

Desarrollo de nuevos materiales gráficos para la eliminación de parabenos en sistemas acuosos mediante procesos fotocatalíticos

Elena Parra García

Máster en Ingeniería Química



MÁSTERES
DE LA UAM
2019 – 2020

Facultad de Ciencias



MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2019-20

Trabajo Fin de Master

DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES GRAFÍTICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE PARABENOS EN SISTEMAS ACUOSOS MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

Autor: Elena Parra García

Directores:

María José López Muñoz

Jorge Plaza Morales

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	2
2.1. EL AGUA COMO RECURSO NATURAL	2
2.2. LOS PARABENOS Y SU PROBLEMÁTICA	2
2.3. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	6
3. OBJETIVOS	9
4. METODOLOGÍA	9
4.1. REACTIVOS COMERCIALES UTILIZADOS	9
4.2. INSTALACIÓN FOTOCATALÍTICA	10
4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	10
4.4. SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES	11
4.5. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS	13
5. RESULTADOS	15
5.1. EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR	15
5.2. ELIMINACIÓN DE BENCILPARABENO CON $g\text{-C}_3\text{N}_4$ SINTETIZADO A PARTIR DE MELAMINA COMO PRECURSOR	16
5.3. ELIMINACIÓN DE BENCILPARABENO CON $g\text{-C}_3\text{N}_4$ SINTETIZADO A PARTIR DE UREA COMO PRECURSOR	31
5.4. COMPARACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL BENCILPARABENO ENTRE LOS CATALIZADORES DE $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Y TiO_2	35
6. CONCLUSIONES	38
7. BIBLIOGRAFÍA	39
ANEXOS	42
ANEXO I. CALIBRADO DEL MÉTODO UTILIZADO POR HPLC	42

ANEXO II. ESTUDIO CINÉTICO	42
ANEXO III. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂	45
ANEXO IV. RESULTADOS ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN UV - VIS	46
ANEXO V. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN INFRARROJO	49

1. RESUMEN

En el presente Trabajo de Fin de Máster se ha investigado la degradación de bencilparabeno en disolución acuosa bajo radiación solar simulada empleando fotocatalizadores basados en nitruro de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). Para ello, se sintetizaron diferentes $g\text{-C}_3\text{N}_4$ utilizando dos precursores: melamina y urea. Los materiales obtenidos se exfoliaron durante distintos tiempos y condiciones de temperatura. Además, se utilizó dióxido de titanio Aeroxide® TiO_2 P25, material de referencia en fotocatalisis, para comparar su actividad con la de los fotocatalizadores sintetizados.

Las reacciones se llevaron a cabo con disoluciones acuosas (agua Milli-Q® H_2O) de bencilparabeno con una concentración de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y una proporción del 5% en masa de fotocatalizador por cada miligramo de bencilparabeno. Todas las soluciones se prepararon al pH natural del bencilparabeno en disolución (pH 5,27).

Se realizaron ensayos para la determinación del grado de adsorción, determinación de intermedios de reacción y degradación del bencilparabeno en un simulador solar con los distintos fotocatalizadores. Además, se caracterizaron los materiales mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía de reflectancia difusa en UV - VIS, análisis elemental, espectroscopía de absorción en infrarrojo y adsorción - desorción en N_2 .

Se determinó que en los materiales preparados a partir de melamina como precursor, los tratamientos realizados para obtener el material exfoliado no permitieron superar la actividad fotocatalítica observada al utilizar dióxido de titanio. En cambio, los materiales exfoliados en los que se había empleado urea como precursor, dieron lugar a un incremento muy significativo de la actividad fotocatalítica, superando la del dióxido de titanio Aeroxide® TiO_2 P25. Durante los experimentos realizados, el grado de eliminación del bencilparabeno fue superior al 99%.

Palabras clave: bencilparabeno, nitruros de carbono grafítico, melamina, urea, dióxido de carbono, fotocatalisis.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. EL AGUA COMO RECURSO NATURAL

El agua es un recurso natural, indispensable para la vida humana y permite la sostenibilidad del medio ambiente. A pesar de ocupar aproximadamente el 75% de la superficie terrestre, su disponibilidad está limitada para su uso, ya que el 97% procede de aguas salinas y del 3% restante, más del 2% se encuentra en estado sólido. Por tanto, menos del 1% se encuentra totalmente disponible para el desarrollo de la actividad del hombre [1].

Este problema se ve acrecentado por otra serie de factores, tales como una distribución geográfica irregular de esta agua dulce, una mala gestión o escasez tecnológica en países en vías de desarrollo, el incremento constante de la población mundial y la contaminación del agua derivada del desarrollo de la actividad del hombre. Todo ello provoca que la demanda y abastecimiento de agua sea uno de los principales problemas del siglo XXI.

En países desarrollados, el principal problema radica en la generación de agua contaminada y su depuración para que no genere un impacto medioambiental. Para realizar un correcto tratamiento es esencial clasificar el agua en función del tipo contaminante [2]. Según la ONU, los principales agentes contaminantes son microbios patógenos, nutrientes, metales pesados, químicos orgánicos, aceites y sedimentos [3]. Dentro de los tipos de contaminación que se pueden encontrar en las aguas, se pueden distinguir entre: Contaminación convencional (producida por contaminantes primarios, alterando la calidad del agua), sustancias prioritarias (sustancias que presentan un riesgo significativo para el medio acuático o la salud humana por ser tóxicas, persistentes o bioacumulables) y contaminantes emergentes (se desconoce en gran medida su presencia localizada, concentración e impacto en el medio acuático) [4].

2.2. LOS PARABENOS Y SU PROBLEMÁTICA

2.2.1. QUÉ SON LOS PARABENOS Y SU DILEMA EN LA SOCIEDAD

Los parabenos son compuesto químicos que se incluyen dentro del grupo de los llamados *contaminantes emergentes*. Estos contaminantes son aquellos cuya presencia o efectos nocivos han sido detectados recientemente debido al desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis [5]. Entre sus integrantes se incluyen productos de cuidado

personal y fármacos, entre los que se encontrarían los parabenos, surfactantes, aditivos de gasolinas, antisépticos, esteroides hormonas y subproductos de la desinfección del agua [6].

Los parabenos son ésteres del ácido 4-hidroxibenzoico, sintetizados a partir de la esterificación del p-hidroxibenzoico con un alcohol en presencia de un catalizador. Por ejemplo, en el caso del metilparabeno, se hace reaccionar el ácido p-hidroxibenzoico con metanol en presencia de H_2SO_4 como catalizador, en una proporción de 0,1 a 0,6 equivalentes por mol [7]. Entre los más comunes destacan: metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno y butilparabeno y, algo menos utilizados, el bencilparabeno, isopropilparabeno e isobutilparabeno [8]. Estos compuestos, junto con sus sales, son usados principalmente por sus propiedades bactericidas y fungicidas. Se les considera conservantes ideales ya que, además de esta actividad anti - microbiana, son altamente estables a variaciones de pH, además de relativamente seguros de utilizar y los costes de producción son muy bajos [9].

Debido a sus propiedades, son utilizados en gran cantidad de industrias, siendo las siguientes sus principales aplicaciones:

- Uso farmacéutico: El uso de parabenos en industria farmacéutica data desde 1924 (fecha en la que se describió por primera vez su efecto microbiano) [10], y desde entonces se han empleado frecuentemente en gran variedad de formulaciones, siendo el propilparabeno el más utilizado en este tipo de productos [11].
- Uso como ingrediente alimentario: Su uso en la industria alimentaria comienza en la década de 1930, aumentándose desde entonces su uso. Se adicionan principalmente en los alimentos procesados, incluyendo conservas vegetales, productos horneados, condimentos, sustitutos de azúcar, aceites y grasas, refrescos, extractos de café, zumos de frutas, salsas, refrescos y productos lácteos congelados [12].
- Uso en productos cosméticos y de cuidado personal: El uso de parabenos está presente en aproximadamente el 80% de los productos de cuidado personal [13]. Al igual que en industria farmacéutica, se empezaron a introducir en las formulaciones cosméticas a partir de 1924. Tanto su reducido precio como la poca cantidad necesaria para conservar este tipo de productos los hacen muy atractivos [14]. Los parabenos utilizados son el metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno y butilparabeno.

Hace 20 años apenas había evidencias sobre los efectos de los parabenos sobre la salud humana y el medio ambiente, pero actualmente cada vez aumentan más los estudios que advierten acerca de los efectos negativos sobre la salud humana y el medio ambiente.

La principal preocupación acerca de los parabenos es que se han publicado estudios en los que se sugiere que son disruptores hormonales. Los disruptores hormonales son sustancias

químicas que interfieren en la actividad hormonal normal, produciendo alteraciones en el sistema reproductivo y metabólico. Sobre todo, se han relacionado este tipo de problemas por exposición durante los períodos de gestación, infancia y pubertad, lo que puede dar lugar a: cáncer de mama y de próstata, infertilidad, diabetes, enfermedades autoinmunes, entre otras.

Debido a lo mencionado anteriormente, la legislación pone especial atención a estos productos y se ha limitado su uso, incluso llegando a prohibir algunos de ellos [15]. A continuación, vemos los distintos niveles permitidos según la industria en la que se utilicen:

- **Industria alimentaria:** Según el Reglamento (UE) N° 1129/2011 (Lista de aditivos alimentarios de la Unión Europea) se permite el uso de los siguientes parabenos: p-hidroxibenzoato de etilo (E214) o etilparabeno, p-hidroxibenzoato sódico de etilo (E215), p-hidroxibenzoato de metilo (E218) o metilparabeno y p-hidroxibenzoato sódico de metilo (E219), pertenecientes al grupo 5: Otros aditivos que pueden regularse [16]. La FDA (Administración de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos) incluye los parabenos en la lista GRAS, afirmando que su uso es seguro hasta concentraciones del 25% (en 1984) y en la actualidad recogen concentraciones máximas permitidas similares a las propuestas en Europa.
- **Industria cosmética y farmacéutica:** Según el SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety), en su opinión acerca de los parabenos (Colipa n° P82): Tanto el metil como el etilparabeno pueden ser utilizados hasta una concentración máxima de 0,4%, y el propil y butilparabeno hasta concentraciones de 0,19%. El resto de parabenos no están permitidos en la formulación de productos cosméticos [17].
- Por otro lado, según el Reglamento (UE) N° 1004/2014 sobre los productos cosméticos, la concentración máxima permitida para: ácido hidroxibenzoico, metilparabeno, etilparabeno potásico, parabeno potásico, metilparabeno sódico, etilparabeno sódico, etilparabeno, parabeno sódico, metilparabeno potásico y parabeno cálcico es de 0,4% (de ácido) para un solo éster y 0,8% (de ácido) para las mezclas de ésteres.
- Para los siguientes parabenos: butilparabeno, propilparabeno, propilparabeno sódico, butilparabeno sódico, butilparabeno potásico y propilparabeno potásico, la concentración máxima permitida es 0,14% (de ácido) para la suma de concentraciones individuales y 0,8% (de ácido) para las mezclas de las sustancias de las listas anteriores cuando la suma de las concentraciones de butilparabeno y propilparabeno y sus sales no exceda el 0,14% [18].

2.2.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

Al utilizarse en las distintas industrias y, posteriormente, por el consumidor final es importante prestar atención a lo que ocurre con éstos una vez forman parte de las aguas residuales.

A pesar de la eficiencia de los tratamientos de aguas residuales convencionales, se han encontrado bajas concentraciones de parabenos en muestras de aguas de ríos. En general, se han detectado parabenos en todas las partes del medioambiente, siendo las plantas de tratamiento de aguas residuales la principal fuente de contaminación, por lo que una mejora en los tratamientos que en ellas se producen es necesaria a la hora de eliminar estos compuestos.

Sobre la presencia de parabenos en agua potable, se han encontrado concentraciones de alrededor de $15 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. A pesar de esto, las concentraciones detectadas en el agua de grifo son despreciables ya que las técnicas tradicionales como cloro y ozono eliminan por completo estos compuestos [19].

2.2.3. BENCILPARABENO

El bencilparabeno, a pesar de que la legislación lo restringe en las distintas industrias mencionadas anteriormente, ha sido identificado al analizar la composición de muestras de aguas, por lo que se ha seleccionado como objeto de estudio en este proyecto para su eliminación mediante fotocátalisis heterogénea. El bencil p-hidroxibenzoato (bencilparabeno) es un éster bencílico del ácido p-hidroxibenzoico, con fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$. En la Figura 1 se muestra representada la estructura del bencilparabeno.

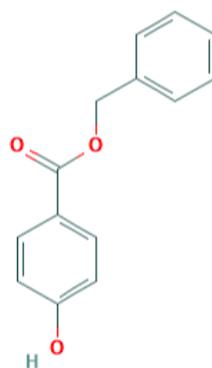


Figura 1. Estructura química del bencilparabeno

En la Tabla 1 se observan las propiedades físico-químicas del bencilparabeno.

Tabla 1. Propiedades físico química del bencilparabeno [20]

Peso molecular	228,246
Solubilidad en agua	108 mg·L ⁻¹ (25 °C)
Forma física	Sólido blanco
Punto de fusión	111 °C
Presión de vapor	3,37 · 10 ⁻⁶ mmHg (25 °C)
Densidad relativa	168g·mL ⁻¹

2.3. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Para evitar la acumulación no deseada de parabenos en ambientes acuáticos, se necesitan técnicas de alto poder oxidante que permitan eliminarlos completamente. En este sentido, los procesos avanzados de oxidación (AOPs) destacan por su eficacia probada con contaminantes de naturaleza similar. Estos procesos se caracterizan por la generación de especies transitorias con un alto poder oxidante, destacando el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) por su alto potencial de oxidación de 2,8 V, solo superado por el flúor (3,03 V).

Entre los procesos fotoquímicos que comprenden los AOPs destacan: radiación ultravioleta al vacío (VUV), con peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂), con ozono (UV/O₃), foto-Fenton (hv/Fe(II)/H₂O₂) y fotocatalisis heterogénea (hv/semiconductor). Para este trabajo se ha seleccionado, la fotocatalisis heterogénea, como técnica para la eliminación de bencilparabeno ya que es una técnica ampliamente utilizada para contaminantes emergentes y aún presenta ciertos aspectos de mejora para su viabilidad e implantación [2].

2.3.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

El proceso de fotocatalisis heterogénea está basando en el uso de un material semiconductor (fotocatalizador) en el que, cuando absorbe una cantidad de energía igual o superior a su energía de banda prohibida, tiene lugar la excitación de electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción formándose pares electrón-hueco (e^-/h^+). En la Figura 2 se muestra de manera esquemática los procesos que ocurren en una partícula de semiconductor al excitarla con luz lo suficientemente energética como para que este proceso ocurra [21].

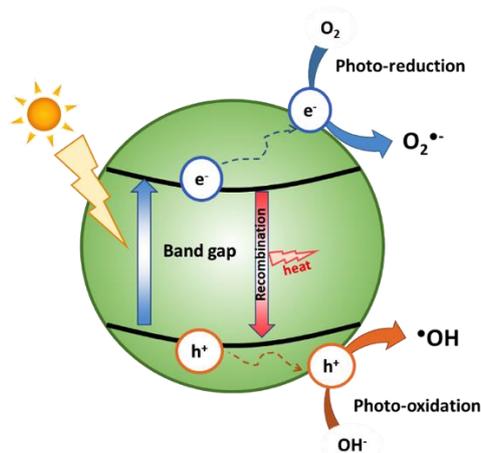


Figura 2. Fotoactivación de un semiconductor y reacciones primarias que ocurren en su superficie

Durante el proceso, los pares e^-/h^+ generados pueden migrar hacia la superficie del fotocatalizador y así reaccionar con especies adsorbidas o próximas a la superficie o, por el contrario, recombinarse, disminuyendo la eficiencia de la reacción fotocatalítica.

Los huecos libres de la banda de valencia que alcanzan la superficie del semiconductor pueden ser captados por iones hidroxilo (OH^-) o agua (H_2O) para formar radicales hidroxilo ($\cdot OH$). Del mismo modo, los electrones de la banda de conducción pueden ser atrapados por el oxígeno molecular (O_2) adsorbido en la superficie para formar radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$), un importante agente oxidante. El alto poder oxidante del radical hidroxilo (potencial de oxidación $E_{ox} = +2,8V_{NHE}$) y su naturaleza no selectiva permite llevar a cabo la oxidación de un gran número de compuestos orgánicos, llegando a conseguir la completa mineralización del compuesto orgánico.

Sus principales ventajas son [22]:

- Aplicación en condiciones ambientales.
- Posibilidad de emplear la luz solar como fuente de radiación
- Completa mineralización de contaminantes orgánicos a dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos.

El dióxido de titanio (TiO_2) ha dominado a lo largo de los años la investigación en diversas aplicaciones fotocatalíticas como la mitigación de la contaminación ambiental, la producción de hidrógeno a partir de la división del agua, las células solares, etc. Sin embargo, este catalizador posee una serie de inconvenientes que impiden la viabilidad del proceso y extrapolarlos a una escala superior. Entre las principales desventajas destacan [23]:

- Su amplio valor de banda prohibida. Esto permite la absorción de una pequeña fracción del espectro solar (entre 2-8%), correspondiente a la radiación UV. Para solventarlo, actualmente se desarrollan estrategias para llevar a cabo la síntesis de nuevos fotocatalizadores activos en la región visible del espectro [24].
- La alta tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ . Con el fin de minimizar los procesos de recombinación e incrementar al máximo el aprovechamiento de la radiación incidente, sobre todo cuando se trata de luz solar, uno de los principales retos actuales es el desarrollo de materiales fotocatalíticos nuevos o modificados que mejoren su eficiencia operando con un mayor intervalo de longitudes de onda [22].

2.3.2. NITRUROS DE CARBONO GRAFÍTICOS (g-C₃N₄)

El g-C₃N₄ ha surgido como una atractiva alternativa a los fotocatalizadores tradicionalmente empleados ya que muestra una mejor absorción en el intervalo de luz visible debido al bajo valor de la energía de banda prohibida que posee (2,7 eV). Este valor de energía de banda prohibida corresponde a una longitud de onda umbral de aproximadamente 450 nm, el cual sigue siendo considerablemente grande para una absorción eficiente de luz visible y deja la mayor parte del espectro de luz visible sin explotar. La naturaleza polimérica de este material permite múltiples excitaciones por la absorción de un solo fotón, lo que lleva a la generación eficiente de las especies reactivas responsables de la degradación de los contaminantes. El g-C₃N₄ posee una gran estabilidad química y térmica. Muestra una resistencia significativamente alta a los medios ácidos y básicos y es insoluble en una cantidad de solventes comunes como etanol, agua, tetrahidrofurano, tolueno y éter dietílico. Esta resistencia química proviene de las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidas las capas grafíticas apiladas. En términos de estabilidad térmica, g-C₃N₄ es estable hasta 600 ° C y se descompone completamente a 700 ° C. Además, el g-C₃N₄ es económico, no es tóxico, puede sintetizarse sin complicaciones a partir de precursores fácilmente disponibles y su estructura polimérica permite una fácil modificación para mejorar sus propiedades ópticas y electrónicas [23].

A pesar de todas las interesantes propiedades electrónicas y ópticas del g-C₃N₄, su actividad fotocatalítica sigue siendo deficiente para aplicaciones prácticas debido a la baja eficiencia de la utilización de la luz visible, la alta tasa de recombinación de los cargadores de carga fotogenerados, la baja conductividad eléctrica y el área de superficie específica (<10 m²/g) [24].

3. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo ha sido la obtención de nuevos materiales capaces de degradar el bencilparabeno en sistemas acuosos mediante fotocátalisis heterogénea utilizando radiación visible. Para alcanzar este objetivo general se han propuesto los siguientes objetivos secundarios:

1. Síntesis de g-C₃N₄ a partir de diferentes precursores y su completa caracterización físico - química y óptica.
2. Evaluación de una etapa de post - tratamiento térmico del g-C₃N₄ para llevar a cabo su exfoliación. mediante modificación del tiempo y número de etapas del tratamiento
Caracterización de las propiedades físico-químicas y ópticas de los materiales obtenidos.
3. Determinación de la actividad fotocatalítica de los diferentes catalizadores sintetizados en el proceso de degradación de bencilparabeno.
4. Análisis de los posibles intermedios generados en la degradación fotocatalítica de bencilparabeno.
5. Selección de los catalizadores desarrollados con mayores rendimientos y comparativa con el catalizador de referencia en fotocátalisis heterogénea (Aeroxide® TiO₂ P25).

4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS COMERCIALES UTILIZADOS

Tanto los materiales como reactivos utilizados durante el desarrollo experimental fueron proporcionados por el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos. A continuación, se proporciona un listado de los reactivos utilizados para la experimentación y análisis de las muestras obtenidas:

Gases:

- Aire sintético puro, O₂ 21% + N₂ 79%, Praxair.

Líquidos:

- Agua Milli-Q® H₂O, Millipore.
- Metanol, 100% Scharlau.

Sólidos:

- Benzyl 4-hydroxybenzoate (Bencilparabeno), 99%. Sigma-Aldrich.
- Dióxido de titanio (Aeroxide® TiO₂ P25), 99,5%, Degussa.
- Melamine (Melamina), 99%, Sigma-Aldrich.
- Urea, 100%, Scharlau.

4.2. INSTALACIÓN FOTOCATALÍTICA

El proceso de fotocatalisis heterogénea se llevó a cabo en una cámara de simulación solar (SOLAR BOX 1500) la cual podemos ver en la Figura 3. Ésta emplea una lámpara de Xenón de 1500W que simula el espectro de radiación solar que incide en la superficie terrestre. El valor de irradiación solar se mantuvo constante a lo largo de la experimentación en un valor de 24,1 W/m². Además, incluye un filtro de corte de 300 nm que elimina la radiación ultravioleta más energética (UV-C y una fracción del UV-B).

Dentro de esta cámara se introduce la disolución a tratar de bencilparabeno. Para ello, se utiliza como reactor un cristizador de 1 litro, el cual se sitúa sobre una placa agitadora magnética que ayuda a mantener el catalizador en suspensión. El reactor dispone de una toma de muestras y un sistema de aireación para garantizar la presencia de oxígeno durante toda la reacción.



Figura 3. Instalación utilizada como fuente de radiación solar (Solar Box 1500)

4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental para evaluar la degradación del bencilparabeno con los distintos fotocatalizadores fue el siguiente: se preparó 1 litro de disolución de bencilparabeno en agua Milli-Q® de 5 mg·L⁻¹ de concentración; se precalentó la cámara solar durante 20 minutos; se introdujo la disolución en el reactor dentro de la cámara solar junto con una concentración de catalizador de 0,25 g·L⁻¹. Seguidamente, se fijó el sistema de aireación y de

toma de muestras, y se aplicó agitación magnética constante para mantener una mezcla homogénea durante la reacción. Se tomaron muestras en los siguientes tiempos: 0 – 2,5 – 5 – 10 – 15 – 20 – 30 – 45 – 60 – 90 – 120 – 180 minutos. Dichas muestras fueron filtradas por un filtro PTFE de 0,22 μ m y analizadas por cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC).

Para la determinación tanto de los intermedios de reacción provenientes de los distintos fotocatalizadores, así como su capacidad de adsorción, el volumen de reacción se ajustó a 0,1 litros empleando la misma proporción de contaminante y catalizador. Por otro lado, para evaluar la influencia de adsorción del bencilparabeno sobre los catalizadores, se tapó completamente el sistema de reacción con papel de aluminio para garantizar que no incida sobre la disolución ningún tipo de radiación lumínica.

4.4. SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES

Dependiendo del precursor utilizado, se plantearon dos procesos de síntesis de g-C₃N₄:

- Síntesis a partir de melamina: Se pusieron 6,0 g de melamina en un crisol cilíndrico de alúmina (5 cm de diámetro) con tapa. El crisol se calentó en una mufla hasta 520 °C con una rampa de 5 °C·min⁻¹ durante 2 h y luego se extendió a 540 °C durante otras 2 h con una rampa idéntica. El producto fue finalmente recogido molido con mortero de ágata. Para este caso, la presencia de la tapa fue evaluada, realizando el mismo proceso con y sin ella [25].
- Síntesis a partir de urea: Se añadieron 15 g de urea a 20 ml de agua Milli Q®, la solución se agitó durante 30 minutos hasta que se disolvió toda la urea. La disolución resultante se introdujo un crisol cilíndrico de alúmina con tapa y se calentó a 400 °C con una rampa de 2 °C·min⁻¹ durante 2 h. Seguidamente, se incrementó la temperatura a 450 °C durante 2 h y se aplicó la misma rampa. Finalmente, el catalizador resultante fue molido con un mortero de ágata [26].

Para el tratamiento térmico se planteó el mismo proceso para ambos catalizadores sintetizados a partir de diferentes precursores, pero cambiando solamente la temperatura de exfoliación.

Se extendió una cantidad determinada del g-C₃N₄ sintetizado previamente sobre un crisol de fondo plano de 8 cm de diámetro, obteniéndose una fina capa. Se introduce el crisol en una mufla y se realiza el post - tratamiento térmico a 450 °C, para los catalizadores procedentes de urea y a 500 °C para los formados por el precursor de melamina. Se fijó una

rampa de 5 °C min⁻¹ y se fijaron diferentes tiempos, 2, 4 y 6 h de forma continua y, de forma fraccionada 2 h cada día en un total de 4 h (2 días) y 6 h (3 días).

En la siguiente tabla se muestra un resumen de las condiciones utilizadas para cada uno de los catalizadores sintetizados en este trabajo:

Tabla 2. Resumen de los catalizadores utilizados en el proyecto

Ref.	Síntesis g-C ₃ N ₄			Exfoliación térmica		
	Precursor	Condiciones	Sistema	Horas/día	Días	Condiciones
a-BMA	Melamina	520 °C 2 h (5 °C min ⁻¹)	Abierto	-	-	500 °C_h (5 °C min ⁻¹)
a(2/1)-EMA				-	-	
b-BMC		540 °C 2 h (5 °C min ⁻¹) +	Cerrado	2	1	
b(2/1)-EMA				2	1	
b(4/1)-EMA				4	1	
b(2/2)-EMA				2	2	
b(2/3)-EMA				2	3	
b(2/1)-EMC*				2	1	
c-BUC	Urea	450 °C 2 h (2 °C min ⁻¹)	Cerrado	-	-	450 °C_h (5 °C min ⁻¹)
c(2/1)-EUA				2	1	
c(4/1)-EUA		500 °C 2 h (2 °C min ⁻¹) +		4	1	
c(2/2)-EUA				2	2	

*Exfoliación realizada con el crisol tapado

La nomenclatura utilizada corresponde a la siguiente terminología:

b(4/1) – EMA(ejemplo)

Donde:

- b: Bulk sintetizado con sistema abierto o cerrado (a: abierto_melamina, b: cerrado_melamina y c: cerrado_urea).
- (4/1): Horas por día/días de exfoliación (2/1, 2/2, 2/3 y 4/1).
- E: Diferencia entre si se trata del bulk solamente (B) o de la exfoliación (E).
- M: Precursor utilizado (Melamina: M y Urea: U).
- A: Sistema abierto (A) o cerrado (C) durante la exfoliación.

4.5. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS

4.5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X permite identificar las fases cristalinas presentes en una muestra de polvo sólido y determinar sus propiedades estructurales, como el grupo espacial o el tamaño de los dominios cristalinos. Los análisis que utilizan esta técnica se llevaron a cabo en un difractómetro de polvo Philips PW3040 / 00 X-PERT MPD / MRD, utilizando radiación monocromática $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$). El rango de ángulos de exploración seleccionados fue de 5 a 90° y el paso óptico de $0,01^\circ$.

4.5.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN ULTRAVIOLETA - VISIBLE

La espectroscopía de reflectancia difusa en ultravioleta - visible implica la interacción de la radiación electromagnética en este intervalo de longitudes de onda con el material, lo que provoca transiciones del estado electrónico fundamental de las moléculas a los estados excitados. Por esta razón, esta técnica permite obtener datos tales como las longitudes de onda en las que el material presenta actividad y la energía de banda prohibida calculada a partir de la función Kubelka - Munk. En este trabajo, se ha utilizado un espectrofotómetro UV - VIS - NIR VarianCary 500. Este equipo es capaz de medir en un rango intervalo de longitud de onda desde UV-C (200 nm) a infrarrojo cercano (2500 nm). Para las mediciones de reflectancia difusa, se ha seleccionado el intervalo de 200 a 800 nm , con una velocidad de exploración espectral de 100 nm / min .

4.5.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN - DESORCIÓN DE NITRÓGENO A 77 K

Esta técnica se basa en la cuantificación del gas adsorbido (N_2) en el sólido a diferentes presiones relativas (calculadas como la relación entre la presión absoluta y la presión de saturación) a una temperatura constante (77 K). A partir de las curvas de adsorción - desorción obtenidas, se puede conocer cualitativamente la naturaleza de la superficie del sólido, de acuerdo con la clasificación realizada por el IUPAC según la forma de la isoterma. En el presente trabajo, la superficie específica de los materiales se ha estimado mediante el método BET (Brunauer - Emmett - Teller), descrito por Brunauer et al. en 1938. La ecuación BET se ha aplicado en el rango de presión parcial $P / P_0 = 0,05 - 0,3$. El tamaño de poro

promedio se ha calculado en algunos materiales (mesoporosos) utilizando el método BJH (Barrett – Joyner - Halenda). El equipo utilizado para obtener las isothermas de adsorción / desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados es un Quantachrome NOVA 4000. La desgasificación previa de los materiales se llevó a cabo a una temperatura de 200 °C durante 8 horas, utilizando nitrógeno líquido como adsorbato para todos los materiales caracterizados.

4.5.4. ANÁLISIS ELEMENTAL

La técnica de análisis elemental permite determinar de forma cuantitativa el contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, sean las muestras líquidas, sólidas, orgánicas o inorgánicas [21].

El equipo utilizado en este proyecto ha sido Elementar modelo Vario EL III, donde el límite de detección del equipo es de 0,1%, expresándose los datos obtenidos inferiores a este valor como (<LD).

4.5.5. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN EN INFRARROJO

La espectroscopía molecular está basada en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. En el caso del espectro infrarrojo (IR) las interacciones se dan según los cambios entre los estados de energía vibracional [27]. Mediante esta técnica se determinan las características superficiales.

En el proyecto se realizó mediante un espectroscopio Frontier IR (Perkin Elmer), con un intervalo de media de 400 - 4000 cm^{-1} , 64 barridos y muestras preparadas en pastilla de KBr en proporción 1:200.

4.5.6. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN CON DETECTOR UV (HPLC - UV)

Para la obtención del grado de eliminación del bencilparabeno en disolución acuosa, así como de la aparición de intermedios de reacción, se utilizó un HPLC - UV1260 Infinity II (Agilent Technologies), compuesto por:

- Columna Poroshell 120 EC - C18
- Detector y lámpara DAD (G7117C)

A partir del programa “LC OpenLab” se obtuvieron las distintas áreas tanto del bencilparabeno como de los intermedios e impurezas durante la reacción. El método utilizado fue el siguiente:

- Inyección de 10 μL de muestra.
- Flujo de fase móvil de $0,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Tiempo de duración: 18 min.
- Proporción metanol - agua en isocrático: 55:45.
- Temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Presión máxima: 400 mbar.
- Longitud de onda: 257 nm.

5. RESULTADOS

5.1. EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados, es necesario realizar el estudio de degradación por fotólisis (sin presencia de catalizador) de bencilparabeno y, de esta forma, determinar la contribución de la propia degradación por la radiación ultravioleta que incide sobre el contaminante. Como se muestra en la Figura 4, no se observó degradación fotocatalítica del contaminante a lo largo del tiempo de reacción. Por otro lado, otro de los blancos necesarios para determinar la actividad fotocatalítica pura de los nuevos materiales fue la determinación de la disminución de concentración de bencilparabeno por adsorción. En este caso, sí se observó cierta eliminación por adsorción, similar en todos los $\text{g-C}_3\text{N}_4$, en torno al 15 - 20%. De esta forma, se descarta una contribución importante de ambos procesos, fotólisis y adsorción, en el proceso global de fotocatalisis heterogénea a partir de estos materiales.

Por otro lado, para establecer la mejora que supone la utilización de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ frente a los catalizadores tradicionales en la fotocatalisis heterogénea empleando radiación visible, se evaluó la degradación del bencilparabeno utilizando el catalizador comercial Aeroxide® TiO_2 P25. En la Figura 4 se muestran los resultados:

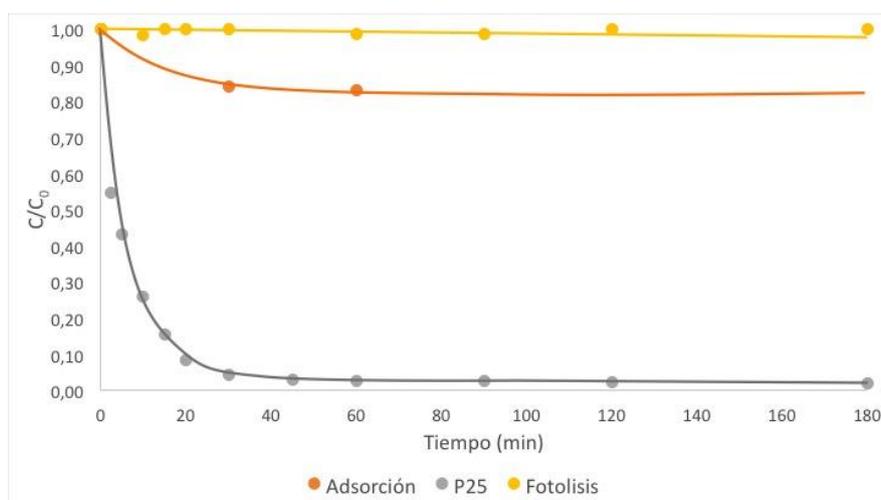


Figura 4. Perfiles de concentración de bencilparabeno con el tiempo de irradiación obtenidos a partir de la experimentación preliminar (fotólisis, adsorción y reacción fotocatalítica con Aeroxide® TiO₂ P25)

Se observa que se produce la degradación del bencilparabeno, llegando a concentraciones cercanas a 0 ppm a partir del minuto 60. Se ajustó la cinética a orden 1 (cálculos realizados según el Anexo II), obteniendo una constante cinética $k_{P25} = 0,1201 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,991$).

5.2. ELIMINACIÓN DE BENCILPARABENO CON g-C₃N₄ SINTETIZADO A PARTIR DE MELAMINA COMO PRECURSOR

5.2.1. INFLUENCIA DEL SISTEMA CERRADO/ABIERTO EN LA SÍNTESIS DEL BULK g-C₃N₄

Para evaluar la influencia en el proceso de síntesis que tiene la acción de cerrar el sistema o no en la obtención del bulk de g-C₃N₄ (b-BMC y a-BMA), se determinó la degradación de bencilparabeno utilizando ambos fotocatalizadores (Figura 5).

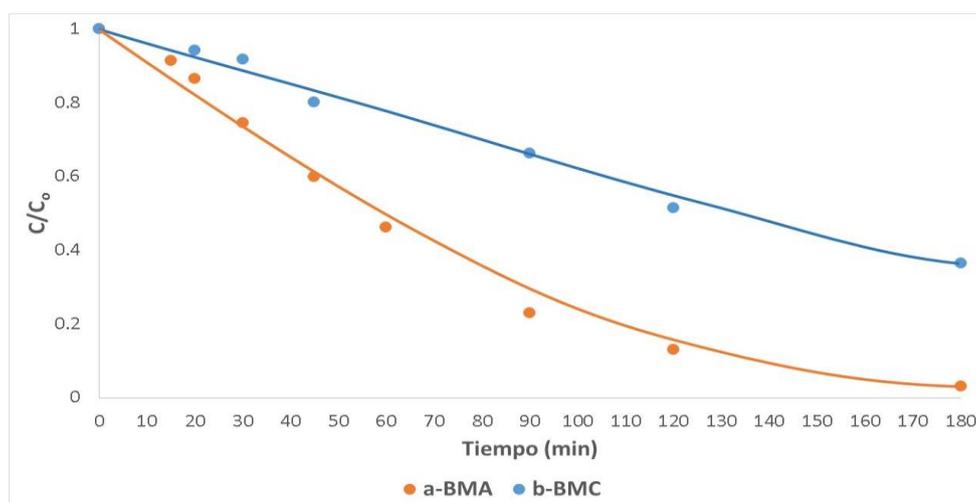


Figura 5. Perfiles de concentración de bencilparabeno con el tiempo de irradiación obtenidos con g-C₃N₄ b-BMC (sistema cerrado) y g-C₃N₄ a-BMA (sistema abierto)

Como se puede observar, con el fotocatalizador a-BMA se consigue la degradación de bencilparabeno ($k_{a-BMA} = 0,0079 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,994$) en un tiempo inferior al requerido con b-BMC ($k_{b-BMC} = 0,0057 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,994$). El cálculo de las constantes cinéticas se muestra en el Anexo II. Esta diferencia implica que la cantidad de oxígeno disponible durante la policondensación térmica de la melamina puede afectar a las propiedades fotocatalíticas del material. Por tanto, un ambiente con carencia de oxígeno en el proceso de síntesis, a priori, puede afectar negativamente a la actividad fotocatalítica.

CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

- **DIFRACCIÓN DE RAYOS X:**

En la Figura 6, se muestran los difractogramas de rayos X de ambos catalizadores (a-BMA y b-BMC). Como puede observarse, para ambos materiales aparece un pico muy intenso correspondiente a $2\theta = 13^\circ$, el cual se identifica como plano (100) y otro a $2\theta = 27^\circ$, que se identifica como plano (002), siendo este último el más representativo dentro de los nitruros de carbono. El pico correspondiente a $2\theta = 13^\circ$ se refiere a la distancia entre planos reticulares del catalizador, y el pico correspondiente a $2\theta = 27^\circ$, se refiere tanto al grado de apilamiento de los planos, así como a la distancia entre los huecos de los mismos [27].

En el caso del fotocatalizador sintetizado en sistema cerrado (b-BMC), la intensidad de ambos picos es mayor. Esto se traduce en un peor empaquetamiento de las capas durante la síntesis del catalizador, lo que justifica, según lo mencionado anteriormente, el resultado obtenido al realizar la reacción fotocatalítica de degradación del bencilparabeno.

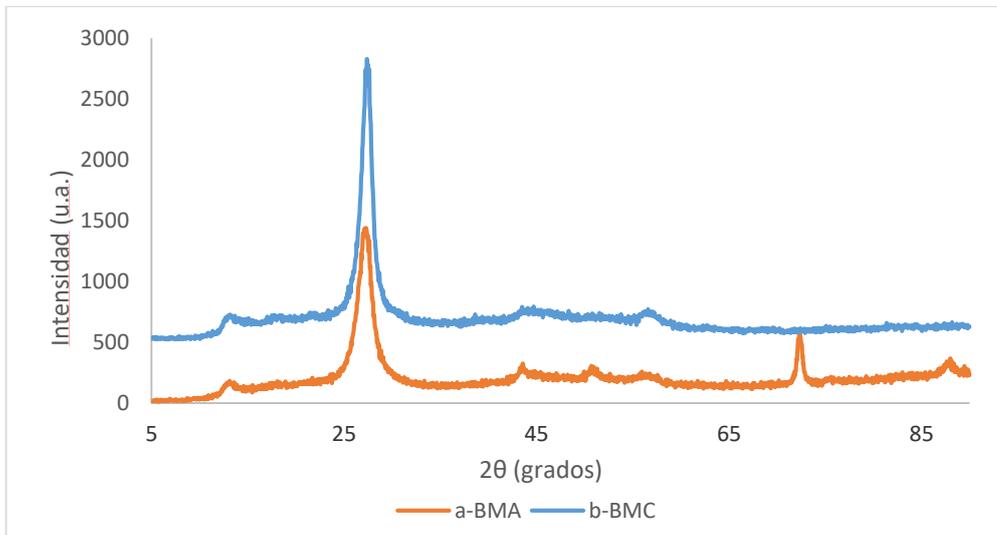


Figura 6. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores a-BMA y b-BMC

- ISOTERMAS DE ADSORCIÓN - DESORCIÓN DE N₂:

Las isotermas de adsorción - desorción de N₂ de ambos materiales presentaron una forma muy similar (Anexo III, Figura S3), pertenecientes al tipo II, propio de materiales macroporosos o no porosos [28].

A partir de estas isotermas, se puede conocer el valor del área superficial BET, siendo de 8,76 m²·g⁻¹ para el fotocatalizador a-BMA y de 5,68 m²·g⁻¹ para el fotocatalizador b-BMC.

De forma general, cuanto mayor sea el área superficial, habrá mayor disponibilidad de los centros activos, lo que conlleva a una mayor capacidad en la absorción lumínica. Al no ser la diferencia de las áreas superficiales de los fotocatalizadores lo suficientemente notable, este resultado no puede utilizarse para justificar la degradación obtenida en los experimentos realizados en la cámara solar.

- ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN UV - VIS:

Otro aspecto importante a la hora de caracterizar los fotocatalizadores es comprobar cuál es la fracción del espectro de radiación que absorbe y en qué cantidad lo hace. Como se puede observar en los espectros resultantes de espectroscopía de reflectancia difusa en UV - VIS (Anexo IV, Figura S6) no existe una diferencia determinante entre los dos catalizadores analizados. En ambos casos, los dos fotocatalizadores comienzan a absorber radiación a partir de una longitud de onda de 220 y que se extiende hasta 450 nm, por lo que su actividad se

dará en la región del UV. Por esta razón, ambos fotocatalizadores presentan una buena actividad catalítica al utilizar radiación perteneciente al UV durante la degradación en el Solar Box.

A partir de los datos proporcionados por los espectros y, utilizando el desarrollo mostrado en el Anexo 8.5., se puede calcular el valor de la energía de banda prohibida, siendo de 2,68 eV para el a-BMA y de 2,69 eV para el b-BMC.

Atendiendo a los resultados esta variable no justifica las diferencias observadas en la velocidad de degradación de bencilparabeno.

- **ANÁLISIS ELEMENTAL:**

En relación a los resultados obtenidos a partir de la técnica de análisis elemental, se observa una relación C/N del 55,36% para el fotocatalizador a-BMA, y del 55,26% para el fotocatalizador b-BMC. Ambos fotocatalizadores se corresponden a una estructura similar al melon $C_6N_9H_3$, cuya composición es 50% de nitrógeno y 33,33% de carbono [29].

- **ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN EN INFRARROJO:**

En cuanto a los resultados obtenidos mediante espectroscopía de absorción en infrarrojo (Anexo V, Figura S8), se pudo observar que los espectros presentan las mismas bandas de absorción. La banda correspondiente a 810 cm^{-1} se adscribe al anillo de la heptacina. Las bandas correspondientes a las zonas entre 900 y 1700 cm^{-1} son debidas a derivados de s-triazina. El pico correspondiente a 2150 cm^{-1} se corresponde con los grupos terminales ciano. En cuanto a la zona entre 3000 y 3600 cm^{-1} , las bandas se refieren al alargamiento de los enlaces N-H, sugiriendo una hidrogenación parcial de algunos átomos de nitrógenos de las nanocapas [30].

5.2.2. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO DE EXFOLIACIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES g-C₃N₄ a-BMA Y b-BMC

Seguidamente, se realizó un estudio de la influencia de una etapa de post-tratamiento térmico para exfoliar el material, de forma que, la energía aplicada provoque el desempaquetamiento del bulk, originando capas de menor tamaño, favoreciendo las propiedades fotocatalíticas del material [25]. Para el estudio se seleccionaron ambos bulks

mostrados en el apartado anterior y se les sometió al mismo tratamiento de exfoliación, dando lugar a los catalizadores b(2/1)-EMA y a(2/1)-EMA.

En la Figura 7 se muestra el resultado correspondiente a la degradación del contaminante objetivo.

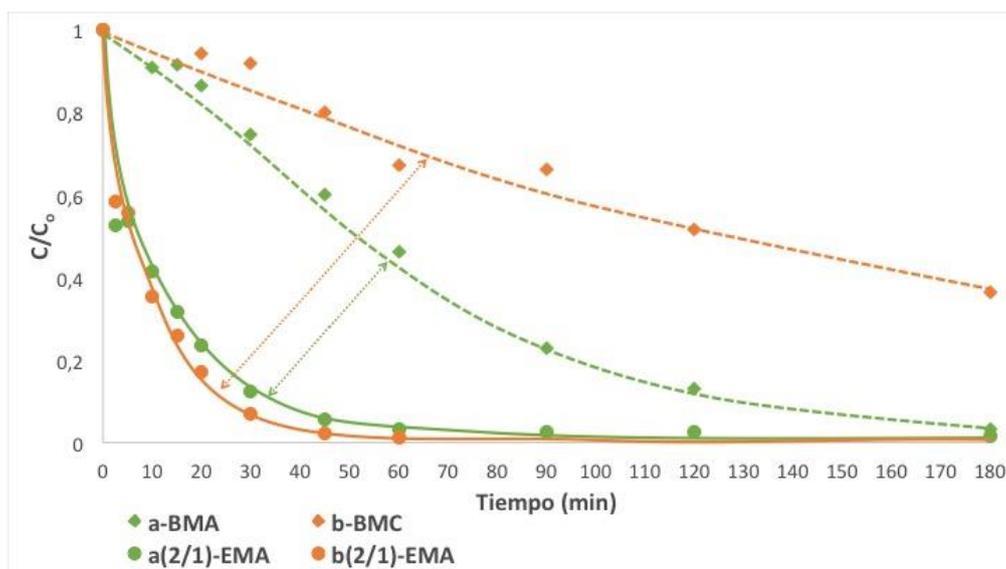


Figura 7. Influencia del tratamiento térmico de exfoliación sobre la actividad fotocatalítica de g-C₃N₄ b-BMC (sistema cerrado) y g-C₃N₄ a-BMA (sistema abierto)

Se observa que existe una ligera variación en la cinética de la reacción de degradación, siendo la velocidad de degradación mayor para el caso del fotocatalizador b(2/1)-EMA, con una constante cinética $k_{b(2/1)\text{-EMA}} = 0,0736 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,991$) que para el fotocatalizador el a(2/1)-EMA, cuya constante cinética es $k_{a(2/1)\text{-EMA}} = 0,0493 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,998$).

A la vista de estos resultados, se puede decir que, al realizar la exfoliación de ambos bulks en sistema abierto, los rendimientos en la degradación del bencilparabeno se igualan, por lo que para obtener mayores cantidades de fotocatalizador exfoliado con el mismo rendimiento catalítico, lo más adecuado sería sintetizar el bulk en sistema cerrado y realizar la exfoliación en sistema abierto.

CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

- **DIFRACCIÓN DE RAYOS X:**

En los difractogramas de rayos X de los materiales exfoliados se observa la presencia de los picos correspondientes a $2\theta = 27^\circ$ y $2\theta = 13^\circ$ en el fotocatalizador b(2/1)-EMA, desapareciendo el pico $2\theta = 13^\circ$ en difractograma del fotocatalizador a(2/1)-EMA (Figura 8).

Además, aparecen con mayor intensidad y desplazados hacia la izquierda una serie de picos a partir de $2\theta = 40^\circ$ (respecto a los bulk de partida).

Cuanto menor sea la intensidad de los picos correspondientes a $2\theta = 27^\circ$ y $2\theta = 13^\circ$, mayor será el grado de exfoliación del catalizador. Esto es debido a que al exfoliar se disminuye el tamaño de los planos y de los planos reticulares, lo que hace que la intensidad del plano (100) disminuya, y, además, la distancia entre ambos planos disminuya, ya que la estructura en el bulk inicialmente es más ondulada y una vez sometido a tratamiento térmico, esta pasa a ser más plana, por lo que la intensidad del plano (002) disminuye también. Todo esto da lugar a mayores superficies de los centros activos en el catalizador y, por tanto, mejora la reacción de degradación [15]. Por esta razón, en comparación con los difractogramas de los materiales no sometidos a tratamiento térmico, se justifica la disminución o desaparición del pico $2\theta = 13^\circ$ y la disminución del pico $2\theta = 27^\circ$.

La similitud que presentan ambos difractogramas está acorde con la escasa diferencia mostrada en la degradación fotocatalítica de bencilparabeno.

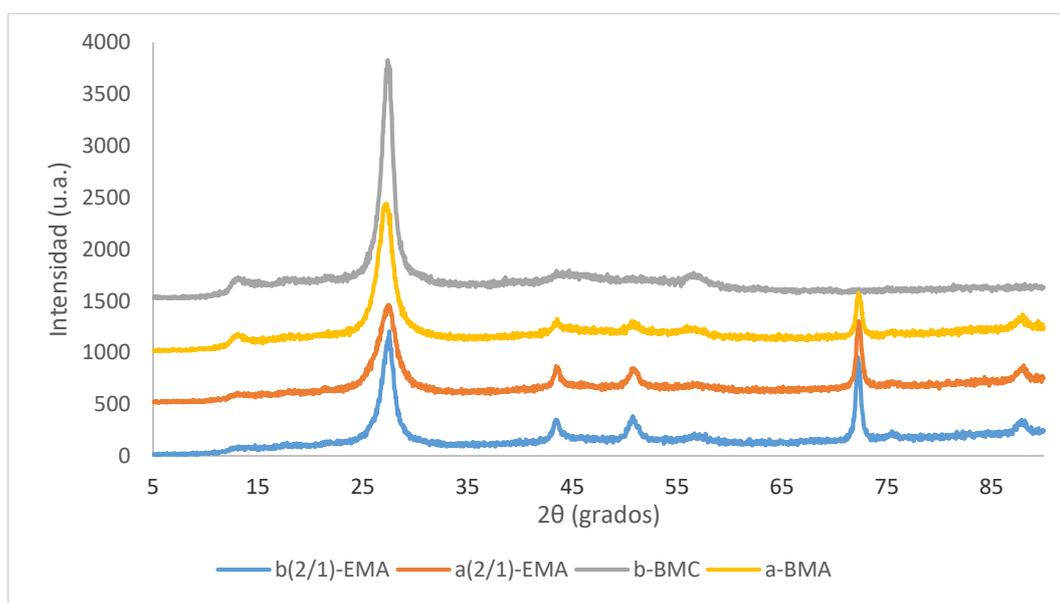


Figura 8. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores a(2/1)-EMA y b(2/1)-EMA comparados con sus respectivos bulks de partida

- ISOTERMAS DE ADSORCIÓN - DESORCIÓN DE N₂:

Las isotermas de adsorción - desorción de N₂ obtenidas en los g-C₃N₄ exfoliados están recogidas en el ANEXO III (Figura S3). En este caso, se obtienen isotermas correspondientes al tipo IV [28], perteneciente a materiales mesoporosos. Por tanto, en comparación con las

isotermas de los bulk de melamina estudiados anteriormente, se observa una mayor porosidad, lo que influye en la mayor actividad catalítica de los materiales exfoliados.

En cuanto al área superficial BET, se han obtenido los valores de $86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el a(2/1)-EMA y de $145 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el b(2/1)-EMA. Esta diferencia puede estar relacionada con el rendimiento final en el proceso fotocatalítico, observándose un ligero incremento de la velocidad de degradación para b(2/1)-EMA cuyo valor de área es superior.

- ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN UV - VIS:

En cuanto a los espectros de UV - VIS (Anexo IV, Figura S6), no hay una diferencia notable entre ambos catalizadores, pero sí que aparece si se compara con los espectros obtenidos de los bulk de partida correspondientes. Como se puede observar, existe un ligero desplazamiento del espectro hacia valores inferiores de longitud de onda con respecto a los bulks de partida. Esto se traduce en un aumento valor de energía de banda prohibida de 2,68 - 2,69 eV (a-BMA y b-BMC) a 2,76 eV tanto para a(2/1)-EMA como para b(2/1)-EMA.

Desde el punto de vista de aprovechamiento de la luz solar, la exfoliación realizada indica que se produce un empeoramiento ya que la cantidad de radiación absorbida es menor y la energía necesaria para superar la banda prohibida y generar los pares e^-/h^+ se ha incrementado. Aun así, los resultados de degradación fotocatalítica indican lo contrario, es cierto que se produce un empeoramiento de esta variable, pero puede que no sea la variable más importante en el rendimiento fotocatalítico, como pueda ser el área superficial o la facilidad de recombinación de esos pares electrón-hueco. Otra posibilidad es que, con el tratamiento térmico se haya producido un desplazamiento de la banda de valencia a valores superiores a 2,27 V, lo que podría derivar a la generación de radicales hidroxilo que presentan mayor poder oxidante que las especies implicadas en la oxidación del bencilparabeno con el bulk [30].

En general, al realizar el tratamiento térmico, aumenta el confinamiento cuántico, lo que implica un aumento en la diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia, por lo que el valor de la energía prohibida aumentará. Además, se mejora la conducción de los electrones, ya que a medida que disminuyen las capas del fotocatalizador al exfoliar, se generan largas cadenas de unidades de melon polimérico unidas por enlaces de hidrógeno, los cuales actúan como canales de transporte de carga. Esto hace que se incremente la probabilidad de que se produzcan reacciones de fotocátalisis, ya que cuantas menos nanocapas hay, más rápido alcanzan los electrones los bordes de las nanocapas [27].

- **ANÁLISIS ELEMENTAL:**

En relación a los resultados obtenidos a partir de la técnica de análisis elemental, se observa una relación C/N del 56,06% para el fotocatalizador a(2/1)-EMA, y del 56,69% para el fotocatalizador b(2/1)-EMA. Como en el caso anterior, la relación C/N se corresponde a la estructura del melon. Comparando estos resultados con los obtenidos en los bulks de partida, se puede decir que, a priori, a medida que disminuye la cantidad de carbono y nitrógeno, el rendimiento de la reacción aumenta.

- **ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN EN INFRARROJO:**

En cuanto a los resultados obtenidos mediante espectroscopía de absorción en infrarrojo (Anexo V, Figura S8), se pudo observar las mismas bandas características que en el caso de los bulks de partida.

5.2.3. EFECTO DE LA PRESENCIA DE OXÍGENO DURANTE EL TRATAMIENTO DE EXFOLIACIÓN.

En este punto se comparan los resultados obtenidos utilizando los siguientes fotocatalizadores: b(2/1)-EMA y b(2/1)-EMC. El objetivo de esta comparativa es determinar la importancia de la cantidad de oxígeno disponible en el tratamiento de exfoliación térmica. En la Figura 9 se puede observar cómo el fotocatalizador b(2/1)-EMA tiene una mayor actividad catalítica.

A nivel de cinética de la reacción de degradación, existe una gran variación, siendo la velocidad del fotocatalizador exfoliado en sistema abierto b(2/1)-EMA muy superior, con una constante cinética $k_{b(2/1)-EMA} = 0,0736 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,991$), mientras que para el fotocatalizador el b(2/1)-EMC, la constante cinética es $k_{b(2/1)-EMC} = 0,0118 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,994$).

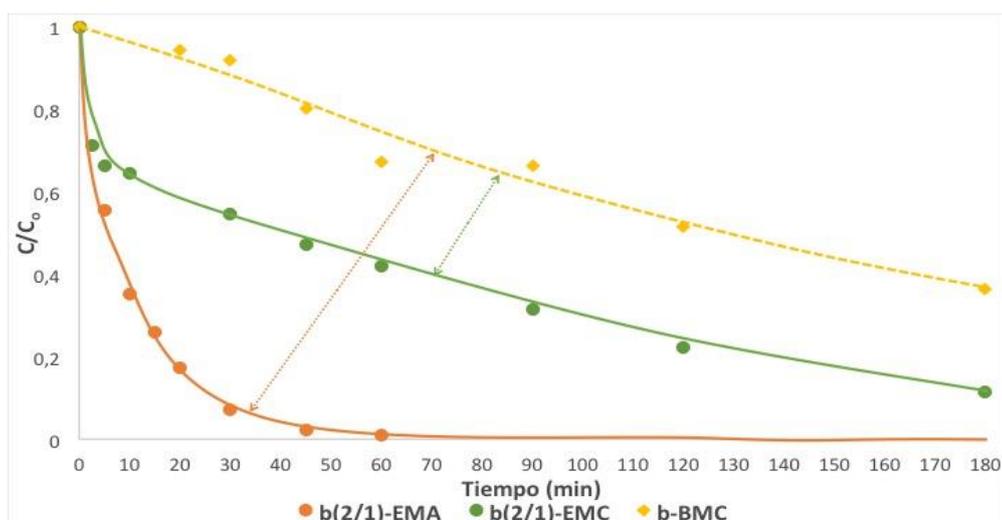


Figura 9. Perfiles de concentración de bencilparabeno con el tiempo de irradiación obtenidos con materiales exfoliados durante 2 h en sistema abierto y cerrado a partir del bulk g-C₃N₄ b-BMC

Al realizar este experimento, se esperaba el resultado contrario, teniendo en cuenta que al realizar la exfoliación en un sistema abierto la combinación de temperatura y presencia de oxígeno desembocarían en una mayor pérdida de muestra. En cambio, al realizar la exfoliación en sistema cerrado, se lograría la mejora en actividad catalítica esperada solo con la temperatura a la que se encuentra, recogiendo una mayor cantidad de muestra.

Considerando los resultados obtenidos, podemos decir que, a priori, la presencia de oxígeno durante la exfoliación tiene un papel beneficioso en la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos.

CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

- **DIFRACCIÓN DE RAYOS X:**

En la Figura 10, se observa el mismo comportamiento comentado en el punto anterior (la exfoliación del material provoca una disminución de los picos característicos a $2\theta = 13^\circ$ y $2\theta = 27^\circ$ y un ligero desplazamiento en este último). Con respecto a las diferencias en el difractograma observadas entre ambos, para el pico a $2\theta = 27^\circ$, el fotocatalizador sintetizado en sistema cerrado b(2/1)-EMC, la intensidad es mayor. Esto se traduce en un menor apilamiento de las capas del catalizador, lo que justifica el resultado obtenido al realizar la reacción fotocatalítica de degradación del bencilparabeno.

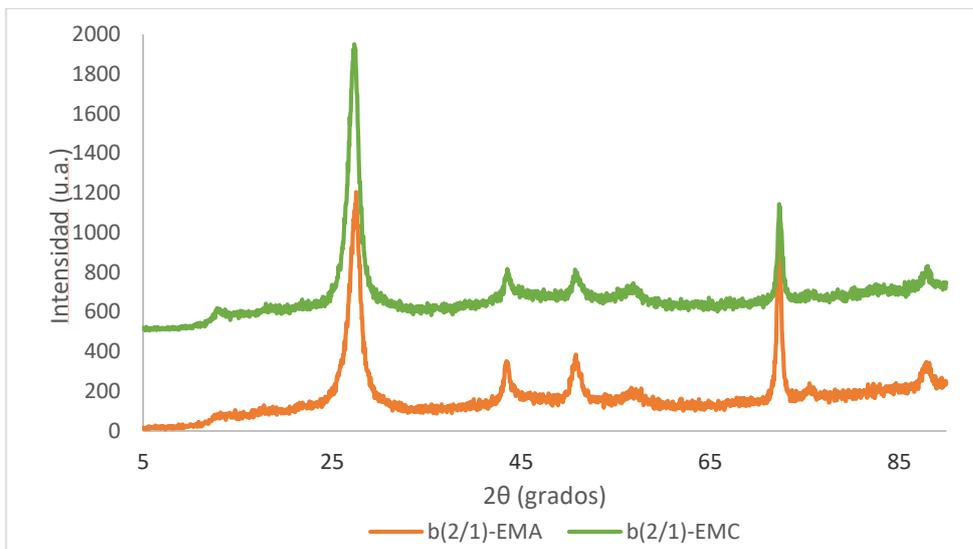


Figura 10. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores b(2/1)-EMA y b(2/1)-EMC

- ISOTERMAS DE ADSORCIÓN - DESORCIÓN DE N₂:

Una vez obtenidos los resultados procedentes de la técnica de adsorción – desorción de N₂, se observa como la isoterma del fotocatalizador b(2/1)-EMC corresponde a una isoterma de tipo I (material microporoso), y el fotocatalizador b(2/1)-EMA (Anexo III, Figura S3) corresponde a una isoterma de tipo IV (material mesoporoso). A priori, se esperaría que el fotocatalizador exfoliado en sistema cerrado b(2/1)-EMC tuviese una mayor actividad.

A partir de estas isotermas, se obtiene el valor del área superficial BET, que en el caso del fotocatalizador b(2/1)-EMA es de 145 m²·g⁻¹ y para el fotocatalizador b(2/1)-EMC es de 243 m²·g⁻¹. En este caso, el valor del área superficial de b(2/1)-EMC es mayor que el mostrado por el b(2/1)-EMA, lo que no justifica que durante la reacción el fotocatalizador b(2/1)-EMA tenga una mayor actividad catalítica. Puede ocurrir que la importancia del área superficial en la actividad fotocatalítica final no sea tan determinante, por lo que un incremento en este valor no tiene por qué significar una mejora en la misma.

- ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN UV - VIS:

Los resultados obtenidos a partir de la técnica de espectrofotometría de reflectancia difusa en UV - VIS son muy similares, tanto en la forma de los espectros (Anexo IV, Figura S6), como en el valor de la energía de banda prohibida, siendo de 2,72 eV para b(2/1)-EMA y

de 2,71 eV para b(2/1)-EMC. Por lo tanto, el efecto de la radiación absorbida por el fotocatalizador no es relevante para explicar la diferencia que ocurre durante la degradación del bencilparabeno.

A la vista de estas observaciones, llevar a cabo la degradación mediante exfoliaciones en sistema abierto parece ser la opción más correcta. La diferencia en los resultados obtenidos puede ser debida a que, al realizar la exfoliación en sistema cerrado (agujereando la superficie para que haya intercambio gaseoso), no llega a entrar oxígeno suficiente en la muestra, o se reparte de forma poco equitativa y no se exfolia toda la melamina por igual.

- **ANÁLISIS ELEMENTAL:**

En relación a los resultados obtenidos a partir de la técnica de análisis elemental, se observa una relación C/N muy similar entre ambos fotocatalizadores, siendo del 56,69% para el fotocatalizador b(2/1)-EMA, y del 56,59% para el fotocatalizador b(2/1)-EMC. Como en el caso anterior, la relación C/N se corresponde a la estructura del melon.

- **ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN EN INFRARROJO:**

En cuanto a los resultados obtenidos mediante espectroscopía de absorción en infrarrojo (Anexo V, Figura S8), se pudo observar las mismas bandas características que en el caso de los bulks de partida.

5.2.4. EFECTO DEL TIEMPO DE EXFOLIACIÓN TÉRMICA EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Por último y como consecuencia de estos resultados, se procedió a la exfoliación del bulk b-BMC durante 1 día, 2 horas b(2/1)-EMA, 1 día, 4 horas b(4/1)-EMA, 2 días, 2 horas al días b(2/2)-EMA y 3 días, 2 horas al días b(2/3)-EMA, con el fin de evaluar el efecto que un aumento en el tiempo de exfoliación en sistema abierto pueda tener en la degradación del bencilparabeno.

En la Figura 11 se puede observar cómo el fotocatalizador que mayor actividad catalítica resultó tener a la hora de degradar el bencilparabeno es el b(2/3)-EMA ($k_{b(2/3)\text{-EMA}} = 0,1331 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,998$), dando los otros tres fotocatalizadores resultados muy similares. Comparando las exfoliaciones de 2, 4 y 2+2 horas, se observa como con 2 horas de

exfoliación b(2/1)-EMA ($k_{b(2/1)\text{-EMA}} = 0,0736 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,991$) la degradación es ligeramente mayor, seguida por la exfoliación de 2+2 horas b(2/2)-EMA ($k_{b(2/2)\text{-EMA}} = 0,0575 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,995$) y por último la exfoliación de 4 horas b(4/1)-EMA ($k_{b(4/1)\text{-EMA}} = 0,0496 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,992$).

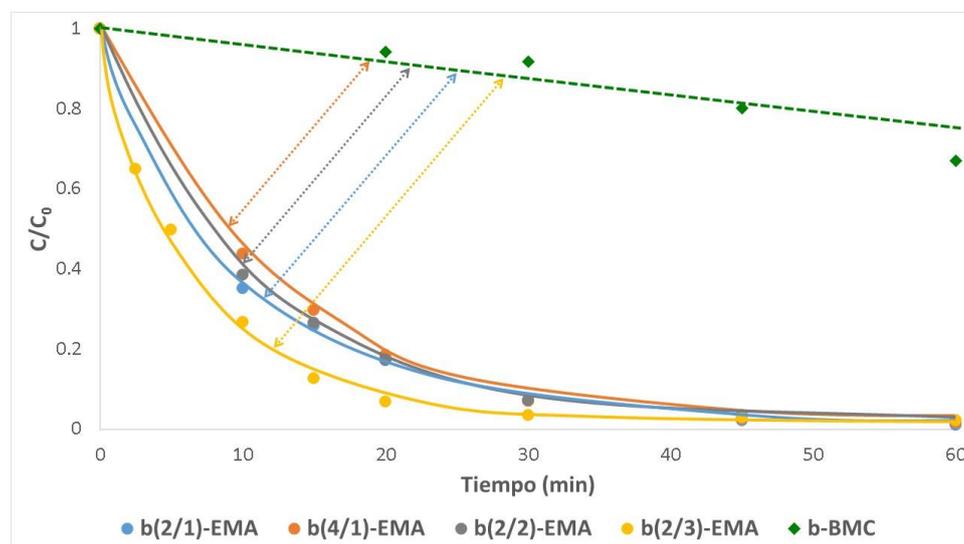


Figura 11. Influencia del tiempo de tratamiento térmico para la exfoliación sobre la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos (sistema abierto) a partir del bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ b-BMC

CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

- **DIFRACCIÓN DE RAYOS X:**

A partir de los resultados obtenidos en los difractogramas de rayos X de las muestras de los fotocatalizadores b(2/1)-EMA, b(4/1)-EMA, b(2/2)-EMA y b(2/3)-EMA (Figura 12), a medida que aumenta el tiempo de exfoliación, el pico correspondiente a $2\theta = 27^\circ$ disminuye su intensidad y se desplaza hacia valores de ángulo mayor en el difractograma, siendo el de menor intensidad el del fotocatalizador b(2/3)-EMA, correspondiente al que mayor actividad catalítica ha demostrado tener durante la degradación en la cámara solar.

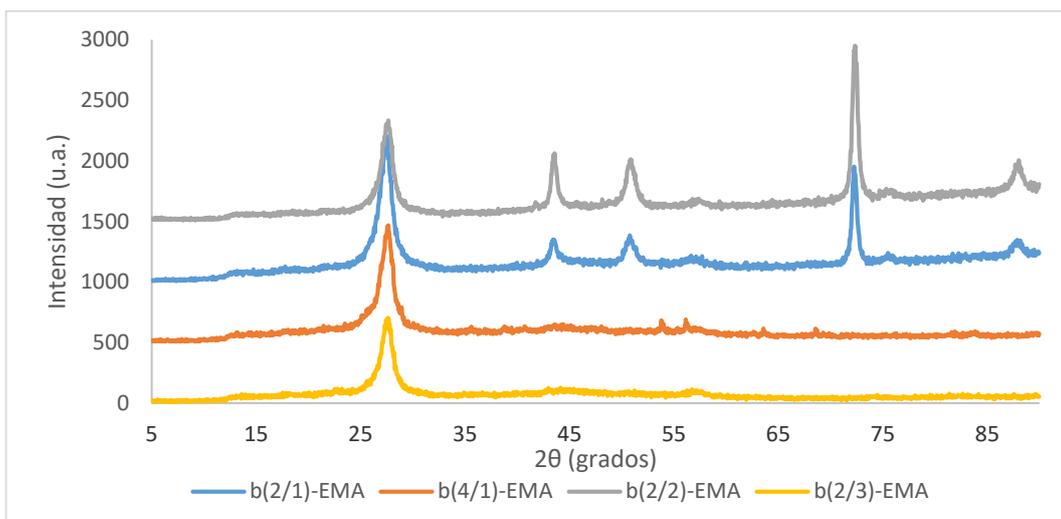


Figura 12. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores b(2/1)-EMA, b(4/1)-EMA, b(2/2)-EMA y b(2/3)-EMA

- ISOTERMAS DE ADSORCIÓN - DESORCIÓN DE N₂:

En cuanto a los resultados procedentes de la técnica de adsorción - desorción de N₂, se observa cómo la isoterma de adsorción del fotocatalizador b(2/1)-EMA corresponde a una isoterma del tipo IV (material mesoporoso), en cambio, las isotermas de los fotocatalizadores b(4/1)-EMA, b(2/2)-EMA y b(2/3)-EMA (Anexo III, Figura S3) corresponden a las de tipo I (materiales microporosos) [30].

A partir de estas isotermas, se obtiene el valor del área superficial BET, que en el caso del fotocatalizador b(2/1)-EMA es de 145 m²·g⁻¹, en el caso del fotocatalizador b(4/1)-EMA es de 274 m²·g⁻¹, en el caso del fotocatalizador b(2/2)-EMA es de 241 m²·g⁻¹ y, en el caso del fotocatalizador b(2/3)-EMA, es de 110 m²·g⁻¹. Por tanto, el valor del área superficial BET disminuye del mismo modo que mejora la degradación del bencilparabeno en la reacción. De nuevo, este parámetro no parece ser relevante en la actividad fotocatalítica de degradación del bencilparabeno.

- ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN UV - VIS:

Los resultados son muy similares tanto en los espectros obtenidos (Anexo IV, Figura S6), como el cálculo de las bandas prohibidas, 2,72 eV para b(2/1)-EMA, 2,77 eV para b(4/1)-EMA, 2,79 eV para b(2/2)-EMA y 2,79 eV para b(2/3)-EMA. Por lo tanto, el efecto de

la radiación absorbida por el fotocatalizador no es relevante para explicar la diferencia que ocurre durante la degradación del bencilparabeno.

- ANÁLISIS ELEMENTAL:

En relación a los resultados obtenidos a partir de la técnica de análisis elemental, se observa una relación C/N muy similar entre los cuatro fotocatalizadores, siendo del 56,69% para el fotocatalizador b(2/1)-EMA, 56,39% para el fotocatalizador b(4/1)-EMA, 56,39% para el fotocatalizador b(2/2)-EMA y 55,85% para el fotocatalizador b(4/1)-EMA. Como en el resto de casos, la relación C/N se corresponde a la estructura del melon. Se observa, que a medida que disminuye la cantidad de carbono y nitrógeno, el rendimiento de la reacción aumenta, sobre todo cuando el contenido en nitrógeno es significativamente mayor que el contenido en carbono y, dado que apenas hay diferencia en el resultado de los experimentos realizados, puede considerarse que el contenido en carbono es más influyente que el contenido en nitrógeno. Esto es debido a que el proceso de oxidación durante el tratamiento térmico tiene preferencia por el nitrógeno que por el carbono. La oxidación preferencial de los átomos de nitrógeno puede explicarse por el hecho de que los átomos de nitrógeno de la superficie de las unidades de melon polimérico tienen un 50% de coordinación doble y un 50% de coordinación triple debido a los enlaces de hidrógeno formados, mientras que todos los átomos de carbono tienen triple coordinación [29].

- ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN EN INFRARROJO:

En cuanto a los resultados obtenidos mediante espectroscopía de absorción en infrarrojo (Anexo V, Figura S8), se observan las mismas bandas características que en los bulk y materiales exfoliados a partir de melamina.

Atendiendo a los resultados de degradación y caracterización, el tratamiento más adecuado para una mejora en el rendimiento del bulk de g-C₃N₄, sería la realización de una etapa de postratamiento térmico que implique la exfoliación fraccionada en tres días diferentes con una duración de 2 horas por día.

5.2.5. DETECCIÓN DE INTERMEDIOS DE REACCIÓN

Es importante conocer los intermedios que se generan en los procesos de degradación ya que algunos intermedios pueden presentar mayor toxicidad que el contaminante de partida. También, es interesante establecer el mecanismo de degradación del contaminante, utilizando técnicas más precisas como espectrometría de masas. A pesar de no disponer de esta técnica, si puede evaluarse en cierto grado la presencia de intermedios mediante el HPLC.

Para las reacciones comentadas anteriormente, se realizó un seguimiento de los intermedios generados, aunque no se pudo esclarecer su composición exacta al no coincidir con los compuestos comerciales de los que se disponía de referencia como previsibles intermedios: hidroquinona, resorcinol, ácido benzoico y el catecol. Todos ellos son posibles intermedios de reacción fácilmente generables pero que no fueron detectados mediante la técnica disponible lo largo de la reacción.

La evolución en tiempo de los principales intermedios se muestra en la figura 13. Como se puede observar el intermedio A que aparece a un tiempo de retención de 2,92 min, aumenta de forma significativa en los primeros minutos de reacción y seguidamente disminuye hasta casi su completa desaparición. Y el intermedio B ($t_R = 2,85$ min) crece de forma gradual a lo largo de la reacción hasta valores estables a partir de 120 min. Esto indica que el intermedio A, se genera en primer lugar ya que se forma en los primeros momentos de reacción, además el tiempo de retención es superior por lo que contrasta con la idea de que es una molécula mayor, menos fraccionada por la degradación.

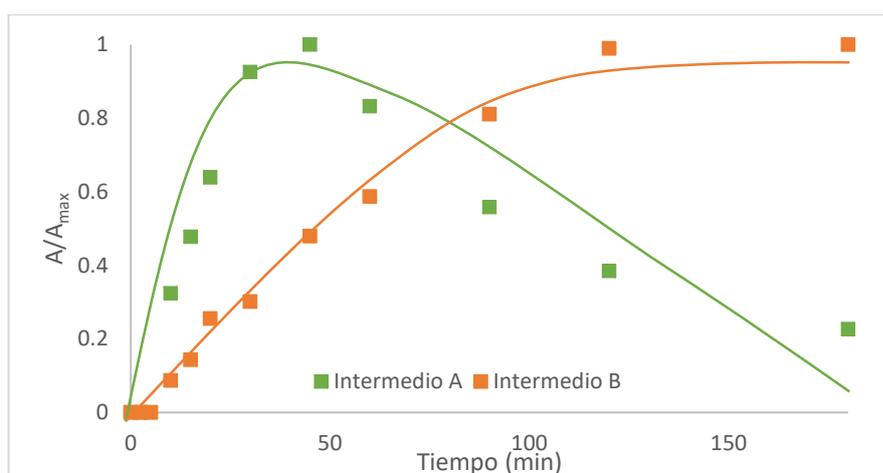


Figura 13. Principales compuestos intermedios detectados en la degradación fotocatalítica de bencilparabeno con g-C₃N₄

Los cromatogramas obtenidos indicaron la presencia de más intermedios, si bien formados en muy pequeña concentración, que no pudieron ser evaluados de forma correcta por el solapamiento en los tiempos de retención.

5.3. ELIMINACIÓN DE BENCILPARABENO CON g-C₃N₄ SINTETIZADO A PARTIR DE UREA COMO PRECURSOR

Con el objeto de comparar con otros precursores para la obtención de nitruros de carbono (g-C₃N₄), se utilizó urea como precursor. Para la síntesis del bulk, se mantuvo el sistema cerrado y en la etapa de exfoliación el sistema permaneció abierto. A partir de los materiales obtenidos en estas condiciones, se llevaron a cabo 4 reacciones utilizando como fotocatalizador el bulk de urea y sus distintos materiales exfoliados: c-BUC, c(2/1)-EUA, c(2/2)-EUA y c(4/1)-EUA.

En la Figura 14 se puede observar cómo el fotocatalizador que mayor actividad mostró a la hora de degradar el bencilparabeno fue c(4/1)-EUA ($k_{c(4/1)\text{-EUA}} = 0,1682 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,997$), seguido por c(2/2)-EUA ($k_{c(2/2)\text{-EUA}} = 0,1501 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,996$) y c(2/1)-EUA ($k_{c(2/1)\text{-EUA}} = 0,1096 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,989$). Como era de esperar, la actividad catalítica del bulk de urea c-BUC es menor que la de los materiales exfoliados, con una constante cinética de $k_{c\text{-BUC}} = 0,0445 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,996$).

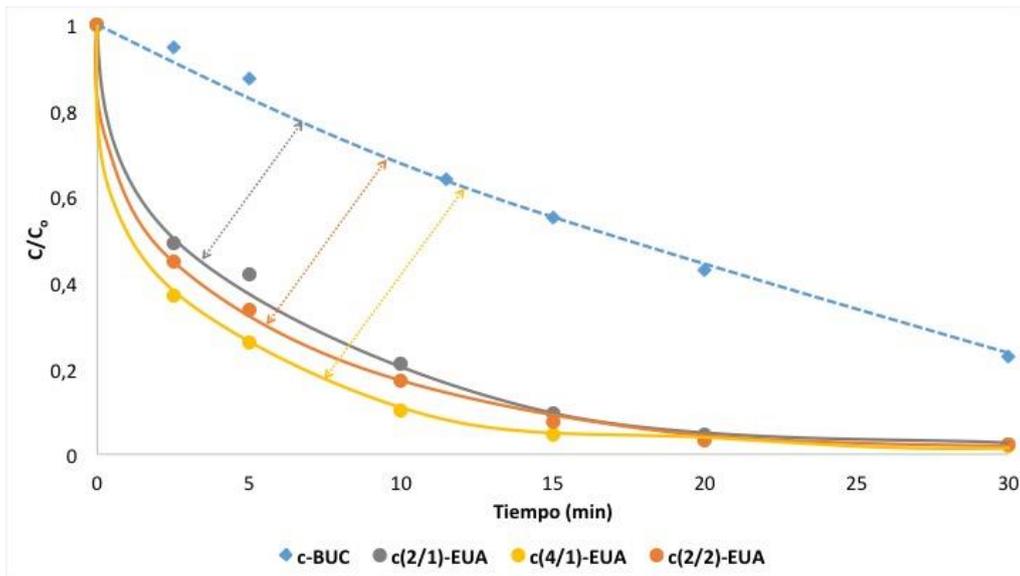


Figura 14. Influencia del tiempo de tratamiento térmico para la exfoliación sobre la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos (sistema abierto) a partir de g-C₃N₄ c-BUC

CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

- **DIFRACCIÓN DE RAYOS X:**

En los difractogramas de rayos X (Figura 15), se observa el mismo pico característico de los g-C₃N₄ correspondiente a $2\theta = 27^\circ$, el cual aparecía también al utilizar melamina como precursor. Al exfoliar el bulk c-BUC la intensidad de dicho pico disminuye y se desplaza hacia la derecha, obteniendo intensidades muy similares en los 3 materiales exfoliados.

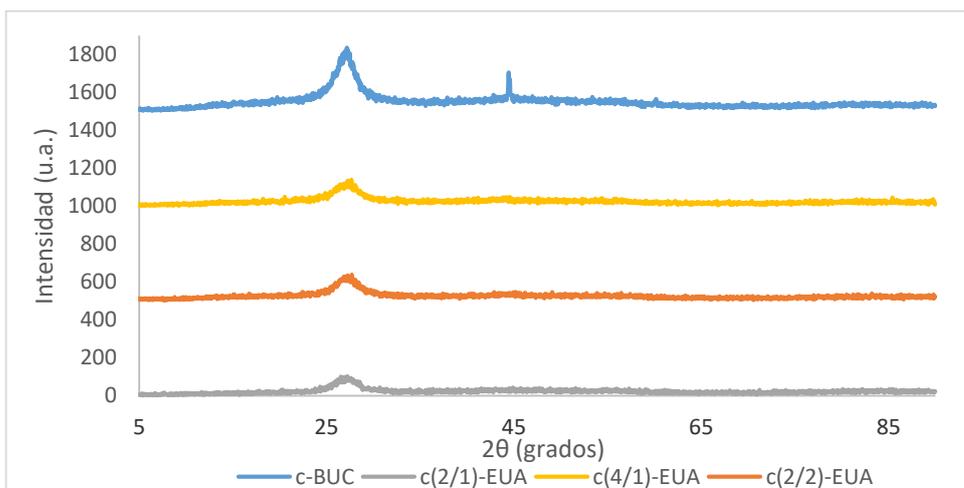


Figura 15. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores c-BUC, c(2/1)-EUA, c(4/1)-EUA y c(2/2)-EUA

- ISOTERMAS DE ADSORCIÓN - DESORCIÓN DE N₂:

Una vez obtenidos los resultados procedentes de la técnica de adsorción - desorción de N₂, se observa que, el bulk de urea c-BUT corresponde a isotermas de tipo II, en cambio, el material exfoliado c(2/1)-EUA corresponde a isotermas del tipo IV (materiales mesoporosos), y por último, los materiales exfoliados c(4/1)-EUA y c(2/2)-EUA, corresponden a isotermas de tipo I (materiales microporosos) (Anexo III, Figura S4) [28].

A partir de estas isotermas, se conoce el valor del área superficial BET, que en el caso del fotocatalizador c-BUC es de 18 m²·g⁻¹, en el caso del fotocatalizador c(2/1)-EUA es de 141 m²·g⁻¹, en el caso del fotocatalizador c(4/1)-EUA es de 366 m²·g⁻¹ y, en el caso del fotocatalizador c(2/2)-EUA, es de 241 m²·g⁻¹. El valor aumenta del mismo modo que aumenta la actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación del bencilparabeno. Este resultado es coherente dado que, a medida que aumenta el área superficial, aumenta el número de centros activos del fotocatalizador a los que el bencilparabeno puede unirse. Por otro lado, se observa que el valor del bulk (c-BUC) es significativamente menor en comparación con los materiales exfoliados.

- ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV - VIS:

Los resultados obtenidos mediante esta técnica son muy similares tanto en los espectros obtenidos (Anexo IV, Figura S7), como en el valor de energía de banda prohibida: 2,84 eV para c-BUC, 2,90 eV para c(2/1)-EUA, 2,86 eV para c(4/1)-EUA y 2,87 eV para

c(2/2)-EUA. Por lo tanto, el efecto de la radiación absorbida por el fotocatalizador no es relevante para explicar la diferencia que ocurre durante la degradación del bencilparabeno.

- ANÁLISIS ELEMENTAL:

En relación a los resultados obtenidos a partir de la técnica de análisis elemental, se observa una relación C/N muy similar entre los materiales exfoliados, siendo del 55,75% para el fotocatalizador c(2/1)-EUA, 55,69% para el fotocatalizador c(4/1)-EUA y 56,00% para el fotocatalizador c(2/2)-EUA. Para el bulk de urea c-BUC, se obtuvo una relación C/N de 54,70%. Como ocurría en el caso de utilizar melamina como precursor, la relación C/N se corresponde a la estructura del melon. Además, se repite el comportamiento en cuanto a la cantidad de nitrógeno y carbono observadas en los materiales sintetizados a partir de melamina como precursor.

- ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN EN INFRARROJO:

En cuanto a los resultados obtenidos mediante espectroscopía de absorción en infrarrojo (Anexo V, Figura S8), se observan las mismas bandas características que en los bulk y materiales exfoliados a partir de melamina.

Atendiendo a los resultados de degradación y caracterización, el tratamiento más adecuado para una mejora en el rendimiento del bulk de g-C₃N₄, sería la realización de una etapa de postratamiento térmico que implique la exfoliación en un día con una duración de 4 horas.

5.3.2. DETECCIÓN DE INTERMEDIOS DE REACCIÓN

Al igual que en el caso anterior, se determinaron los intermedios de reacción utilizando en este caso urea como precursor. Las evoluciones en tiempo de los principales intermedios se muestran en la Figura 16. Como se puede observar, tanto el intermedio B que aparece a un tiempo de retención de 2,85 min, como el intermedio C, que aparece a un tiempo de retención de 1,22 min, aumenta de forma significativa en los primeros tiempos de reacción y seguidamente disminuye de forma gradual hasta valores estables a partir de 20 y 30 min, respectivamente.

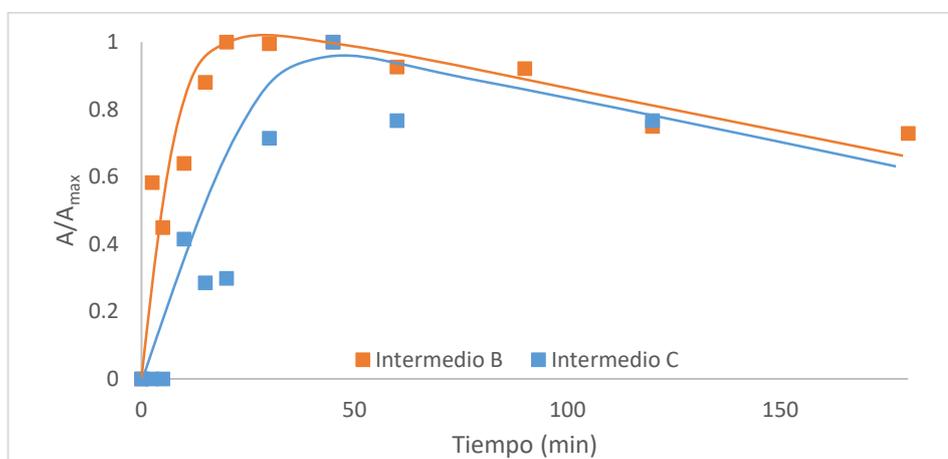


Figura 16. Principales intermedios detectados en la degradación de bencilparabeno mediante g-C₃N₄

5.4. COMPARACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL BENCILPARABENO ENTRE LOS CATALIZADORES DE g-C₃N₄ y TiO₂

Para finalizar, se compararán los mejores resultados obtenidos a partir de los precursores de melamina y urea, y con el fotocatalizador comercial más utilizado, el Aeroxide® TiO₂ P25. En la Figura 17 se observa como el fotocatalizador c(4/1)-EUA es el que tiene una mayor actividad catalítica, seguido por el Aeroxide® TiO₂ P25 y, por último, el fotocatalizador de melamina b(2/3)-EMA, teniendo una actividad catalítica muy similar a la del Aeroxide® TiO₂ P25. Estos resultados se ven reflejados en el resultado de las constantes cinéticas de cada fotocatalizador.

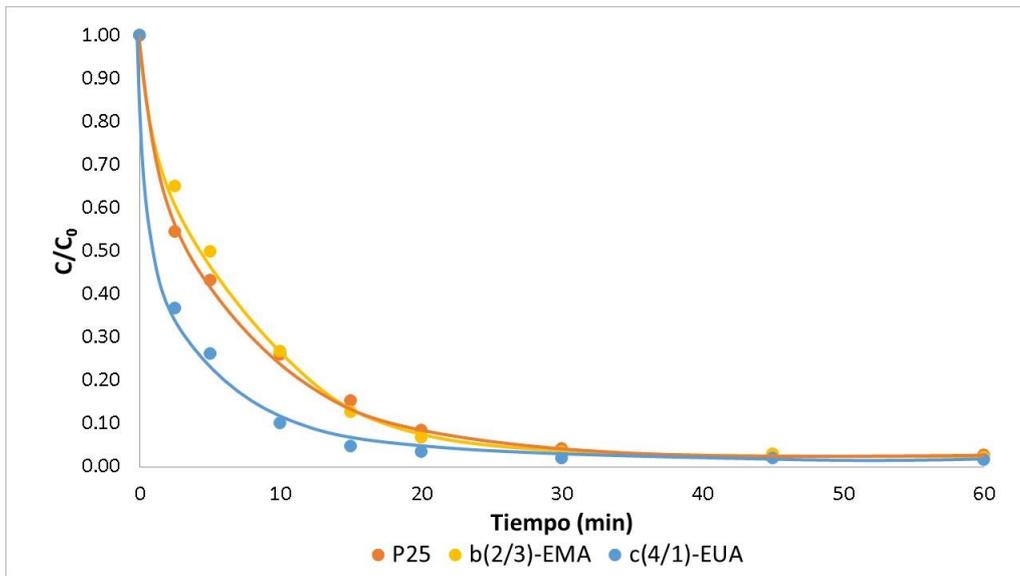


Figura 17. Perfiles de concentración de bencilparabeno con el tiempo de irradiación a partir de los mejores resultados obtenidos de g-C₃N₄ y Aeroxide® TiO₂ P25

Además, atendiendo a los resultados obtenidos en la caracterización de ambos fotocatalizadores, se observa que:

1. La intensidad de pico correspondiente a $2\theta = 27^\circ$ es mucho menor en el caso del fotocatalizador c(4/1)-EUA (Figura 18).
2. En cuanto a las isothermas de adsorción - desorción de cada fotocatalizador, se obtiene un material microporoso (Tipo I) [28] en el caso de c(4/1)-EUA, y también en el caso del fotocatalizador b(2/3)-EMA, con un área superficial BET mayor en el caso de c(4/1)-EUA. Además, parece que el valor de este parámetro tiene mayor relevancia al utilizar urea como precursor.
3. Por último, se obtienen valores ligeramente más elevados de energía de banda prohibida en el caso del fotocatalizador c(4/1)-EUA.

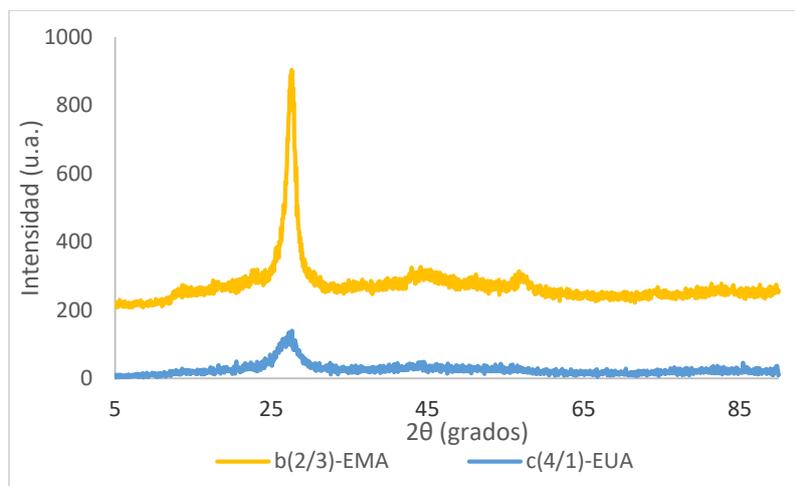


Figura 18. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores b(2/3)-EMA y c(4/1)-EUA

En cuanto a los intermedios de reacción obtenidos, el intermedio A observado en los fotocatalizadores de melamina no aparece en los fotocatalizadores de urea, lo que puede estar asociado a una ruta diferente de degradación o que se degrada tan rápido que no llega a detectarse generando el siguiente intermedio de reacción, el B, por eso llega más rápidamente a su máximo en esta ocasión y comienza a descender. El otro intermedio (Intermedio C) puede indicar una molécula aún menor ya que aparece a tiempos de retención inferiores. Aun así, la técnica no permite precisar con mayor exactitud por lo que sería recomendable hacer un estudio de masas más exhaustivo.

Estas diferencias hacen, según lo explicado a lo largo de los resultados obtenidos, que la actividad catalítica del fotocatalizador c(4/1)-EUA sea de mayor magnitud. A partir de estos resultados, es necesaria la utilización de otras técnicas de detección de los intermedios de reacción con el fin de identificar y cuantificar en qué concentración se dan estos intermedios en la reacción de degradación.

6. CONCLUSIONES

A lo largo del presente proyecto, se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. La elección del precursor (melamina o urea) en la síntesis de g-C₃N₄ es determinante en su actividad fotocatalítica. Los materiales obtenidos a partir de urea mostraron una mayor velocidad de degradación de bencilparabeno en disolución acuosa.
2. La cantidad de oxígeno disponible durante la síntesis de g-C₃N₄ a partir de melamina influye favorablemente en las propiedades fotocatalíticas del material resultante.
3. La exfoliación de los materiales g-C₃N₄ sintetizados a partir de urea o melamina como precursor es esencial para lograr una mejora en su actividad fotocatalítica. En menor medida, el tiempo de exfoliación aumenta ligeramente dicha actividad.
4. En cuanto a la caracterización de los fotocatalizadores, se observó la importancia de la intensidad del pico de difracción que aparece a $2\theta = 27^\circ$, correspondiente a la distancia interplanar en los nitruros de carbono grafíticos. Los resultados obtenidos muestran una correlación entre la disminución de la distancia interplanar y el aumento de la actividad fotocatalítica del material g-C₃N₄ sintetizado.
5. Entre los nitruros grafíticos sintetizados en el presente proyecto, el material preparado a partir de urea como precursor y exfoliado 4 h fue el que presentó la mayor actividad fotocatalítica para la degradación de bencilparabeno, superando la obtenida con dióxido de titanio comercial Aeroxide® TiO₂ P25.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] CONAGUA. *Agua en el mundo, Comisión nacional de agua, capítulo 8.* <<https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/agua-en-el-mundo>>
- [2] Muñoz Peña, M.J. (2015) *Eliminación de contaminantes parabenos en agua mediante procesos físicos, químico y electroquímicos.* Tesis. Extremadura: Universidad de Extremadura.
- [3] GEOINNOVA. *Contaminación hídrica y pérdida de calidad del agua* <https://geoinnova.org/blog-territorio/contaminacion-hidrica-y-perdida-de-calidad-del-agua/?gclid=Cj0KCQiAv8PyBRDMARIsAFo4wK2Ro3GgtgCKZ8lb56mNJKNYIMS6iXrYsKpUISyfWCRSKm99UR7uwJ0aAqwEEALw_wcB>
- [4] Marín Galván, R.; Ripollés Pascual, F.; Santateresa Forcada, E.; Lahora Cano, A.; González Canal, I.; Mantecón Pascual, R.; Rodríguez Amaro, R (2009). “Contaminación convencional, sustancias prioritarias y contaminantes emergentes en saneamientos públicos españoles” en *Artículos Técnicos*, 40 - 54. <http://www.emacsa.es/download/idi/40-54_TA313_AT%20Contaminacion.pdf>
- [5] Gagné, F.; Blaise, C; André, C. (2006) “Ocurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes” en *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Elsevier, Vol. 64, 329 - 336.
- [6] Farré, M.; Pérez, S.; Kantiani, L.; Barceló, D. (2008) “Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment” en *TrAC*. Elsevier, Vol. 27, 991 - 1007.
- [7] Haiver Galeano, P.; Gerardo Rodríguez, N.; Nelson Correa, G.; Calcedo L.A. (1996) “Ensayo comparativo de tres catalizadores en la producción de metilparabeno” en *Ingeniería e Investigación*. 2 - 10.
- [8] Núñez, L.; Tadeo, J.L.; García - Valcárcel, A.I.; Turiel, E. (2008) “Determination of parabens in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography with triple quadrupole mass spectrometry” en *J. Chromatogr.A*. Elsevier, 178 - 82.
- [9] Soni, M.G.; Carabin, I.G.; Burdock, G.A. (2005) “Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens)” en *FoodChem. Toxicol*. Elsevier, 985 - 1015.

- [10] Díaz Ley, B.; Heras Mendaza, F.; Conde-Salazar Gómez, L. (2006) “Parabens: ¿mito o realidad?” en *Piel*. Elsevier, Vol.21, 231 - 240.
- [11] Boehm, E.E.; Maddox, D.N. (1973) “Recent applications for preservatives of pharmaceuticals” en *Manuf. Chem. Aerosol News*. Vol. 43, 21.
- [12] Daniel, J.W. (1986) “Metabolic aspects of antioxidants and preservatives” en *Xenobiotica*, Vol.16, 1073 - 1078.
- [13] Wilkinson, J.B.; Moore, R.J. (2013). *Cosmetología de Harry*. Madrid: Díaz de Santos.
- [14] OCU. *Parabens en cosméticos: ¿son malos?* <<https://www.ocu.org/salud/cuidado-piel/noticias/parabens-cosmeticos>>
- [15] Soni, M. G.; Taylor S.L.; Greenberg, N.A.; Burdock, G.A. (2002) “Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature” en *Food Chem. Toxicol.* Elsevier, 1335 - 1373.
- [16] Unión Europea. Reglamento (UE) 1129/2011 de la Comisión de 11 de noviembre de 2011 por el que se modifica el anexo II del Reglamento (CE) n.º 1333/2008 del Parlamento Europeo y del consejo para establecer lista de aditivos alimentarios de la Unión. Diario Oficial de la Unión Europea L 295, 21 de noviembre de 2013, pp. 1.
- [17] COMISIÓN EUROPEA. *Scientific Committee on Consumer Safety* <https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety_es>
- [18] Unión Europea. Reglamento (UE) 1004/2014 de la Comisión de 18 de septiembre de 2014 por el que se modifica el anexo V del Reglamento (CE) n.º. 1223/2009 del Parlamento Europeo y del consejo, sobre los productos cosméticos. Diario Oficial de la Unión Europea L 282/5, 28 de septiembre de 2014.
- [19] Casas Ferreira, A.M.; Meoder, M; Fernandez Laespada, M.E. (2011) “GC_MS determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in water by in situ derivatisation and stir-bar sorptive extraction” en *Anal. Bioanal. Chem.* PubMed, 945 - 953.
- [20] Vicario, A.; Solari, M.; Felici, E.; Aragón, L.; Bertolino, F.; Gomez, M.R. (2018) “Molecular imprinting on surface of silica particles for the selective extraction of benzylparaben in flow system applied to cosmetics and water” en *Microchemical Journal*. Elsevier Vol.142, 329 – 334.

- [21] Revilla González, A. (2013) *Degradación de contaminantes orgánicos en aguas mediante fotocatalisis con materiales basados en TiO₂*. Tesis. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos.
- [22] Marugán, J.; López-Muñoz, M.J.; Fernández-Ibáñez, P.; Malato, S. (2016) “Solar photocatalysis: Fundamentals, reactors and applications” en *RSC Energy Environ. Ser.*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 92 – 129.
- [23] Mamba, G.; Mishra, A.K. (2016) “Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: a new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation” en *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier. Vol.198, 347 - 377.
- [24] Miranda García, N. (2015) *Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO₂ inmovilizado e irradiación solar*. Tesis. CIEMAT.
- [25] Gu, Q.; Gao, Z.; Zhao, H.; Lou, Z.; Liao, Y.; Xue, C. (2015) “Temperature-controlled morphology evolution of graphitic carbon nitride nanostructures and their photocatalytic activities under visible light” en *The Royal Society of Chemistry*. 49317 - 49325.
- [26] Wu, G.; Thind, S.S.; Wen, J.; Yan, K.; Chen, A. (2013) “A novel nanoporous α -C₃N₄ photocatalyst with superior high visible light activity” en *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier, Vol. 142-143, 590 - 597.
- [27] Niu, P.; Zhan, L.; Liu, Cheng, H. (2012) “Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for improved photocatalytic activities” en *Advanced Functional Materials*. 4763 - 4770.
- [28] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. (2015) “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)” en *Pure and Applied Chemistry*. 1051 - 1069.
- [29] Macho Aparicio, S. (2002) *Metodologías analíticas basadas en espectroscopía de infrarrojo y calibración multivariante, aplicación a la industria petroquímica*. Tesis. Tarragona: Universidad Rovira e Virgili.
- [30] Fujishima, A.; Zhang, X.; Chim C. R. (2006) “Photocatalytic of TiO₂-SiO₂ Thin Films Co-Doped with Fe³⁺ and Thio-Urea in the Degradation of Formaldehyde by Indoor and Outdoor Visible Lights” en *Advances in Materials Physics and Chemistry*. C.R.Chim., Vol 9, 750 - 760.

ANEXOS

ANEXO I. CALIBRADO DEL MÉTODO UTILIZADO POR HPLC

El calibrado se realizó utilizando patrones de concentración conocida de bencilparabeno, obteniendo la Figura S1 con los siguientes resultados de tiempo de retención y recta de calibrado:

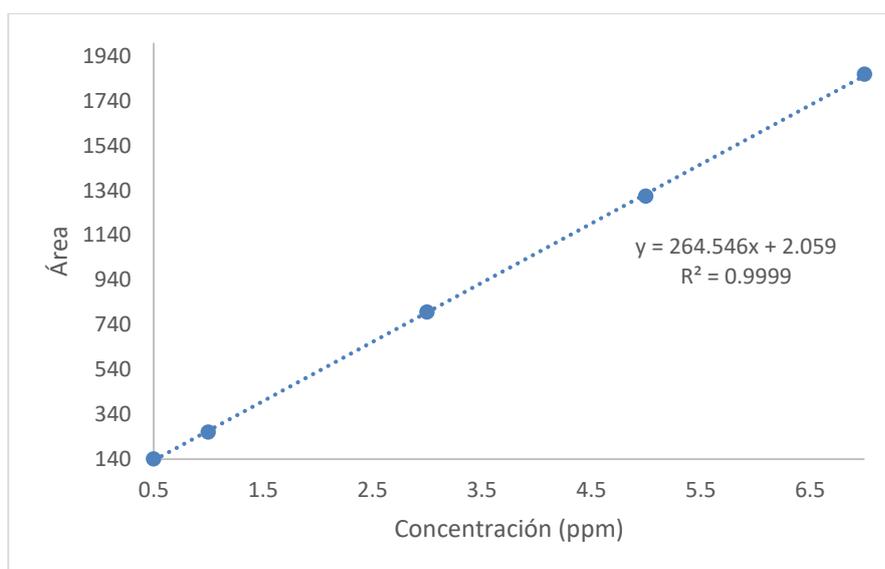


Figura S1. Recta de calibrado para el cálculo de la concentración de bencilparabeno a partir del área obtenida en HPLC

Por lo tanto, la obtención de la concentración (ppm) a partir del área sería:

$$C \text{ (ppm)} = \frac{\text{Area} - 2.059}{264,546} \quad (1)$$

Siendo el tiempo de retención al que aparece el bencilparabeno de 12,48 min.

ANEXO II. ESTUDIO CINÉTICO

Atendiendo a la forma obtenida de los distintos experimentos realizados, se ha realizado la evaluación de la constante cinética usando una cinética de primer orden, según la ecuación 2:

$$r = \frac{dC(t)}{dt} = -kC \quad (2)$$

Donde r representa la velocidad de degradación del bencilparabeno, t el tiempo de reacción, k es la constante cinética y C la concentración de bencilparabeno. Integrando obtenemos:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC(t)}{C} = -k \int_0^t dt \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (4)$$

$$\ln(C) = \ln(C_0) - kt \quad (5)$$

Por lo que al representar el Ln (C) frente a cada tiempo t, se obtiene una recta cuya pendiente corresponde al valor de la constante cinética k, y la ordenada en el origen corresponde al Ln (C₀). A continuación, se presenta un ejemplo de cálculo de la constante cinética (en este caso para el bulk de urea c-BUC):

En primer lugar, calculamos ln (C) para cada concentración obtenida mediante la Ecuación 1 a partir de las áreas obtenidas en el HPLC, presentadas en la Tabla S1.

Tabla S1. Ejemplo de cálculo de la constante cinética

Tiempo (min)	Concentración (ppm)	Ln (C)
0	4,99	1,34
2,5	3,57	1,28
5	3,32	1,20
10	3,21	0,89
15	3,20	0,74
20	3,15	0,49
30	2,73	-0,15
45	2,36	-1,37
60	2,10	-1,97
90	1,58	-2,59
120	1,10	-2,70
180	0,58	-2,90

De todos los datos, se descartan aquellos valores que en la degradación presentan una tendencia lineal constante, con valores de concentración muy bajos. La representación de la linealización de la ecuación cinética sería la que vemos en la Figura S2:

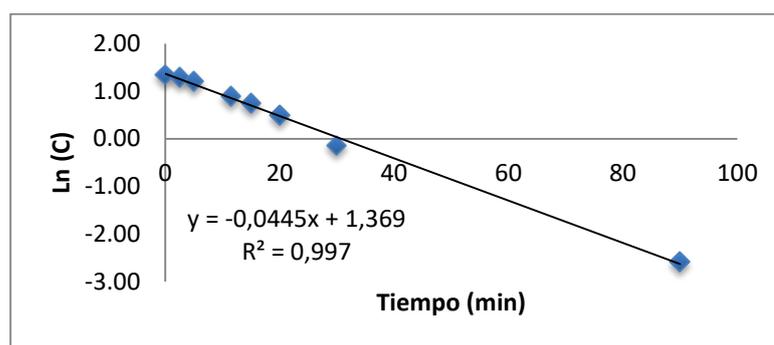


Figura S2. Recta para el cálculo de la constante cinética.

Por lo que el valor de la constante cinética para esta reacción es $k = 0,0445$ ppm/min.

A continuación, se presenta la Tabla S2 donde se indica el valor de la constante cinética calculada para cada fotocatalizador:

Tabla S2. Resumen de las constantes cinéticas de los distintos fotocatalizadores

Nombre	k (min^{-1})	R^2
a-BMA	0,0079	0,994
b-BMC	0,0057	0,994
a(2/1)-EMA	0,0493	0,998
b(2/1)-EMA	0,0736	0,991
b(4/1)-EMA	0,0496	0,992
b(2/2)-EMA	0,0575	0,995
b(2/3)-EMA	0,1331	0,998
b(2/1)-EMC	0,0118	0,994
c-BUC	0,0445	0,997
c(2/1)-EUA	0,1096	0,989
c(4/1)-EUA	0,1682	0,997
c(2/2)-EUA	0,1501	0,996

ANEXO III. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂

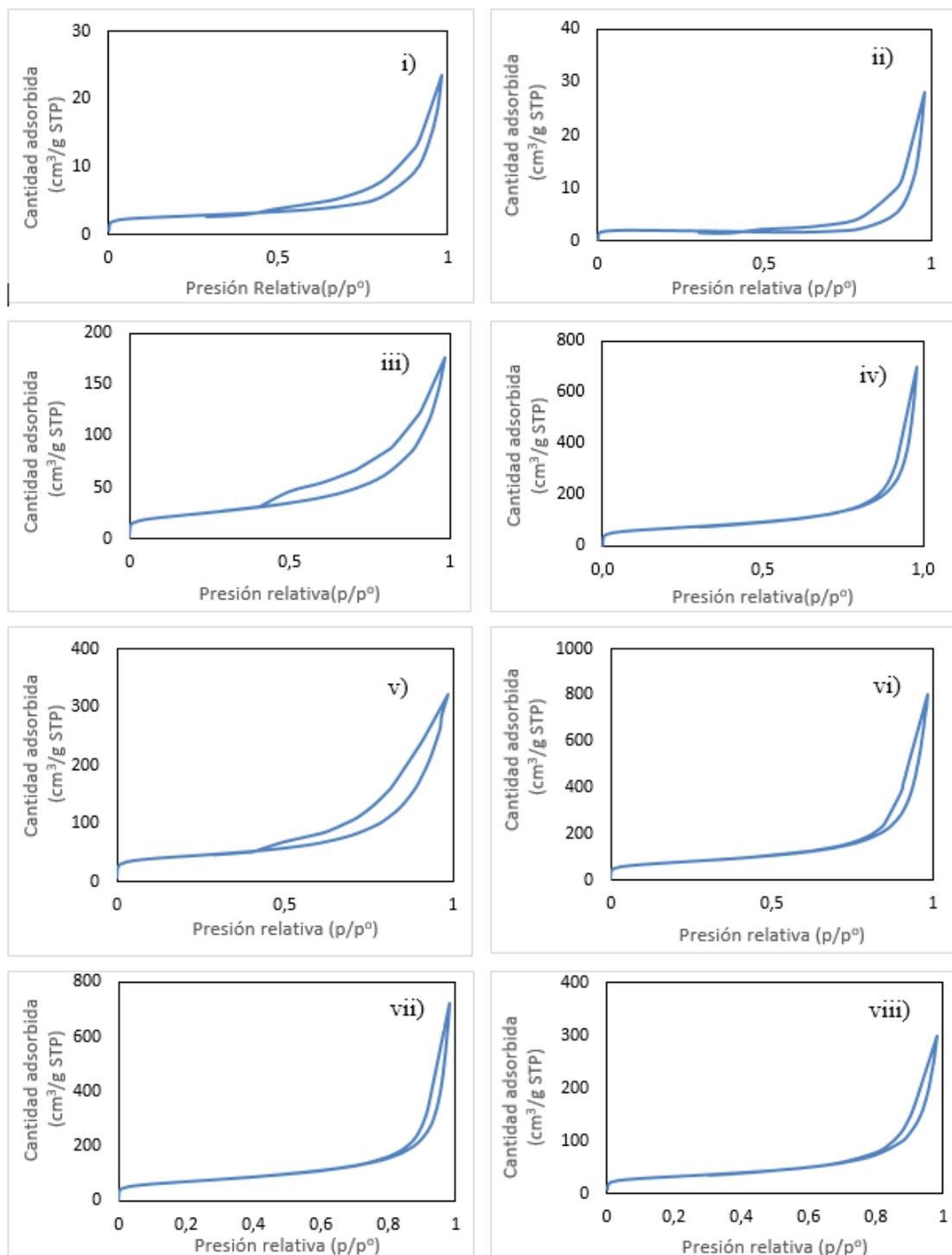


Figura S3. Isothermas de adsorción para los g-C₃N₄ obtenidos a partir de melamina como precursor: i) a-BMA, ii) b-BMC, iii) a(2/1)-EMA, iv) b(2/1)-EMC, v) b(2/1)-EMA, vi) b(4/1)-EMA, vii) b(2/2)-EMA y viii) b(2/3)-EMA

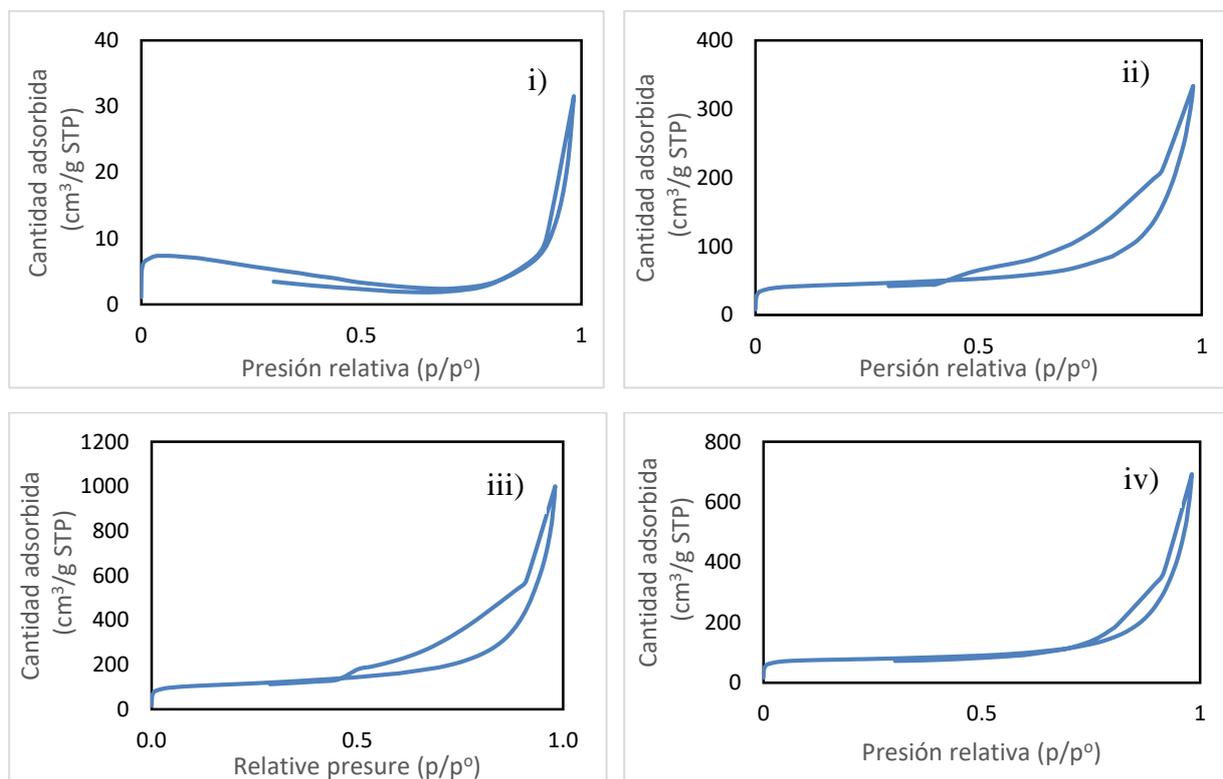


Figura S4. Isothermas de adsorción para los g-C₃N₄ obtenidos a partir urea como precursor: i) c-BUC, ii) c(2/1)-EUA, iii) c(4/1)-EUA y iv) c(2/2)-EUA

ANEXO IV. RESULTADOS ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN UV - VIS

Para el cálculo de la energía de la banda prohibida de un sólido semiconductor, como es el caso de los fotocatalizadores utilizados en el presente proyecto, se utiliza la ecuación 6:

$$\alpha \cdot h \cdot \vartheta = A \cdot (h \cdot \vartheta - E_g)^n \quad (6)$$

Donde:

- α corresponde al coeficiente de absorción
- $h \cdot \vartheta$ corresponde a la energía absorbida
- A es la constante de absorción
- E_g es la energía de banda prohibida
- n depende del tipo de transición, siendo igual a $\frac{1}{2}$ en el caso de transición directa e igual a 2 en el caso de transición indirecta.

En el presente proyecto se calculó la energía de banda prohibida teniendo en cuenta transición indirecta.

Además, el coeficiente de absorción es proporcional a la función de Kubelka-Munk, por tanto se puede sustituir α por $F(R)$ (reflectancia), quedando la ecuación de la siguiente forma:

$$F(R) \cdot h \cdot \vartheta = A \cdot (h \cdot \vartheta - E_g)^2 \quad (7)$$

Donde R es la reflectancia medida respecto a la unidad.

Al representar $(F(R) \cdot h \cdot \vartheta)^{1/2}$ frente a $h \cdot \vartheta$ (Figura S5) se obtiene una recta en el borde de absorción, tangente a la curva representada y tomando esta línea base como cero de absorción se puede tomar como valor de la energía de banda prohibida el punto de corte de dicha recta con la línea base. [18]

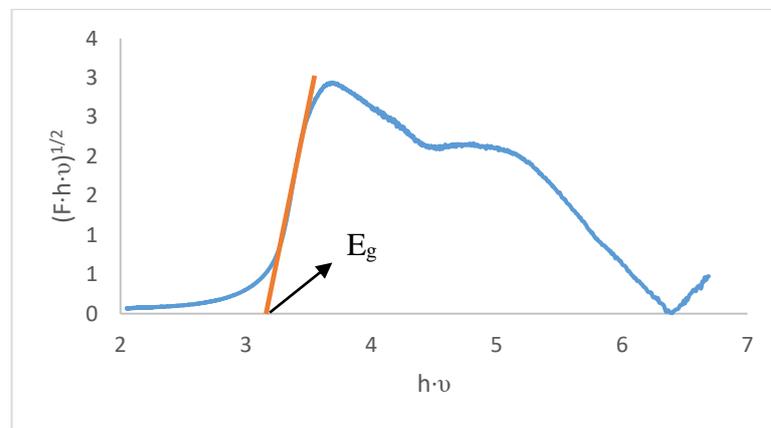


Figura S5. Ejemplo de cálculo Band Gap indirecto

El equipo utilizado para obtener los espectros de reflectancia difusa fue un espectrofotómetro CARY 500 Scan. [14].

A continuación, se presentan los espectros obtenidos para los distintos fotocatalizadores:

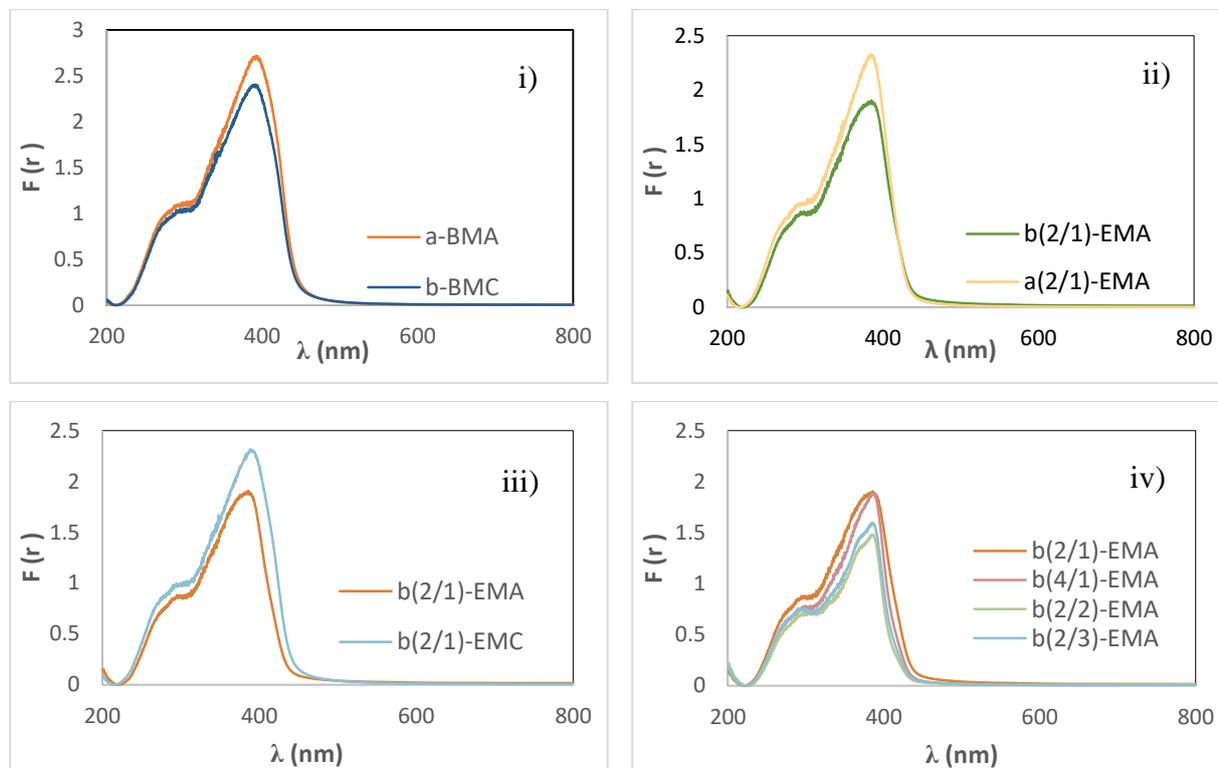


Figura S6. Espectros de reflectancia difusa UV - VIS para los $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obtenidos a partir de melamina como precursor: i) a-BMA y b-BMC, ii) a(2/1)-EMA y b(2/1)-EMA, iii) b(2/1)-EMA b(2/1)-EMC, iv) b(2/1)-EMA, b(4/1)-EMA, b(2/2)-EMA y b(2/3)-EMA

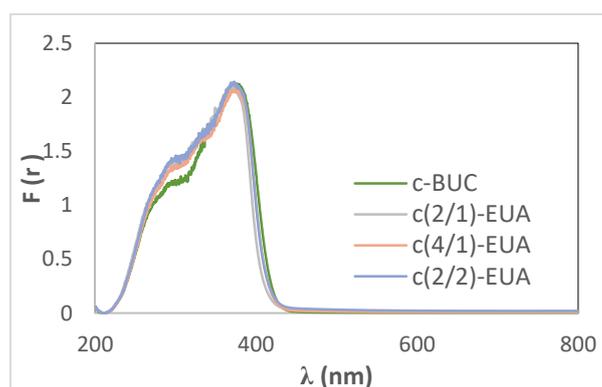


Figura S7. Espectros de reflectancia difusa UV - VIS para los $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obtenidos a partir de urea como precursor

ANEXO V. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN INFRARROJO

A continuación, se recogen los resultados obtenidos:

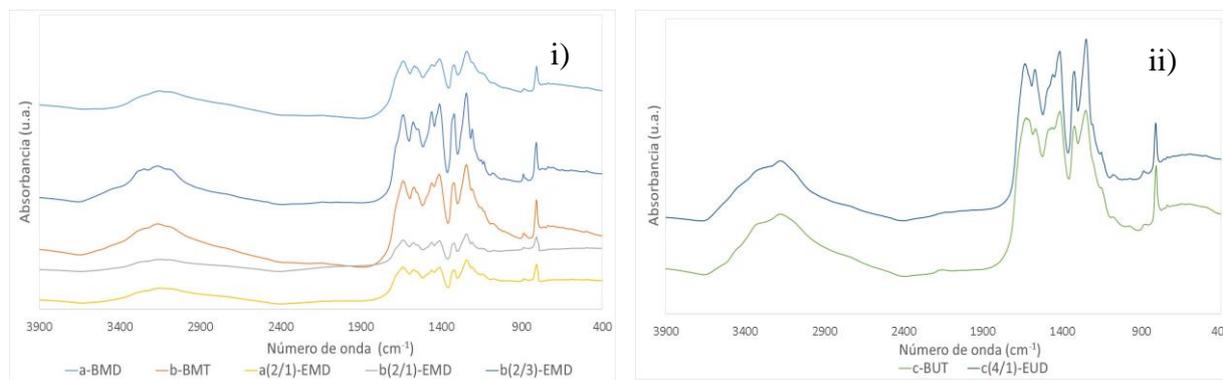


Figura S8. Espectros de absorción en infrarrojo para los g-C₃N₄ obtenidos: i) Precursor: melamina ii) Precursor: urea