu, W. y Chen, X. (2019). Photocatalytic Hydrogen Production over CdS Nanomaterials: An Interdisciplinary Experiment for Introducing Undergraduate Students to Photocatalysis and Analytical Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 96, 1224–1229. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00087>
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E. y Batzill, M. (2015). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. *Scientific Reports*, 4, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
- Martínez Castillo, R. (2010). La importancia de la educación ambiental ante la problemática actual. *Revista Electrónica Educare*, 14(1), 97–111. <https://doi.org/10.15359/ree.14-1.9>
- Martínez-Alcalá, I., Pellicer-Martínez, F. y Fernández-López, C. (2018). Pharmaceutical grey water footprint: Accounting, influence of wastewater treatment plants and implications of the reuse. *Water Research*, 135, 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.033>
- Melo, L. y Sánchez, R. (2017). Análisis de las percepciones de los alumnos sobre la metodología flipped classroom para la enseñanza de técnicas avanzadas en laboratorios de análisis de residuos de medicamentos veterinarios y contaminantes. *Educación Química*, 28(1), 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2016.09.010>
- Najdanovic-Visak, V. (2017). Team-based learning for first year engineering students. *Education for Chemical Engineers*, 18, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2016.09.001>
- Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Bedia, J., Rodríguez, J. J. y Belver, C. (2019). Effect of activating agent on the properties of TiO<sub>2</sub>/activated carbon heterostructures for solar photocatalytic degradation of acetaminophen. *Materials*, 12, 378–404. <https://doi.org/10.3390/ma12030378>
- Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Belver, C., Rodríguez, J. J. y Bedia, J. (2020). Degradation pathways of emerging contaminants using TiO<sub>2</sub>-activated carbon heterostructures in aqueous solution under simulated solar light. *Chemical Engineering Journal*, 392, 124867. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124867>
- Sánchez Mora, M. C. y Macías Nestor, A. P. (2019). El papel de la comunicación pública de la ciencia sobre la cultura científica: acercamientos a su evaluación. *Revista Eureka Sobre Enseñanza y Divulgación de Las Ciencias*, 16(1), 1103. [https://doi.org/10.25267/Rev\\_Eureka\\_ensen\\_divulg\\_cienc.2019.v16.i1.1103](https://doi.org/10.25267/Rev_Eureka_ensen_divulg_cienc.2019.v16.i1.1103)

- San-Valero, P., Robles, A., Ruano, M. v., Martí, N., Cháfer, A. y Badia, J. D. (2019). Workshops of innovation in chemical engineering to train communication skills in science and technology. *Education for Chemical Engineers*, 26, 114–121. <https://doi.org/10.1016/J.ECE.2018.07.001>
- Sifakis, S., Androutsopoulos, V. P., Tsatsakis, A. M. y Spandidos, D. A. (2017). Human exposure to endocrine disrupting chemicals: effects on the male and female reproductive systems. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 51, 56–70. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.02.024>
- Sousa, J. C. G., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Pereira, M. F. R. y Silva, A. M. T. (2018). A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>
- Srikanth, B., Goutham, R., Badri Narayan, R., Ramprasath, A., Gopinath, K. P. y Sankaranarayanan, A. R. (2017). Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *Journal of Environmental Management*, 200, 60–78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063>
- Tauc, J. (1970). Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Materials Research Bulletin*, 5, 721–729. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90112-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90112-1)
- Vergara Rodríguez, D. (2012). Una experiencia educativa de aprendizaje cooperativo en la universidad. *Profesorado. Revista de Currículum y Formación de Profesorado*, 16(2), 339–354.
- Yagüe, S. L., Cubero, M. T. G., Coca Sanz, M., González Benito, G., Garrido Casado, A., Cartón López, A., Urrueña Alonso, M. A. y Villaverde Gómez, S. (2018). Aprendizaje Basado en Problemas tutorizado en asignaturas de Grado y Máster en Ingenierías Industriales. Investigación y Práctica En La Educación Superior. En P. Membiela, N. Casado t M. I. Cebreiros (Eds.), *Investigación y práctica en la educación superior* (pp. 445–450). Educación Editora.
- Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. y Yu, J. (2014). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/c4cp02201g>

## Material complementario

### Anexo 1: Material docente

#### *¿Qué significa el término “fotocatálisis”?*

La fotocatalisis es el proceso por el que una reacción química (o un conjunto de ellas) se activa debido a la absorción de la luz por parte de un material semiconductor (conocido como “fotocatalizador”).

#### *El dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, es el fotocatalizador más utilizado e investigado. ¿Cómo funciona un fotocatalizador?*

Un fotocatalizador, como el TiO<sub>2</sub>, es un material semiconductor, lo que significa que su estructura electrónica está compuesta por una banda de valencia (BV) totalmente ocupada con electrones y, en un nivel de energía superior, una banda de conducción (BC) libre de electrones. La diferencia de energía entre ambas bandas es la energía de banda prohibida o *band gap* ( $E_g$ , 3,2 eV para el TiO<sub>2</sub>) del fotocatalizador. Cuando se irradia el semiconductor y la luz es absorbida por el material, se produce la separación del par electrón-hueco ( $e^-/h^+$ , también conocidos como portadores de carga) si la energía de la luz ( $h\nu$ ) es suficiente para superar el valor de  $E_g$ . En ese caso ( $h\nu \geq E_g$ ), el electrón es promovido de la BV a la BC, dejando un hueco en la BV (Ecuación (1)). El electrón puede reaccionar con el hueco y liberar energía en forma de calor (proceso conocido como recombinación, Ecuación (2)). Si no se produce dicha recombinación, los electrones y huecos pueden migrar a la superficie del semiconductor, donde ambas especies pueden reaccionar con las especies allí adsorbidas. Si el fotocatalizador está suspendido en una disolución acuosa, las especies adsorbidas son principalmente agua y oxígeno disuelto. De esta forma, los electrones permiten la reducción del oxígeno disuelto, dando lugar a la generación de aniones radicales superóxido,  $O_2^{\bullet-}$  (Ecuación (3)); mientras que la oxidación de las moléculas de agua llevada a cabo por los huecos resulta en la formación de radicales hidroxilos,  $HO^\bullet$  (Ecuación 4). Estos radicales, conocidos como especies reactivas de oxígeno (ROS), junto con los  $h^+$ , serían los principales responsables de la degradación fotocatalítica de los contaminantes presentes en la solución acuosa, principalmente a través de procesos de oxidación hasta la formación de compuestos inorgánicos, como H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub>.



#### *¿Cuáles son las principales ventajas e inconvenientes de soportar un fotocatalizador?*

El TiO<sub>2</sub>, al igual que muchos otros semiconductores, se caracteriza por una baja capacidad de adsorción debido al bajo desarrollo de la textura porosa del material. Además, suele



presentar una difícil recuperación del medio de reacción, debido al tamaño muy pequeño de las partículas (normalmente en el intervalo de los nanómetros). El soporte del fotocatalizador sobre carbones activados porosos, zeolitas o arcillas, pretende superar las limitaciones del TiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, las principales ventajas de soportar un fotocatalizador son el incremento de la capacidad de adsorción debido a la textura porosa más desarrollada del soporte, y una mejor recuperación del fotocatalizador debido al uso de partículas de mayor tamaño. Por el contrario, el uso de un soporte puede reducir la accesibilidad (interacción con la luz y las moléculas) del semiconductor (TiO<sub>2</sub>), lo que puede afectar negativamente al rendimiento del fotocatalizador.

### ***¿Puede considerarse un compuesto farmacéutico como contaminante del agua?***

En los últimos años ha aumentado la detección de compuestos farmacéuticos en las corrientes de aguas residuales, probablemente como consecuencia de la mayor facilidad en el acceso y consumo de dichos compuestos (por ejemplo, compuestos analgésicos y antiinflamatorios) y de la eliminación incompleta de estos productos en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Estos compuestos suelen detectarse en concentraciones bajas (de ng·L<sup>-1</sup> a mg·L<sup>-1</sup>), pero la acumulación en las masas de agua y su interacción con las primeras etapas de la cadena alimentaria (por ejemplo, con seres vivos acuáticos) ha demostrado un efecto biológico negativo. El estudio propuesto en este experimento de laboratorio sobre la degradación de un fármaco tiene también como objetivo aumentar la conciencia de los estudiantes sobre el posible mal uso de estos compuestos en la vida ordinaria y cómo su presencia en el agua representa una amenaza para el medio ambiente.

### ***¿Cuáles son las principales técnicas utilizadas para caracterizar un fotocatalizador?***

En el presente experimento de laboratorio, se utilizan dos técnicas para caracterizar los materiales sintetizados. En primer lugar, se utilizan patrones de difracción de rayos X (DRX) para verificar si la anatasa es la fase cristalina formada en el TiO<sub>2</sub> en comparación con los patrones de otros polimorfos como el rutilo y la brookita. Además, el grado de complejidad de la caracterización por DRX puede incrementarse animando a los estudiantes a determinar el tamaño medio del cristal a partir del pico de difracción más intenso observado utilizando la ecuación de Scherrer. En segundo lugar, se utiliza la espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (UV-vis DRS) para caracterizar las propiedades ópticas de los fotocatalizadores. Esta técnica permite determinar el intervalo de absorción de luz del material, así como una estimación del valor de E<sub>g</sub>. Sin embargo, existen otras técnicas para realizar una descripción completa de las propiedades del fotocatalizador. Entre ellas, el análisis elemental puede determinar el contenido de carbono de la muestra y la fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (WDXRF) permite cuantificar el contenido de TiO<sub>2</sub> en el fotocatalizador soportado. La textura porosa de la muestra puede determinarse mediante las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, mientras que la morfología del fotocatalizador puede observarse mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El uso de algunas de estas técnicas adicionales para la caracterización de los fotocatalizadores sintetizados puede ser recomendable en aquellos casos en que estén disponibles en las instalaciones del laboratorio. No obstante, los resultados de la caracterización pueden ser proporcionados a los estudiantes para su interpretación cuando las técnicas no estén disponibles.

## ***¿Cómo se puede comprobar el rendimiento de un fotocatalizador en la degradación de un contaminante en disolución acuosa?***

El rendimiento fotocatalítico de los materiales preparados puede ser evaluado por medio de diferentes vías. En el presente experimento se propone una muy sencilla, midiendo la concentración del contaminante a través de la absorción UV-vis ( $\lambda = 246 \text{ nm}$ ) a partir de una alícuota tomada del medio de reacción. Además de la rapidez, esta metodología permite comprobar directamente la disminución de la concentración del fármaco con el tiempo. Se puede utilizar un procedimiento más preciso, como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), que también puede ser útil para detectar otros compuestos formados durante el proceso de oxidación del contaminante principal.

Además de la medición de la concentración, se pueden seguir otros parámetros para determinar el alcance del rendimiento fotocatalítico. Por ejemplo, la determinación del Carbono Orgánico Total (COT) permite verificar el grado de mineralización del contaminante, es decir, la conversión total del compuesto de partida en CO<sub>2</sub> inorgánico. Otro ejemplo es la cuantificación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), como forma indirecta para la determinación de la cantidad de compuestos oxidables. Sin embargo, el procedimiento para medir la DQO requiere el uso de reactivos como el dicromato de potasio y el ácido sulfúrico, lo que aumenta el riesgo para los estudiantes.

## ***¿Por qué es necesario evaluar la facilidad de recuperación de un fotocatalizador?***

En bibliografía se pueden encontrar un gran número de trabajos relativos a mejorar propiedades que permitan aumentar el rendimiento de un fotocatalizador en la conversión de un determinado contaminante, mientras que los estudios que tratan la evaluación de la recuperación de un fotocatalizador son bastante más reducidos. Asumiendo que la etapa final en el desarrollo de un fotocatalizador es su utilización en el tratamiento de aguas residuales reales (a escala industrial), verificar la facilidad de recuperación del material (así como el rendimiento o la reutilización) parece ser un factor importante que considerar para su potencial aplicación. Por lo tanto, aquí se propone un procedimiento de laboratorio sencillo y de bajo coste para introducir a los estudiantes en la comprobación de la recuperación del fotocatalizador mediante un proceso de decantación.

## **Cronograma del experimento**

El experimento de laboratorio está diseñado para poderse llevar a cabo en cuatro sesiones (de 5 h cada una, ver Tabla S1), que permite realizarlo a lo largo de una semana del semestre. Una quinta sesión corresponde a las actividades de presentación de resultados.

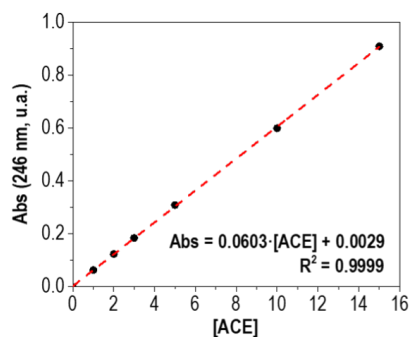
Sesión	Breve descripción de las tareas a realizar	Duración estimada (h)
1	Explicación del experimento y de las medidas de seguridad necesarias (~1.0 h). Mezcla de la lignina con FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (~0.5 h). Calcinación de la mezcla en atmósfera inerte usando un horno tubular horizontal de acero inoxidable (~3.5 h, incluyendo rampa de calentamiento y temperatura constante). Enfriamiento durante la noche.	5.0

**TABLA S1.** Cronograma propuesto para las sesiones del experimento (incluye duración estimada de cada sesión).

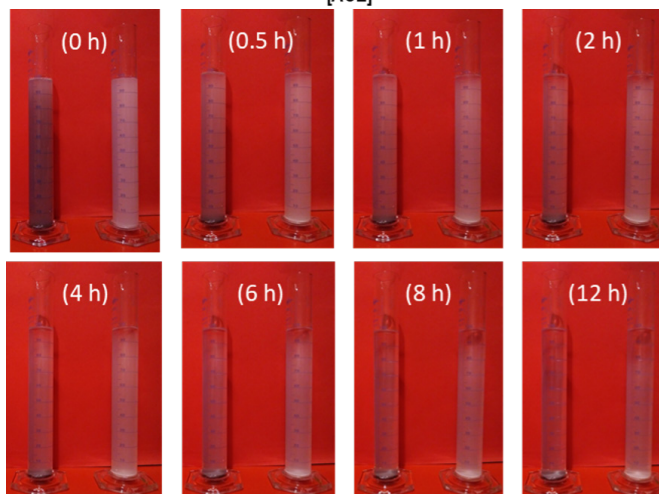
2	Etapas de lavado del carbón activo (~1.5 h, incluyendo preparación, lavado y secado). Síntesis de los fotocatalizadores (~3.5 h, incluyendo preparación y síntesis). Enfriamiento durante la noche.	5.0
3	Etapas de lavado de los fotocatalizadores (~3.5 h, incluyendo centrifugación, lavado y secado). Caracterización de las muestras (~1.5 h, considerando ambas técnicas).	5.0
4	Conversión fotocatalítica del contaminante (incluyendo montaje, adsorción y reacción). El ensayo de decantación en el espectrofotómetro UV-vis puede realizarse durante la última 1 h del tiempo de reacción, dado el menor número de alícuotas necesarias en este periodo.	5.0
Final	Presentación en formato póster científico y debate de los resultados.	2.0
Duración total estimada (4 sesiones + sesión final)		22.0

Las tareas previas deberían ser realizadas entre los diferentes grupos de estudiantes en el laboratorio (se considera que 3 estudiantes por grupo son adecuados para alcanzar los objetivos de las diferentes tareas).

### Datos complementarios



**FIGURA S1.** Recta de calibrado convencional del ACE (medida con  $\lambda = 246$  nm).



**FIGURA S2.** Imágenes a diferentes tiempos del ensayo de decantación para las muestras TiO<sub>2</sub>/CA (izquierda) y TiO<sub>2</sub> (derecha).

## Anexo 2: Material del estudiante

### Introducción

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología que ha recibido un creciente interés en los últimos años para la eliminación de contaminantes tanto en fase gaseosa como acuosa. El término “catálisis” puede definirse como el incremento de la velocidad de una reacción, mientras que “foto” significa que el proceso se inicia tras la irradiación y absorción de luz en un material (normalmente un semiconductor, que recibe el nombre de fotocatalizador). Todos los fotocatalizadores (como materiales semiconductores) presentan una banda de valencia (BV) totalmente ocupada con electrones y una banda de conducción (BC) libre de estos, siendo la energía de banda prohibida o *band gap* ( $E_g$ ) el nombre que recibe la diferencia energética entre ambas bandas en el fotocatalizador. Además, la fotocatalisis se considera un proceso avanzado de oxidación (PAO), ya que la conversión de los contaminantes se realiza mediante la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés, por ejemplo, radicales hidroxilos, HO• o aniones radicales superóxido, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), que se caracterizan por presentar un alto poder oxidante. En el caso de la fotocatalisis, los siguientes pasos (mostrados en las ecuaciones (1)-(4) y esquematizados en la Figura S3) se producen entre la irradiación del fotocatalizador y la generación de las ROS (todos estos pasos ocurren en una escala de tiempo de 10<sup>-15</sup> a 10<sup>-12</sup> s) (Belver et al., 2019, 2020; Carp et al., 2004):

- Cuando la energía absorbida por el material es superior a su band gap ( $h\nu \geq E_g$ ), un electrón (e<sup>-</sup>) es promovido desde la BV a la BC, dejando un hueco (h<sup>+</sup>) en la BV:



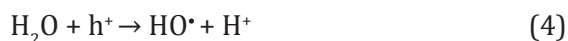
- Si el electrón reacciona de nuevo con el hueco generado, estos se recombinan y la energía se disipa en forma de calor:



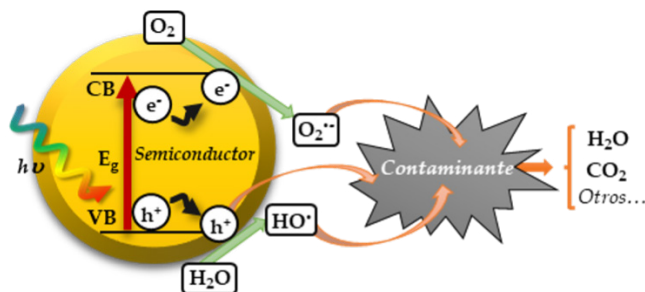
- En cambio, si los electrones migran a la superficie del semiconductor, al igual que los huecos, ambas especies pueden reaccionar con las especies adsorbidas. En el caso de una disolución acuosa, el fotocatalizador está disperso y las especies adsorbidas son principalmente agua y oxígeno disuelto. Por lo tanto, los electrones permiten la reducción del oxígeno disuelto, lo que da lugar a la generación de O<sub>2</sub><sup>•-</sup>:



- Simultáneamente, los huecos fotogenerados pueden oxidar las moléculas de agua, dando lugar a la formación de HO•:



- Por lo tanto, las ROS, junto con los huecos, están disponibles para interactuar y degradar los contaminantes en la solución acuosa, principalmente a través de procesos de oxidación. Finalmente, los productos de oxidación son compuestos inorgánicos, como H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub>.



**FIGURA S3.**

Representación esquemática del proceso de irradiación de un fotocatalizador en disolución acuosa y posterior generación de las especies reactivas de oxígeno.

Actualmente se está investigando el uso de la fotocatálisis para la degradación de compuestos comunes en nuestra vida cotidiana —como los productos farmacéuticos— en solución acuosa, ya que estos compuestos no pueden ser eliminados completamente en las estaciones convencionales de tratamiento de aguas residuales y su acumulación puede causar efectos negativos en el metabolismo de los seres vivos acuáticos (Dulio et al., 2018; Rizzo et al., 2019; Yang et al., 2017). Por lo tanto, el tratamiento de estas corrientes de agua mediante fotocatálisis puede considerarse un enfoque adecuado para revertir dicho problema. Además, el uso de luz solar como fuente de irradiación de bajo coste y renovable puede representar una importante ventaja para esta tecnología. En la fotocatálisis se ha investigado una amplia gama de semiconductores, entre los que destacan los óxidos metálicos (como ZnO), los sulfuros metálicos (como CdS) o los compuestos ternarios (como Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>). Sin embargo, el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es el fotocatalizador más utilizado hasta ahora, principalmente por su reducido coste de producción y sus propiedades químicas y físicas bien definidas. Por el contrario, los principales inconvenientes de este material son una baja absorción de la luz visible (comprendida entre el intervalo de longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 400-750 nm, aproximadamente el 43% del espectro solar), como consecuencia del valor relativamente alto del band gap, E<sub>g</sub> de 3,2 eV (correspondiente a una  $\lambda$  de 387 nm), una baja capacidad de adsorción del contaminante y una difícil recuperación del medio de reacción. El uso de sólidos porosos (como el carbón activo, CA) empleado como soporte del TiO<sub>2</sub> puede mejorar la adsorción del contaminante y mejorar la recuperación del fotocatalizador por medio del incremento en la velocidad de decantación (Dong et al., 2015; Peñas-Garzón et al., 2019; Srikanth et al., 2017). En este sentido, tanto el rendimiento fotocatalítico como la facilidad de recuperación del material deben ser considerados conjuntamente para la potencial aplicación de cualquier fotocatalizador en el tratamiento de aguas residuales contaminadas.

### **Objetivos del experimento**

El presente experimento de laboratorio tiene los siguientes objetivos específicos:

- a) Preparación del carbón activo, utilizando lignina como fuente de carbono.
- b) Síntesis de los fotocatalizadores mediante ruta solvotermal.
- c) Caracterización de las propiedades estructurales y ópticas de los fotocatalizadores.

- d) Degradación fotocatalítica de un producto farmacéutico objetivo (acetaminofeno) bajo luz solar simulada.
- e) Ensayo de decantación de los fotocatalizadores.

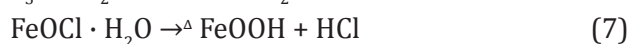
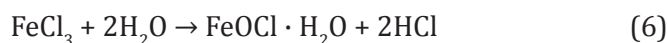
Se espera desarrollar los objetivos anteriores a lo largo de 4 sesiones de laboratorio.

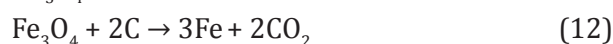
## Síntesis de los fotocatalizadores

### *Activación química del soporte carbonoso*

Los carbones activos se definen como materiales carbonosos con una textura porosa bien desarrollada (es decir, el material se caracteriza por la presencia de microporos (tamaño de poro < 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y/o macroporos (> 50 nm) en su estructura). Los procedimientos para la preparación de este tipo de material pueden dividirse en dos grupos principales, como se describe a continuación. Una metodología es la activación física, compuesta por dos pasos: en primer lugar, la pirólisis o carbonización en atmósfera inerte; y, en segundo lugar, la gasificación del sólido utilizando H<sub>2</sub>O (vapor), O<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>; ambos procesos realizándose a altas temperaturas (350-900 °C). La segunda metodología es la activación química. Consiste en una primera impregnación del material carbonoso con un agente activante (normalmente H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, KOH o incluso FeCl<sub>3</sub> en los últimos años), y un posterior tratamiento térmico de la mezcla en atmósfera inerte a altas temperaturas (400-1000 °C) (Bedia et al., 2020; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). Este proceso incluye como tercer paso el lavado del carbón activado para eliminar el resto del agente activante y liberar la textura porosa del carbón activo.

En el laboratorio, la preparación del carbón activo utilizado como soporte del fotocatalizador se realizará mediante la activación química de la lignina utilizando FeCl<sub>3</sub>. El uso de la lignina (el segundo biopolímero natural más abundante después de la celulosa), como precursor carbonoso es una forma eficaz de revalorización de este material, que además es un importante subproducto de la industria del papel y la pasta de celulosa. La preparación del carbón activo en el laboratorio comienza con la mezcla en un mortero de 0,5 g de lignina con FeCl<sub>3</sub> utilizando una proporción en masa de 1:3 (lignina: FeCl<sub>3</sub>). La mezcla de ambos sólidos da como resultado un polvo amarillo-marrón (Figura S4a). Posteriormente, la mezcla (colocada en un crisol) se somete a un tratamiento térmico (800 °C durante 2 h, con una rampa de calentamiento previa de 10 °C·min<sup>-1</sup>) en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>, 150 cm<sup>3</sup> TPE·min<sup>-1</sup>), utilizando un horno tubular horizontal de acero inoxidable (Figura S4b). Después, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente. Durante la activación química con FeCl<sub>3</sub>, se promueve el desarrollo de poros mediante las siguientes reacciones (ecuaciones (6)-(12)) entre el agente activante y el sólido carbonoso a altas temperaturas (Xu et al., 2020):



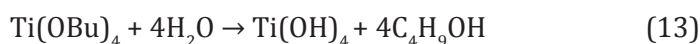


Por último, la interacción de los compuestos derivados del Fe con el carbono da lugar a la formación de poros (como consecuencia de la eliminación de átomos de C por un conjunto de procesos que incluyen la deshidratación, descarbonilación, apertura de anillos, ciclización y reorganización de la estructura).

Tras el tratamiento térmico, se obtiene un sólido negro (Figura S4c) y se lava con 100 mL de HCl 0,1 M durante 30 minutos para eliminar los productos restantes de la sal de hierro. A continuación, la muestra se filtra (utilizando un embudo Büchner) y se lava con agua desionizada varias veces hasta alcanzar el pH neutro del agua de filtrado residual. Finalmente, el carbón activo se seca a 105 °C durante 60 min, se almacena en un vial de vidrio y se etiqueta como CA.

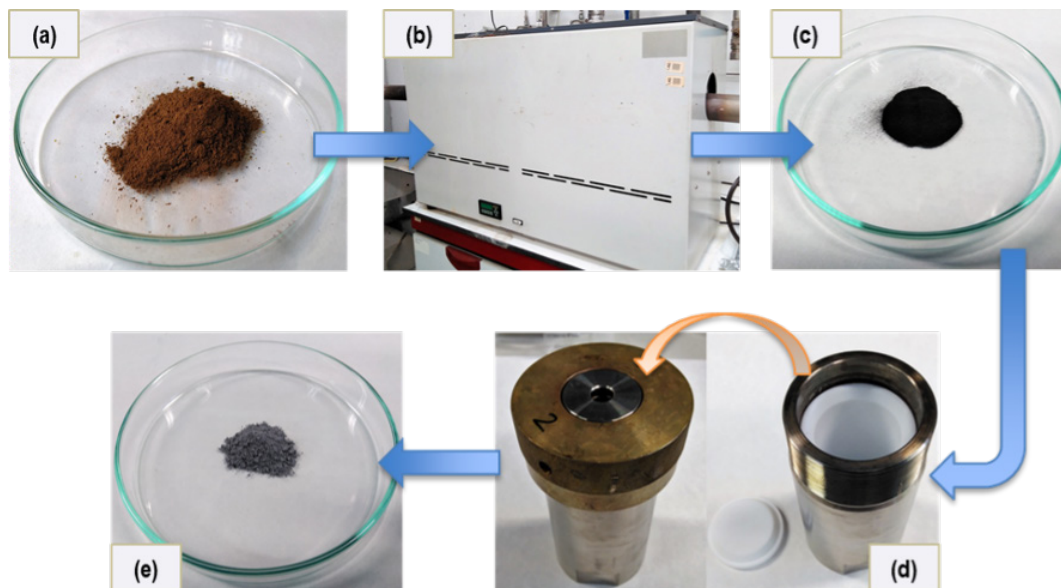
#### • Síntesis solvotermal de los fotocatalizadores

La síntesis de los fotocatalizadores se puede abordar desde múltiples metodologías (incluyendo sol-gel, hidro o solvotermal, asistida por microondas, o mediante deposición química de vapor; entre otras) (Awfa et al., 2018; Peñas-Garzón et al., 2020; Rey et al., 2012). En el procedimiento solvotermal, caracterizado por temperaturas suaves y presión autógena, se utiliza un disolvente orgánico para disolver el precursor de dióxido de titanio (normalmente alcóxidos de titanio, como el butóxido de titanio (Ti(OBu)<sub>4</sub>, en el presente experimento). Como se muestra en la ecuación (13), la adición de agua a la solución promueve la hidrólisis de los alcóxidos y la formación de hidróxidos de titanio (Ti(OH)<sub>4</sub>). Estos hidróxidos se deshidratan y condensan posteriormente dando lugar a la formación del TiO<sub>2</sub> (Ecuación (14), seguida de los procesos de nucleación y crecimiento de partículas (Hirai et al., 1993; Kumar y Rao, 2014; Tian et al., 2006):



La presencia de un soporte sólido suspendido en la disolución del precursor del TiO<sub>2</sub> antes de la síntesis solvotermal permite la condensación y formación del TiO<sub>2</sub> sobre la superficie del soporte, obteniendo así un fotocatalizador soportado. Con este objetivo, la síntesis solvotermal del fotocatalizador se realiza como se describe a continuación. Se requieren tres preparaciones: i) CA suspendido en etanol (EtOH) bajo agitación continua (para una relación de masa TiO<sub>2</sub>:AC de 4:1, 58 mg del CA en 45 mL de EtOH); ii) Ti(OBu)<sub>4</sub> (1 mL) se diluye en EtOH (15 mL) y posteriormente se añade a la suspensión anterior; y iii) agua desionizada (3 mL) en EtOH (15 mL), se añade gota a gota a la suspensión. La mezcla se agita durante 5 min y se coloca en un reactor autoclave de acero inoxidable-teflón de 125 mL (Figura S4d). La síntesis solvotermal se realiza en una estufa a 160 °C durante 3 h. En una siguiente sesión, se obtiene un sólido gris (Figura S4e) que se recupera por centrifugación (10 min a 5300 rpm) y se lava una vez con EtOH y cuatro veces con agua desionizada para eliminar los restos de precursores. Finalmente, el fotocatalizador se seca a 105 °C durante 60 minutos, se almacena y se etiqueta como TiO<sub>2</sub>/CA. También se puede sintetizar una muestra de TiO<sub>2</sub> sin soportar en ausencia de carbón activo con el objetivo de comparar ambos tipos de fotocatalizadores.

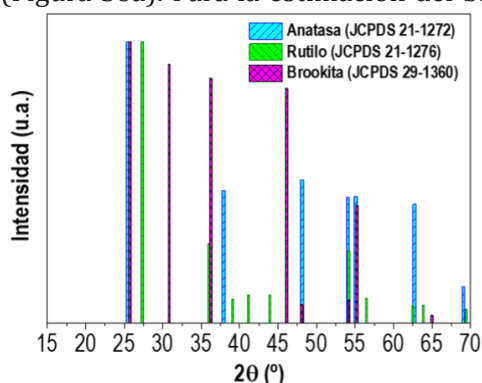
**FIGURA S4.** (a) Polvo amarillento-marrón obtenido después de la mezcla de lignina y FeCl<sub>3</sub>, (b) horno tubular horizontal de acero inoxidable, (c) carbón activo obtenido después del tratamiento térmico en el horno, (d) autoclave de acero inoxidable con interior de teflón y (e) fotocatalizador TiO<sub>2</sub>/CA después de la síntesis solvotermal y las etapas de lavado.



#### • Técnicas de caracterización

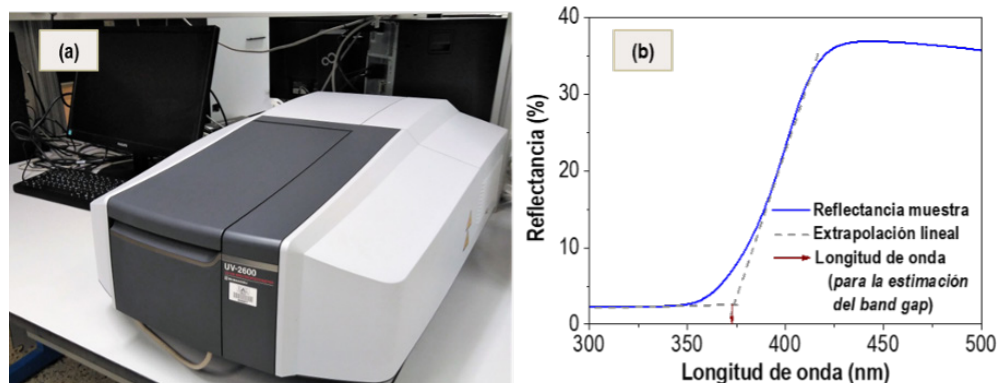
La caracterización es una etapa importante en el desarrollo de un material porque permite establecer relaciones entre las propiedades inherentes del material y su comportamiento o rendimiento. En el presente experimento de laboratorio, se utilizan dos técnicas para determinar la estructura cristalográfica y las propiedades ópticas de los fotocatalizadores. En este sentido, las fases cristalinas pueden determinarse mediante los patrones de difracción de rayos X (DRX) registrados con un difractómetro Bruker D8 (fuente de radiación Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ; intervalo  $2\theta$  de  $15$  a  $70^\circ$ ,  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ). En el caso del TiO<sub>2</sub>, pueden formarse tres fases cristalinas diferentes (polimorfos), denominadas anatasa, rutilo y brookita (en la Figura S5 se muestran los patrones de DRX típicos de estas fases). Algunas propiedades, como la estabilidad termodinámica o el valor del band gap difieren de una fase a otra, lo que puede afectar al rendimiento fotocatalítico, destacando así la importancia de la determinación de la fase cristalina desarrollada en el fotocatalizador (Gateshki et al., 2007; Zhang et al., 2014). Además, las propiedades ópticas, como el band gap o el intervalo de longitudes de onda de absorción de luz del material pueden determinarse mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis), utilizando un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 2600 (intervalo de  $250$ - $800 \text{ nm}$ , utilizando BaSO<sub>4</sub> como referencia) (Figura S6a). Para la estimación del band gap, se registra la reflectancia de la muestra y se representa gráficamente frente a la longitud de onda. La extrapolación de la región lineal a la línea de fondo da el punto de corte para la estimación del band gap (Figura S6b) de acuerdo con la ecuación de Planck:  $E = h \cdot c / l$  (siendo  $h$  la constante de Planck;  $c$ , la velocidad de la luz; y  $l$ , la longitud de onda estimada).

**FIGURA S5.** Picos de difracción de rayos X de la fase cristalina anatasa (JCPDS 21-1272), rutilo (JCPDS 21-1276) y brookita (JCPDS 29-1360). La altura de cada pico de difracción es relativa con respecto al pico de mayor intensidad de cada fase cristalina individual.





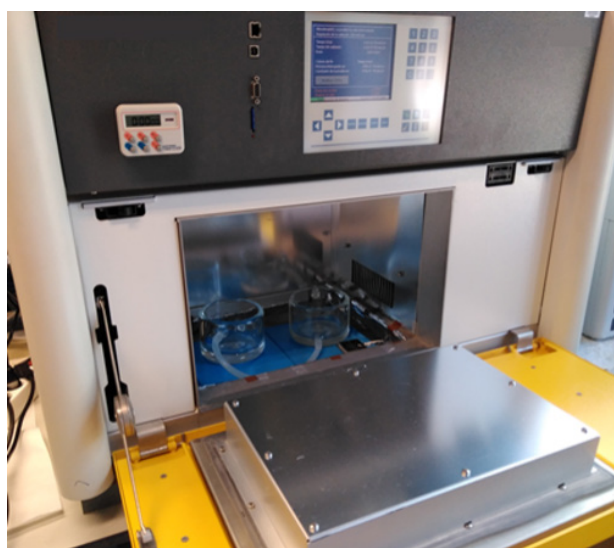
**FIGURA S6.** (a) Espectrofotómetro Shimadzu 2600 UV-vis y (b) determinación de la longitud de onda para la estimación del band gap.



## Evaluación del fotocatalizador

Como se ha mencionado en la Introducción, la aplicación potencial de un fotocatalizador para el tratamiento de aguas residuales contaminadas debe considerar tanto el rendimiento fotocatalítico como la facilidad de recuperación del material. Una forma de ilustrar el rendimiento de un fotocatalizador bajo luz solar puede ser la eliminación de un contaminante de interés, como un producto farmacéutico. En este experimento, el acetaminofeno (ACE, distribuido comercialmente como paracetamol) es el contaminante objetivo para probar la actividad de los fotocatalizadores bajo luz solar simulada. El experimento se evalúa utilizando 150 mL de una solución de ACE en agua destilada en un reactor de vidrio Pyrex cubierto. El reactor se coloca dentro de un simulador solar Suntest XLS+ (que incluye una lámpara de xenón con un filtro “Daylight” ( $\lambda > 290$  nm,  $600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) (Figura S7). La concentración inicial del fármaco es de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y la dosis de fotocatalizador es de  $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Durante todo el experimento, la solución se mantiene bajo agitación constante. El sistema fotocatalizador-disolución se mantiene en oscuridad durante los primeros 60 minutos para permitir la adsorción del contaminante en el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>/CA (por el contrario, y dado que no se espera una adsorción significativa en el TiO<sub>2</sub> sin soportar, la concentración inicial de contaminante es de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para este fotocatalizador). Tras este periodo de adsorción, se enciende la lámpara del simulador y comienza la irradiación de la suspensión (siendo este punto  $t = 0$  h). El experimento fotocatalítico se realiza durante 4 h, tomando alícuotas de 2 mL de la solución en diferentes momentos. Estas alícuotas se filtran con filtros de jeringa de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,45 m y se colocan en una cubeta de cuarzo. Para cuantificar la concentración de ACE, se mide la absorción de luz de este compuesto a  $\lambda = 246$  nm en un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 2600 (agua desionizada como blanco). Por lo tanto, se debe preparar previamente una curva de calibración del contaminante (dentro del intervalo de concentración de  $0\text{-}15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

**FIGURA S7.** Reactor fotocatalítico en el interior del simulador solar.



Además de lo anterior, la evaluación del fotocatalizador se completa con un ensayo de decantación. Para ello se colocan en una cubeta de cuarzo 2 mL de una suspensión 1 g·L<sup>-1</sup> del fotocatalizador. La absorbancia se mide de forma continua durante 1 h en un espectrofotómetro Shimadzu 2600 UV-vis (utilizando agua desionizada como muestra de control) a  $\lambda = 600$  nm (de forma que la extinción de luz a esa longitud de onda se produzca por la dispersión causada por las partículas). Además, el ensayo de decantación puede también realizarse registrando el perfil de sedimentación, para lo cual se sitúan 100 mL de la suspensión de fotocatalizador en una probeta graduada.

## Resultados y discusión

Tras la evaluación de la síntesis, caracterización y rendimiento de los fotocatalizadores, cada estudiante deberá presentar un informe final de laboratorio. Este informe (de alrededor de diez páginas de extensión) debe incluir las siguientes categorías: introducción, sección experimental, resultados y discusión, conclusiones y referencias. En el informe deben resolverse las siguientes cuestiones:

- En cuanto a la comparación entre los patrones de DRX de los fotocatalizadores sintetizados y los picos de difracción típicos de los polimorfos de TiO<sub>2</sub>, ¿cuál es la fase o fases cristalinas formadas en los fotocatalizadores?
- Según la literatura sugerida, ¿qué fase cristalina puede resultar más eficiente para una aplicación fotocatalítica?
- La presencia del CA en el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>/CA, ¿tiene algún efecto notable en el patrón de DRX comparado con el del TiO<sub>2</sub> sin soportar?
- En cuanto a los espectros de absorción de ambos fotocatalizadores, ¿tiene alguna influencia la presencia del CA? ¿Qué fotocatalizador tiene una mayor absorción en el intervalo visible y por qué?
- Estimar el valor del band gap de ambos fotocatalizadores y establecer la posible desviación según el valor reportado del TiO<sub>2</sub>.
- Compare la concentración del contaminante en la solución antes y después de la etapa de adsorción, ¿cuáles son las principales conclusiones que pueden extraerse de este período de adsorción?
- ¿Qué fotocatalizador elimina el contaminante en menos tiempo? ¿Cuál puede ser la explicación de ambos comportamientos fotocatalíticos? (Nota importante: la concentración de contaminante debe ser similar para ambas suspensiones de fotocatalizadores antes de iniciar la irradiación).
- Compare ahora el perfil de absorbancia relativa para ambos fotocatalizadores en el ensayo de sedimentación, ¿qué material se separa más fácilmente del medio de reacción y por qué?
- Por último, indique las principales ventajas e inconvenientes del uso de un fotocatalizador soportado para la eliminación de un producto farmacéutico según los resultados obtenidos en este experimento de laboratorio.

## Referencias

- Awfa, D., Ateia, M., Fujii, M., Johnson, M. S. y Yoshimura, C. (2018). Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO<sub>2</sub> composites: A critical review of recent literature. *Water Research*, 142, 26–45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.036>
- Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodríguez, J. J. y Belver, C. (2020). Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl<sub>3</sub>. *C — Journal of Carbon Research*, 6(2), 21–46. <https://doi.org/10.3390/c6020021>
- Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M. y Rodríguez, J. J. (2019). Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. En S. Thomas, D. Pasquini, S.-Y. Leu y D. A. Gopakumar (Eds.), *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 581–651). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
- Belver, C., Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Muelas-Ramos, V., Gómez-Avilés, A. y Rodríguez, J. J. (2020). Structured photocatalysts for the removal of emerging contaminants under visible or solar light. En O. Sacco y V. Vaiano (Eds.), *Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants* (pp. 41–98). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818334-2.00003-1>
- Carp, O., Huisman, C. L. y Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177. <https://doi.org/10.1016/J.PROGSOLIDSTCHEM.2004.08.001>
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X. y He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, 79, 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- Dulio, V., van Bavel, B., Brorström-Lundén, E., Harmsen, J., Hollender, J., Schlabach, M., Slobodnik, J., Thomas, K. y Koschorreck, J. (2018). Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 5–18. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0135-3>
- Gateshki, M., Yin, S., Ren, Y. y Petkov, V. (2007). Titania polymorphs by soft chemistry: Is there a common structural pattern? *Chemistry of Materials*, 19(10), 2512–2518. <https://doi.org/10.1021/cm0630587>
- Hirai, T., Sato, H. y Komasa, I. (1993). Mechanism of Formation of Titanium Dioxide Ultrafine Particles in Reverse Micelles by Hydrolysis of Titanium Tetrabutoxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(12), 3014–3019. <https://doi.org/10.1021/ie00024a009>
- Kumar, S. G. y Rao, K. S. R. K. (2014). Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: From precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale*, 6(20), 11574–11632. <https://doi.org/10.1039/c4nr01657b>

- Marsh, H. y Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4>
- Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Bedia, J., Rodríguez, J. J. y Belver, C. (2019). Effect of activating agent on the properties of TiO<sub>2</sub>/activated carbon heterostructures for solar photocatalytic degradation of acetaminophen. *Materials*, 12, 378–404. <https://doi.org/10.3390/ma12030378>
- Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Belver, C., Rodríguez, J. J. y Bedia, J. (2020). Degradation pathways of emerging contaminants using TiO<sub>2</sub>-activated carbon heterostructures in aqueous solution under simulated solar light. *Chemical Engineering Journal*, 392, 124867. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124867>
- Rey, A., Quiñones, D. H., Álvarez, P. M., Beltrán, F. J. y Plucinski, P. K. (2012). Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.005>
- Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., Heath, E., Ivancev-Tumbas, I., Karaolia, P., Lado Ribeiro, A. R., Mascolo, G., McArdell, C. S., Schaar, H., Silva, A. M. T. y Fatta-Kassinos, D. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of The Total Environment*, 655, 986–1008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>
- Srikanth, B., Goutham, R., Badri Narayan, R., Ramprasath, A., Gopinath, K. P. y Sankaranarayanan, A. R. (2017). Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *Journal of Environmental Management*, 200, 60–78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063>
- Tian, B., Chen, F., Zhang, J. y Anpo, M. (2006). Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO<sub>2</sub> prepared under ultrasound irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1), 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.023>
- Xu, Z., Zhou, Y., Sun, Z., Zhang, D., Huang, Y., Gu, S. y Chen, W. (2020). Understanding reactions and pore-forming mechanisms between waste cotton woven and FeCl<sub>3</sub> during the synthesis of magnetic activated carbon. *Chemosphere*, 241, 125120. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125120>
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E. y Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596–597, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. y Yu, J. (2014). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/c4cp02201g>