

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES
Departamento de Ingeniería Química

C.I.E.M.A.T.
PLATAFORMA SOLAR DE ALMERÍA
Área de Química Solar

Tesis Doctoral

***DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS DE LAVADO DE ENVASES DE
PLAGUICIDAS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR***

Diciembre 2000

Manuel Ignacio Maldonado Rubio

***DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS DE LAVADO DE ENVASES DE
PLAGUICIDAS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR***

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas por:

MANUEL IGNACIO MALDONADO RUBIO

Fdo.: Manuel Ignacio Maldonado Rubio

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Dr. D. Sixto Malato Rodríguez⁽¹⁾

Prof. Dra. D^a. Ana Agüera López⁽²⁾

(1) Investigador del Instituto de Energías Renovables (IER). Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Ministerio de Ciencia y Tecnología.

(2) Departamento de Hidrogeología y Química Analítica. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Almería.

**FRANCISCO GARCÍA CAMACHO, PROFESOR TITULAR DEL
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE
ALMERÍA**

CERTIFICA:

Que el trabajo descrito en la presente memoria ha sido realizado en la Plataforma Solar de Almería por D. Manuel Ignacio Maldonado Rubio, bajo la dirección del Dr. D. Sixto Malato Rodríguez y la Dra. D^a. Ana Agüera López, y cumple todos los requisitos para ser presentado como tesis doctoral.

Fdo.: Prof. Dr. D. Francisco García Camacho.

Los directores

Dr. D. Sixto Malato Rodríguez

Prof. Dra. D^a. Ana Agüera López

AGRADECIMIENTOS.

Cuando a principios de abril de 1996 llegué a la PSA becado por cuatro meses, no imaginaba que mi estancia se prolongaría por un período de dos años; ni mucho menos que mi trabajo cristalizaría en la tesis doctoral que tenéis en las manos. Ahora, es momento de agradecer asuntos pendientes:

A D. Julián Blanco Gálvez, responsable del Área de Química Solar del CIEMAT-PSA por apoyarme desde el principio y “dejarme hacer”.

A la profesora Dra. D^a. Ana Agüera López, por sus impagables correcciones y sugerencias.

Pero sería injusto por mi parte si no hiciera una mención especial al Dr. D. Sixto Malato Rodríguez, ya que sólo con mi empeño, ambos sabemos que este trabajo no hubiera sido posible. Gracias por sus consejos, indicaciones, “prisas”, conocimientos y, sobre todo, por su amistad.

A todos mis ex-compañeros de la PSA (Richter, Carmen, Deborah, Ángel, Fidel, Agustín, Rafael, “Juande”, M^a José, Ballestrín, Pedro, Diego, Jaime, Bernabé, Camacho...) que me ayudaron en algún momento o hicieron mi estancia en la PSA más agradable.

A mi familia y a M^a Eugenia, por su paciencia, apoyo y las horas que les he robado.

Este trabajo se ha podido realizar (entre otras cosas) gracias al acuerdo llevado a cabo para impulsar el proyecto de investigación “Estudio de viabilidad técnica de una planta de detoxificación solar para el tratamiento del agua procedente del lavado de envases de productos fitosanitarios”; establecido entre el CIEMAT y la Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas, IBACPLAST S.A., Ecosystem Environmental Services S.A., Excma. Diputación de Almería y los Ayuntamientos de Adra, Almería, Berja, Dalías, El Ejido, La Mojonera, Nijar, Roquetas de Mar y Vícar (del 12-12-1995 al 12-12-1996). Quiero agradecer a D. Antonio Escobar Lara (Área de Agricultura del Ayto. de El Ejido) y a D. Gonzalo I. Bermejo Jiménez (Vicepresidente 2º de la Excma.

Diputación de Almería y Diputado Delegado del Área de Fomento, Infraestructura, Medio Ambiente y Agricultura) por su decidido apoyo al proyecto.

También quiero darle las gracias al Dpto. de Ingeniería Química de la Universidad de Almería, especialmente a los profesores Dr. D. Fº García Camacho, Dr. D. Emilio Molina Grima y Dr. D. José Antonio Sánchez Pérez.

A COEXPHAL (Cosecheros Exportadores Hortofrutícolas de Almería) por el apoyo prestado para llevar a cabo esta tesis doctoral.

A D. Antonio Rubio Bonachera,
D. Luis Navarro López y
D. Manuel Morón Gutiérrez.
In memorian.

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
1.- INTRODUCCIÓN	3
1.1.- Riesgos medioambientales en el poniente almeriense derivados del uso de plaguicidas en la agricultura intensiva	4
1.2.- Procesos de oxidación avanzada	8
1.2.1.- Ozonización	10
1.2.2.- Fitolísis mediante radiación ultravioleta (UV)	13
1.2.3.- Combinación del ozono y la radiación ultravioleta (UV/O ₃)	15
1.2.4.- Sistema radiación ultravioleta-peróxido de hidrógeno (UV/H ₂ O ₂)	18
1.2.5.- Sistema O ₃ /H ₂ O ₂	20
1.2.6.- Sistema O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	23
1.2.7.- Método Fenton y Foto-Fenton	25
1.2.8.- Fotocatálisis heterogénea	26
1.3.- Aplicación de la radiación solar a la Fotocatálisis. Fotocatálisis solar	30
1.3.1.- Radiación solar	33
1.3.2.- Tecnología de los colectores solares	36
1.3.3.- Colectores solares para descontaminación de aguas. Características	39
1.3.3.1.- Colectores cilindro-parabólicos (PTCs)	42
1.3.3.2.- Colectores solares sin concentración	41
1.3.3.3.- Colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPCs)	47
1.4.- Aplicación de la fotocatálisis a la descontaminación de aguas contaminadas con plaguicidas	49
1.4.1.- Utilización de oxidantes adicionales	55
1.5.- Evaluación analítica de los procesos fotocatalíticos	59
1.5.1.- Estrategias para el tratamiento de las muestras	61
1.5.2.- Métodos basados en GC-MS	63
1.5.3.- Análisis por LC-MS	65
1.5.4.- Estudios de toxicidad	66
2.- DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO	69
2.1.- Características y operación de la planta piloto de fotocatálisis	70

2.1.1.- Colectores CPC	73
2.2.- Evaluación de la radiación UV solar disponible para el fotorreactor utilizado	75
2.2.1.- Material utilizado	76
2.2.2.- Descripción del procedimiento	76
2.2.2.1.- Selección del día “típico sin nubes” para la irradiación UV (DTP_{UV})	76
2.2.2.2.- Cálculo del “factor de nubes” (f_N)	80
2.3.- Métodos analíticos y reactivos utilizados	83
3.- REFERENCIAS	86
4.- RESUMEN DE LAS PUBLICACIONES	110
5.- PUBLICACIONES	124
6.- CONCLUSIONES	125
7.- RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS	128

OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis ha sido desarrollar una metodología basada en la fotocátalisis solar para descontaminar aguas procedentes del lavado de envases que han contenido formulaciones de plaguicidas comerciales utilizados habitualmente en la agricultura almeriense. Este objetivo se ha pretendido alcanzar mediante los siguientes objetivos parciales:

1.- Aplicar el proceso de fotocátalisis solar con TiO_2 a aguas contaminadas con una mezcla de plaguicidas suficientemente representativos de los utilizados en la agricultura intensiva almeriense. Además, realizar toda la experimentación a escala de planta piloto para obtener resultados más extrapolables.

2.- Estudiar el proceso de descontaminación de estas aguas con objeto de fijar los valores óptimos de los parámetros más importantes que influyen en la cinética de degradación mediante fotocátalisis: concentración inicial de contaminantes, concentración óptima de catalizador, fuerza iónica del medio, etc.

3.- Intentar mejorar el rendimiento cuántico del proceso fotocatalítico mediante la utilización de aditivos que aumenten el aprovechamiento de la radiación solar incidente sobre los fotorreactores.

4.- Proponer métodos que permitan evaluar los datos obtenidos en experimentos de fotocátalisis utilizando una fuente de radiación variable: el Sol.

5.- Conocer, de la manera más exacta posible, los valores de radiación solar ultravioleta disponibles durante todo el año en la Plataforma Solar de Almería, y por extensión, en la provincia de Almería.

6.- Demostrar que el grado de descontaminación de las aguas objeto de la experimentación es aceptable y suficiente. Verificando, además, que al final del proceso hayan sido mineralizados completamente los contaminantes orgánicos presentes en las formulaciones comerciales.

7.- Estudiar, en la medida de lo posible, el comportamiento individual de cada uno de los plaguicidas presentes en las mezclas modelo para evaluar más correctamente los resultados obtenidos en dichas mezclas. El objetivo principal de este estudio ha sido intentar cerrar los balances de materia (mediante una analítica completa de reactivos y productos de degradación) involucrados en el proceso de fotocátalisis, al ser este objetivo inalcanzable al manejar mezclas de productos comerciales.

8.- Obtener la información suficiente para poder dimensionar una planta de tratamiento de aguas procedentes del lavado de los envases de plaguicidas, en la provincia de Almería.

1. INTRODUCCIÓN.

1. 1. RIESGOS MEDIOAMBIENTALES EN EL PONIENTE ALMERIENSE DERIVADOS DEL USO DE PLAGUICIDAS EN LA AGRICULTURA INTENSIVA.

La problemática de plagas y enfermedades en cultivos bajo plástico en el Poniente Almeriense es particularmente severa, y de una importancia muy superior a cultivos al aire libre, debido a una serie de causas que se aúnan en esa dirección [Cabello, 1996]:

- Condiciones climáticas fuera de los invernaderos, que durante el invierno permite la supervivencia de las poblaciones de las plagas, y dentro de los invernaderos, que hace que el incremento de las poblaciones de plagas y enfermedades sea muy rápido.
- Ciclo de los cultivos en los invernaderos distintos a los del aire libre que en determinadas épocas del año origina que sean los únicos hospedantes disponibles.
- Agronomía de los cultivos con una mayor intensificación: densidad de plantas, fertilización, podas, recolección, etc. que da lugar a una mayor severidad de plagas y enfermedades.
- Introducción continua de nuevas variedades en los cultivos que pueden desarrollar enfermedades y plagas propias.
- Tipo y estructura de los invernaderos que no impiden las infestaciones.

Todo ello da lugar a una gran incidencia y diversidad de plagas y enfermedades que deben ser necesariamente controladas. Este control supone un uso importante de plaguicidas en la comarca del Poniente Almeriense y conlleva una serie de riesgos medioambientales.

La aplicación de los plaguicidas puede, potencialmente, contaminar el medio ambiente a través de distintas rutas, dependiendo de sus propiedades físico-químicas y de las condiciones medioambientales. Los principales factores que influyen en el comportamiento medioambiental de los plaguicidas son las propiedades físico-químicas

de dichos compuestos (coeficiente de adsorción, solubilidad en agua, coeficiente de reparto en octanol-agua, constante de ionización, estabilidad, volatilidad), el tipo de aplicación (formulación, método de aplicación, dosis, frecuencia), las características del suelo (textura, composición química, propiedades físico-químicas, actividad biológica, orografía), las prácticas culturales y las condiciones medioambientales (laboreo, riego, drenaje, cubierta vegetal, lluvia, temperatura, viento) [Tadeo, 1994; Van der Werf, 1996].

Determinados plaguicidas pueden permanecer en el suelo y afectar a los cultivos de rotación. Asimismo, algunos compuestos pueden volatilizarse y ser transportados por el aire a otros lugares donde son depositados por la lluvia. No obstante, la contaminación medioambiental que ha recibido mayor atención en los últimos años ha sido la del agua, tanto superficial como subterránea. El hecho de que muchos plaguicidas se apliquen al suelo, donde deben persistir durante un cierto tiempo para poder controlar las plagas, puede explicar que las concentraciones encontradas en estas aguas sean a menudo relevantes [Chiron et al., 1995; Gómez de Barreda et al., 1991; Koplíng et al., 1996; Meyer et al., 1996; Sánchez-Brunete et al., 1994; Sánchez-Camazano et al., 1994]. Además de por su aplicación en cultivos, los plaguicidas pueden llegar al agua procedentes de otras prácticas: aguas de desecho de industrias agroalimentarias, aguas de desecho de plantas productoras de plaguicidas, aguas de lavado procedentes de contenedores y equipos de pulverización...

La persistencia de un plaguicida en el medio es el resultado de una serie de procesos que determinan su destino (figura 1.1.1) y que se pueden resumir en [Tadeo, 1994]:

- Degradación: Química (ejemplo: hidrólisis), Biológica (degradación por microorganismos del suelo), Fotolítica.
- Transporte: Volatilización (riesgo de contaminación de áreas distantes a las zonas de aplicación de los plaguicidas), Escorrentía (riesgo de contaminación de aguas superficiales), Lixiviación (riesgo de contaminación de aguas subterráneas).
- Adsorción: En el suelo; asociado a los componentes orgánicos y minerales que forman parte de éste.

- Absorción: Por la planta. Es la principal fuente de bioacumulación en la cadena alimentaria y una ruta importante de exposición a los animales y humanos [Paterson et al., 1990].

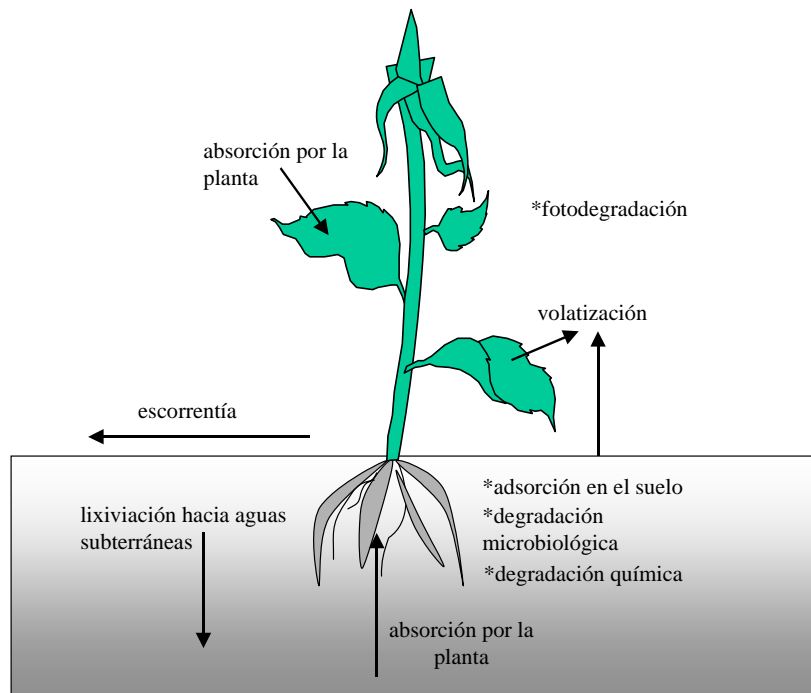


Figura 1.1.1. *Procesos que afectan a los plaguicidas en el medio ambiente.*

Por otra parte, determinar el impacto medioambiental de los distintos plaguicidas y todas las posibles combinaciones de los factores que afectan a su disipación en el medio es no sólo una labor tremendamente complicada, sino que a menudo resulta prácticamente imposible de llevar a cabo [Addiscott et al., 1985; Carsel et al., 1985; DeCoursey, 1988; Grover, 1988; Gustafson, 1994; Martínez et al., 1994; Obrador et al. 1993; Wagenet, 1990; Walker, 1987]. Por tanto, se hace necesario evitar en la medida de lo posible la contaminación de plaguicidas mediante una óptima utilización de los mismos y/o la aplicación de métodos de tratamiento que los destruyan en los posibles vertidos que se produzcan al medio ambiente.

Como se ha señalado anteriormente el uso masivo de plaguicidas en los cultivos de la comarca del Poniente Almeriense los últimos años supone un riesgo para el medio ambiente. Uno de los riesgos más importantes deriva del vertido incontrolado de los

envases que han contenido plaguicidas. Estos envases contienen cantidades pequeñas de plaguicidas pero al ser un número tan elevado de ellos (varios millones por año) se han convertido en una de las principales fuentes de contaminación en la zona [Viseras, 1999].

En los últimos años y debido al creciente interés por los problemas medioambientales ha aparecido legislación referente a envases de sustancias peligrosas (los fitosanitarios están incluidos dentro de este grupo). El 31 de diciembre de 1994 apareció la Directiva 94/62/EC de la Unión Europea con el propósito de armonizar medidas nacionales concernientes al envasado y a los envases desechables con el objetivo de reducir el impacto en su conjunto de éstos sobre el medio ambiente. Posteriormente, a nivel nacional, aparecieron la Ley 11/1997 y 10/1998 con el objetivo de tratar el problema que originan los envases y residuos de envases puestos en el mercado y generados, respectivamente, en el territorio español. Sus puntos básicos se resumen en dos [Travesa et al., 1999]:

- Primero, la fijación de unos objetivos de (i) valorización y (ii) reciclaje, entendiendo por:
 - (i) Valorización: Todo procedimiento que permita el aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos de envases, incluida la incineración con recuperación de energía sin poner en peligro la salud humana y sin utilizar métodos que puedan causar perjuicios al medio ambiente.
 - (ii) Reciclaje: La transformación de los residuos de envases, dentro de un proceso de producción, para su fin inicial o para otros fines.
- Segundo, la posibilidad de crear un Sistema Integrado de Gestión o un Sistema de Devolución o Retorno que dé una salida final a los envases y residuos de envases.

Dentro de los objetivos establecidos por la Ley a cumplir antes del 30 de junio del 2001, se prevé la valorización de entre el 50 % y el 65 % como máximo, en peso, de la totalidad de los residuos de envases generados; mientras que para el reciclado los

porcentajes serían del 25 % mínimo y 45 % máximo, en peso, de la totalidad de los materiales de envasado.

Motivado por la línea directriz de esta ley de envases y residuos de envases para conseguir objetivos de valoración y reciclaje se considera que es necesario crear plantas de tratamiento y recuperación de los envases de residuos especiales y hacer una descontaminación y acondicionamiento del plástico de estos envases antes de pasar al reciclaje y a la valoración. Sin embargo, no existe actualmente ninguna planta de descontaminación de envases y embalajes de fitosanitarios, para conseguir un plástico apto para estos objetivos [Travesa et al., 1999].

La solución a este problema puede surgir si después de una recogida selectiva y transporte a la planta de reciclado, el plástico es lavado para su posterior proceso de reutilización. Este lavado debe hacerse con agua. Al final se obtendrá agua contaminada con una mezcla de diferentes plaguicidas, que debe ser tratada. Como consecuencia, es urgente el desarrollo de tecnologías simples, de bajo costo y asequibles para el tratamiento in-situ de estas aguas. Actualmente, estas tecnologías no existen. Es en el desarrollo de una tecnología capaz de producir la descontaminación de estas aguas contaminadas donde se centra esta tesis doctoral.

1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.

La protección y conservación de los recursos naturales constituye hoy día una de las principales preocupaciones sociales. Como se ha señalado anteriormente, entre estos recursos naturales destaca sobremanera el agua como un bien preciado y escaso, lo que lleva aparejada la necesidad de su adecuado uso y reciclaje. Así, las normativas legales imponen criterios cada vez más estrictos para lograr una mayor y mejor depuración de las aguas. Las operaciones de tratamiento terciario, actualmente implantadas en las depuradoras, como ósmosis inversa o adsorción con carbón activado (procesos que obtienen una fracción diluida y otra muy concentrada en el contaminante, aunque no lo degradan), muy a menudo, parecen no ser suficientemente eficaces para conseguir aguas con un mínimo contenido en los contaminantes más persistentes (plaguicidas, fenoles, disolventes, etc.). Por ello, resultan necesarias otras etapas de tratamiento que logren este objetivo. En este sentido los procesos de oxidación avanzada (POAs) posiblemente

constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos procedentes de efluentes industriales (industrias químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.), que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad.

Los POAs pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) de potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales (ozono 2.07 V, agua oxigenada 1.78 V, dióxido de cloro 1.57 V, cloro 1.36 V, etc.) [Legrini et al., 1993]. Estos radicales al ser agentes oxidantes muy enérgicos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno (reacción 1.2.1) o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres (R^\bullet) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante [Buxton, et al., 1988a]. Igualmente, los radicales hidroxilo pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno. Si bien los radicales hidroxilo tienen una elevada reactividad, sin embargo, su efectividad degradativa no siempre es elevada y pueden producir reacciones lentas con determinadas moléculas como son los compuestos clorados de cadena corta [Haag et al., 1992].



En definitiva, las características más positivas de los POAs pueden resumirse en las siguientes:

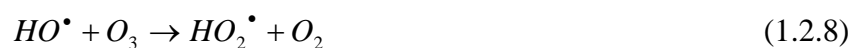
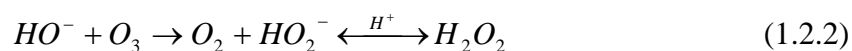
- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruros, nitratos, etc.
- Reactividad no selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales que sí

pueden originarse mediante otros métodos que no consiguen la oxidación hasta sus últimas consecuencias.

El principal problema de los POAs radica en su elevado coste debido al uso de reactivos caros (por ejemplo H_2O_2) y consumo energético (generación de radiación UV). Por ello, el futuro práctico de estos procesos pasa por una renovada tecnología unida a una adecuada utilización de modelos cinético-químicos. En este sentido es necesario un estudio, no solamente basado en la observación experimental sino también de cuantos procesos físico-químicos ocurran de forma simultánea, lo que permitiría un adecuado diseño ingenieril de aparatos y procesos.

1.2.1. Ozonización

Desde principios del siglo XX es conocida la acción desinfectante del ozono, sin embargo, es en los últimos veinte años cuando este agente químico ha adquirido una gran importancia en el tratamiento de aguas. El ozono es un poderoso oxidante cuyo potencial de oxidación electroquímico es de 2.07 V frente a 2.8 V del radical hidroxilo. El ozono se produce generalmente a partir del oxígeno por una descarga eléctrica en presencia de aire u oxígeno puro. Este tipo de producción presenta un alto coste que puede dificultar su aplicación a escala industrial. La ozonización de compuestos disueltos en agua por sí misma puede constituir un proceso de oxidación avanzada en el que interviene el radical hidroxilo procedente de la descomposición de ozono catalizada por ión hidroxilo, o bien iniciada por la presencia de trazas de otras sustancias, como cationes de metales de transición [Hoigné et al., 1978; Staehelin et al., 1985]. Efectivamente, en un proceso de ozonización hay que considerar dos posibles vías de acción oxidante: la directa debida a la reacción entre el ozono y los compuestos disueltos, donde se produce un amplio ataque selectivo del ozono sobre moléculas orgánicas a bajo pH y la radical derivada de las reacciones entre los radicales generados en la descomposición del ozono (radical hidroxilo) y los propios compuestos disueltos (la vía radical es potenciada a pH alcalino). Los radicales libres procedentes de la descomposición del ozono, pueden reaccionar no selectivamente con los compuestos orgánicos [Andreozzi et al., 1999].



La combinación de ambas vías para la eliminación de compuestos dependerá de la naturaleza de los mismos, del pH del medio y de la dosis de ozono, principalmente. Como ejemplo, en la Tabla 1.2.1 se presentan las contribuciones de la vía directa en la ozonización de tres contaminantes de diferente naturaleza: o-clorofenol, mecoprope y atrazina. Por otra parte, los procesos de ozonización han sido ampliamente estudiados habiéndose establecido modelos cinéticos para la ozonización de plaguicidas y siendo numerosas las investigaciones sobre ozonización de compuestos individuales [Glaze et al., 1992a; Masten et al., 1994].

Compuesto	pH	C ₀ (M)	P _{O₃} (Pa)	% vía directa
Ortochlorofenol	4	10 ⁻⁴	1767	100
	7		790	100
	12		1723	100
Mecoprope	2	10 ⁻⁴	551	100
	7		557	100
	12		557	0
Atrazina	2	5x10 ⁻⁵	1019	0.4

Compuesto	pH	C ₀ (M)	P _{O₃} (Pa)	% vía directa
	7		1019	0
	12		1019	0

C₀: Concentración inicial; P_{O₃}: presión parcial de ozono; Q = 50 L/h; T=20°C.

Tabla 1.2.1. *Contribuciones de la vía directa en la ozonización de algunos compuestos orgánicos.*

Los procesos de ozonización se pueden dividir en dos etapas: una etapa inicial, en la cual la velocidad de reacción es elevada, estando limitada por la transferencia de masa ozono-agua y siguiendo una cinética de orden cero; y una segunda etapa, a tiempos de reacción mayores, en la que la reacción se desarrolla mucho más lentamente y la velocidad está limitada por las diferentes rutas de degradación que se producen [Glaze et al., 1989; Prado et al., 1994]. La eficiencia de la reacción, es función de las sucesivas dosis de ozono que se aplican de forma continua. Las dosis típicas de ozono varían entre 3-15 mg/L en función del nivel de concentración inicial de plaguicida [Duguet et al., 1985]. Con el fin de mejorar la liberación de radicales hidroxilo libres en el medio acuoso, el pH debe ser superior a 7 [Hoigné et al., 1976], (el pH óptimo está próximo a 9). Puesto que el ozono es poco soluble en agua, la transferencia de masa del ozono en medio acuoso es el principal factor limitante en estos tipos de tratamiento. Este problema, suele resolverse técnicamente mediante un aumento del tiempo de reacción en el reactor o un aumento en la presión para incrementar la solubilidad del ozono.

Numerosos estudios demuestran que los distintos plaguicidas pueden tener muy diferentes comportamientos en los procesos de ozonización [Meijers et al., 1995; Reynolds et al., 1989]. Estos procesos son efectivos para la eliminación del medio acuoso de plaguicidas organofosforados [Laplanche et al., 1989; Tanaka et al., 1992; Zwiener et al., 1993], ácidos fenoxiacéticos [Beltrán et al., 1994a; Doré et al., 1978; Larson et al., 1991], triazinas [Adams, et al., 1992; Kearney et al. 1988; Lai, et al., 1995;], así como el herbicida fenílureico fenuron [Benítez et al., 1991]. Aunque, no son efectivos para la eliminación de lindano, DDT y sus derivados, HCB y α -endosulfán [Ormad et al., 1994; Roche et al., 1995].

1.2.2. Fitolisis mediante Radiación Ultravioleta (UV).

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuantizadas denominadas fotones, los cuales contienen las cantidades de energía requeridas para excitar electrones específicos y formar radicales libres que experimentan una serie de reacciones en cadena para dar los productos de reacción. Estos radicales libres pueden generarse por homolisis de enlaces débiles, o bien por transferencia electrónica desde el estado excitado de la molécula orgánica hacia el oxígeno molecular, originándose el radical superóxido (O_2^{\bullet}), o hacia otros reactivos químicos como el ozono o el peróxido de hidrógeno (reacciones que serán comentadas más adelante) en cuyo caso se producen radicales hidroxilo ($\bullet OH$); estos métodos fotolíticos utilizan radiación UV debido a la mayor energía de sus fotones como indica la ecuación de Planck (ec. 1.2.9):

$$W_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2.9)$$

donde W_{λ} es la energía de un fotón asociada a la longitud de onda (λ) de la radiación; h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

Se deben considerar tres aspectos fundamentales en el momento de decidir la conveniencia de un determinado método fotolítico [Lemaire et al., 1982] :

- Capacidad de absorber radiación de la longitud de onda incidente por parte de los compuestos a degradar.
- Rendimiento cuántico de los mismos.
- Estabilidad y simplicidad de los productos de fotodegradación.

El rendimiento cuántico (ϕ) es el factor más interesante a estudiar en este tipo de proceso. Se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos y se han desarrollado investigaciones con el objetivo de

calcular rendimientos cuánticos de diferentes compuestos, como organofosforados y organoclorados [Draper, 1985; Dulin et al., 1986]. También se han propuesto métodos de competición y métodos basados en diversos modelos de radiación para el cálculo de rendimientos cuánticos [Esplugas et al., 1983].

Asimismo, existen estudios referentes al tratamiento de compuestos modelo mediante los efectos de la radiación ultravioleta. Para la generación de la misma se dispone de lámparas de mercurio de baja y media presión o arcos de Xe/Hg, dependiendo de las longitudes de onda de la radiación deseada. La radiación de 254 nm es la más estudiada según refleja la bibliografía disponible. Atrazina, simazina, y metil-paratión son ejemplos de plaguicidas que han sido degradados con eficacia mediante radiación de 254 nm [Gal et al., 1992; Lai et al., 1995; Zwiener et al., 1993]. También se ha observado experimentalmente la fotooxidación de aldrín en agua [Ross et al., 1975] y se apreció que el aldrín no absorbe radiación de manera apreciable a 254 nm, aunque sí en presencia de fotosensibilizadores como la acetona o el acetaldehído, en cuyo caso es degradado casi completamente hasta dieldrín, constituyendo un proceso de fotólisis indirecta o fotosensibilización. Otro trabajo interesante es el de Mansour et al. [1997] en el que se ensaya la fotólisis mediante radiación UV de diferentes longitudes de onda en agua (desmineralizada, de río, de lago, etc.) y suspensiones agua-suelo de carbofuran, diazinon, isoproturon, metamitron, terbutilazina y pendimetalin.

Por otra parte, es conocida la capacidad de desinfección de la radiación ultravioleta, lo que resulta de gran interés para la potabilización de agua. Se ha observado como la acción conjunta de la radiación ultravioleta y las sustancias húmicas modifica la composición química del agua (acidez, densidad de carga...) además de inhibir la formación de algas [Gjessing et al., 1991]. Estos efectos son atribuidos a reacciones radicalarias iniciadas por la fotosensibilización de las sustancias húmicas. Una muestra de la utilización de las sustancias húmicas como fotosensibilizadores para la degradación de plaguicidas es el trabajo de Minero y colaboradores en el que se ensaya con disoluciones de ácidos húmicos y atrazina [Minero et al., 1992].

Puede concluirse, de forma general, que la radiación ultravioleta presenta baja eficacia en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua en comparación con otros procesos que implican la generación de radicales hidroxilo, si bien la fotólisis puede

resultar interesante en aquellos casos en que tanto el poder absorbente (coeficiente de extinción) como el rendimiento cuántico de los contaminantes tratados sea elevado. Debe advertirse, no obstante, que la radiación ultravioleta no constituye por sí misma un proceso de oxidación avanzada (POA), hallándose, no obstante, incluido en este trabajo, ya que su utilización combinada con agentes oxidantes como ozono o peróxido de hidrógeno sí es generadora de radicales hidroxilo.

1.2.3. Combinación del Ozono y la Radiación Ultravioleta (UV/O₃).

La ozonización constituye un proceso de oxidación avanzada que presenta varias ventajas frente a oxidantes químicos convencionales como el cloro o el dióxido de cloro; sin embargo, no genera la suficiente concentración de radicales hidroxilo como para degradar los compuestos orgánicos hasta la mineralización total. Alcoholes saturados, compuestos organoclorados de bajo peso molecular o ácidos carboxílicos son resistentes al ozono; ya que las dos vías de degradación de la ozonización comentadas anteriormente no son muy efectivas. Esto se debe al bajo valor de la constante cinética de la reacción directa ozono-contaminante (primera vía), ya que la concentración de radicales hidroxilo generados por descomposición del ozono (segunda vía) resulta insuficiente, a menos que se eleve el pH del medio lo que implicaría la utilización de agentes químicos externos. En definitiva, se trata de compuestos para cuya eliminación se hace necesario disponer de una mayor concentración de estos radicales. La Tabla 1.2.2 [Buxton et al., 1988b; Hoigné et al., 1983] permite comparar las constantes cinéticas de las reacciones del ozono y el radical [•]OH con varios compuestos orgánicos.

Compuesto	$k_{HO^{\bullet}}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{O_3^{\bullet}}$ *(L mol ⁻¹ s ⁻¹)
Cloroformo	1.5 x10 ⁷	< 0.1
Fenol	10 ¹⁰	10 ²
2-clorofenol	1.2 x10 ¹⁰	1.3 x10 ³
Etanol	1.9 x10 ⁹	0.37
Benceno	7.8 x10 ⁹	2
Nitrobenceno	3.9 x10 ⁹	0.09
Naftaleno	5 x10 ⁹	3 x10 ³
2-cresol	1.1 x10 ¹⁰	1.2 x10 ³
Ácido acético	1.6 x10 ⁷	< 3 x10 ⁻⁵
Ácido fórmico	1.3 x10 ⁸	5

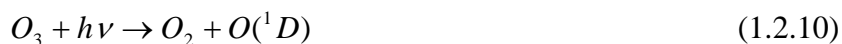
Compuesto	$k_{HO\cdot}$ ($L mol^{-1} s^{-1}$)	k_{O_3} * ($L mol^{-1} s^{-1}$)
Ácido malónico	2×10^7	< 4
Ácido salicílico	2.2×10^{10}	< 500
Piridina	2.7×10^9	0.01
Tricloroetileno	4.2×10^9	17

Condiciones: pH=2; T= 20° C. * Presencia de inhibidores de la vía radical (t-butanol)

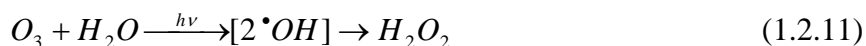
Tabla 1.2.2. Comparación de las constantes cinéticas de las reacciones del ozono y el radical hidroxilo con varios compuestos orgánicos.

Sin embargo, la combinación UV/O₃ genera la suficiente concentración de radicales hidroxilo para este tipo de procesos de mineralización, y por tanto se ha convertido en uno de los POAs más utilizado para la degradación de compuestos orgánicos en general como ácidos, alcoholes y organoclorados de bajo peso molecular (dihalometanos, trihalometanos...).

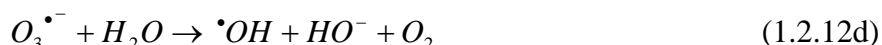
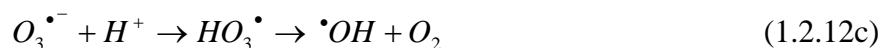
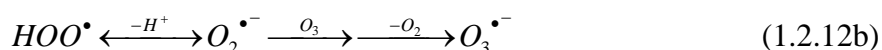
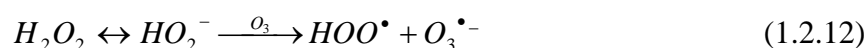
Para explicar la generación de radicales hidroxilo se ha propuesto un proceso de dos etapas. En la primera etapa se produce la homólisis fotoinducida de la molécula de ozono (1.2.10) y en la segunda la producción de radicales hidroxilo como consecuencia de la reacción de oxígeno atómico O(¹D) con agua (2) [Peyton et al., 1988; Yue, 1992]:



Sin embargo, los radicales hidroxilo se recombinan generando peróxido de hidrógeno; por lo tanto la fotólisis del ozono en disolución puede ser representada por la reacción (1.2.11).



Y la química implicada en la generación de radicales hidroxilo mediante el proceso O₃/UV a partir del peróxido de hidrógeno se puede resumir como sigue [Prosek, 1996]:



Peyton et al. (1988) sugieren que la iniciación puede ocurrir por la reacción del ozono con las especies HO^\bullet o HOO^\bullet , o bien mediante la fotólisis del peróxido de hidrógeno. La reacción con agua del radical anión ozonato $O_3^{\bullet-}$ es rápida (1.2.12d). La descomposición espontánea del ozonato también ha sido propuesta (1.2.14) [Morkovnik et al., 1979]:



Y así, como queda descrito en (1.2.13), los radicales hidroxilo reaccionan con las sustancias orgánicas.

Por otro lado, uno de los principales inconvenientes con que se encuentra el sistema O_3/UV es la limitación en la transferencia de materia debido a la baja solubilidad del ozono en agua. De esta manera, el diseño de instalaciones experimentales juega un papel decisivo en la obtención de resultados óptimos. Glaze [1992b] recomienda reactores fotoquímicos tipo tanque agitado para obtener los mejores rendimientos en la transferencia de materia, aunque otros autores como Hayashi et al. [1993] han comprobado la eficacia de los contactores líquido-gas en la eliminación de compuestos organoclorados.

Como se ha comentado anteriormente son principalmente alcoholes alifáticos saturados, ácidos carboxílicos y otros compuestos resistentes a la ozonización las sustancias orgánicas más tratadas mediante el sistema O₃/UV ya que la velocidad de degradación de estos compuestos se incrementa sensiblemente respecto a la ozonización. Sirvan como ejemplo los estudios de Ikemizu et al. [1987] sobre la degradación del ácido malónico; los de Beltran et al. [1994] y los de Zwiener et al. [1993] sobre degradación de atrazina y metil-paratión, así como los de Lai et al. [1995] correspondientes a la simazina y los de Philip [1987] en los que estudia la degradación de hasta 11 plaguicidas distintos.

Además del estudio particular de degradación de algunos compuestos orgánicos, este proceso también se ha utilizado para el tratamiento de aguas residuales de industrias como la papelera. Así, se ha estudiado el tratamiento de estos vertidos industriales mediante O₃/UV observándose la reducción de parámetros como DQO, color y concentración de compuestos halogenados, estableciéndose tras un estudio económico, las condiciones óptimas para el diseño de aparatos y procesos [Munter et al. 1993].

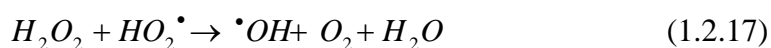
1.2.4. Sistema Radiación Ultravioleta-Peróxido de Hidrógeno (UV/H₂O₂).

Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas la combinación de la radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno parece ser muy interesante cuando se desea un agua con alto grado de pureza. Este POA implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno y consiguientes reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura del enlace O-O por la acción de la radiación ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo [Legrini et al., 1993; Peyton et al., 1986]:



A continuación el radical $\cdot OH$ puede atacar al peróxido de hidrógeno dando lugar a la siguiente secuencia de reacciones [Baxendale et al., 1957]:





Al mismo tiempo, al estar presentes en el medio los contaminantes orgánicos se inician las reacciones ya comentadas de éstos con los diferentes radicales formados.

En los últimos años se han realizado gran número de investigaciones acerca de la capacidad de este sistema para degradar sustancias contaminantes disueltas en agua, especialmente trihalometanos y sus precursores; aunque la literatura referente al tratamiento de plaguicidas por este proceso no es abundante.

Sundstrom et al. [1986] investigaron la eficacia del sistema con una gran variedad de compuestos alifáticos y aromáticos encontrando una gran dependencia entre la estructura del compuesto y su reactividad. Estos autores observaron que la secuencia de reactividad era tricloroetileno >cloroformo>diclorometano>tetracloroetano>tetracloruro de carbono para compuestos alifáticos y triclorofenol>tolueno>benceno>diclorofenol>fenol>clorobenceno>clorofenol para compuestos aromáticos.

Glaze et al. [1987] ensayaron la destrucción del TCE (tricloroetileno) con UV/H₂O₂ en un reactor tanque agitado que operaba en continuo, de 70 L de capacidad y dotado de una lámpara de Hg de baja presión, observando como el TCE se descomponía a una velocidad razonable.

También se estudió este proceso de oxidación obteniendo un modelo cinético que fue comprobado para la oxidación de bajas concentraciones de 1,2-dibromo-3-cloropropano [Lay, 1989].

La influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en estos tratamientos también ha sido estudiada encontrándose cómo, en casi todos los casos, la velocidad de degradación del producto a eliminar aumenta al hacerlo la concentración de peróxido de hidrógeno hasta llegar a un valor óptimo de ésta para la cual la velocidad de desaparición del producto es máxima. Se ha realizado este estudio para la atrazina y sus

subproductos observándose cómo unas concentraciones aproximadamente 10^{-3} y 10^{-2} M en peróxido de hidrógeno son las óptimas para la atrazina y sus subproductos desetilatrazina y desisopropilatrazina, respectivamente.

La mayor eficacia del sistema UV/H₂O₂ (para un valor óptimo de peróxido de hidrógeno) frente a la fotólisis mediante radiación UV y al H₂O₂ de forma aislada se ha comprobado en la degradación de diversos compuestos por diferentes autores; sirva como ejemplo los resultados obtenidos por Sundstrom et al. [1992] para el benceno: con una concentración inicial de benceno de $7.5 \cdot 10^{-5}$ M; una concentración de H₂O₂ de 10^{-3} M y después de 90 minutos de reacción se produce la degradación casi completa del benceno mediante el proceso UV/H₂O₂, mientras que la degradación es del 50 % para el tratamiento con radiación UV y apenas un 5 % para la oxidación con H₂O₂.

El sistema de oxidación avanzada UV/H₂O₂ ha sido utilizado no sólo para la degradación de determinados compuestos individuales sino que su aplicación práctica se basa en su capacidad para el tratamiento de aguas con gran diversidad en la carga contaminante.

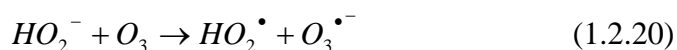
1.2.5. Sistema O₃/H₂O₂.

La acción directa del ozono sobre determinados contaminantes típicos del agua es ventajosa, tal y como se ha expuesto anteriormente, debido a su capacidad para degradar compuestos orgánicos de elevado peso molecular. Sin embargo, la ozonización conduce a pequeños compuestos que son refractarios al ozono, por lo que en muchos casos resulta conveniente la utilización de un nuevo oxidante menos selectivo que el ozono molecular. Con este objetivo se ha investigado la conveniencia del peróxido de hidrógeno en combinación con el ozono.

Por otra parte, el sistema de oxidación combinado O₃/H₂O₂ produce mayores rendimientos de conversión que la ozonización, en aquellos casos en los que la reacción directa ozono-contaminante sigue un régimen cinético lento debido a los problemas de transferencia de materia gas-líquido. En estas circunstancias resulta conveniente un proceso de oxidación avanzada como el que se puede conseguir añadiendo una pequeña

cantidad de peróxido de hidrógeno a la disolución acuosa sobre la que se hace burbujear ozono [Glaze et al., 1992a].

El peróxido de hidrógeno en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado en la especie iónica hidroperóxido, HO_2^- (reacc. 1.2.19), la cual reacciona con ozono provocando la descomposición del mismo (reacc. 1.2.20) y dando lugar a una serie de reacciones en cadena con la participación del radical hidroxilo [Andreozzi et al., 1999]. De este modo el contaminante disuelto en agua es susceptible de oxidación por dos vías simultáneas: vía directa o reacción molecular con el ozono y vía radical o reacción con el radical hidroxilo.



En los últimos años varios grupos de investigación han dedicado su actividad al estudio de este sistema, con objeto de determinar los casos de aplicación y las condiciones óptimas de utilización. Aieta et al. [1988] estudiaron la degradación mediante O_3/H_2O_2 de compuestos organoclorados como son el tricloroetileno y el tetracloroetileno, que fácilmente se detectan en el agua tras la desinfección con cloro o dióxido de cloro. Este estudio se ha realizado en una instalación con dimensiones de planta piloto provista de

un contactor ozono-agua y un tanque desde el que se bombea el peróxido de hidrógeno. La conclusión más significativa de este trabajo es que este sistema de oxidación puede resultar económicamente rentable para la eliminación de determinados contaminantes específicos del agua, como son los hidrocarburos halogenados.

También se ha investigado la eliminación de hidrocarburos halogenados de aguas residuales mediante este proceso de oxidación, variando la relación másica de ambos agentes oxidantes, encontrándose como relación óptima 0.4 mg de peróxido de hidrógeno / mg de ozono [Bauman et al., 1990]. Una relación parecida (0.5 mg de peróxido de hidrógeno / mg de ozono) es obtenida en un trabajo realizado sobre la degradación de herbicidas con el grupo S-triazina [Paillard et al., 1988].

Otra de las aplicaciones encontradas para este POA es la decoloración del efluente acuoso de industrias papeleras. Murphy et al. [1993] han estudiado en planta piloto la eliminación del color, de organoclorados y de la biotoxicidad en las aguas residuales alcalinas de una industria papeleras, obteniéndose una correlación experimental entre la pérdida de color, las dosis de ozono y peróxido de hidrógeno y el pH.

Uno de los campos de mayor estudio de este sistema de oxidación es la degradación de plaguicidas en agua. Allemane et al. [1993] realizaron un estudio detallado de varios plaguicidas, (lindano, mercoprop e isoproturon), observando una conversión de plaguicida superior al 99 % en todos los casos para 12 minutos de oxidación en un reactor semicontinuo al que se alimentaban unas dosis de ozono y peróxido de hidrógeno de 2.5 y 100 mg/h, respectivamente. En este mismo sentido Beltrán et al. [1994b] han estudiado la degradación de mercoprop en agua con ozono y ozono combinado con peróxido de hidrógeno. En diferentes experimentos en los cuales se mantenía constante la dosis de ozono y se variaba la concentración inicial de peróxido de hidrógeno se observaba, para un tiempo de reacción dado, que la velocidad de desaparición de mercoprop aumentaba al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno, hasta llegar a un valor óptimo de 10^{-2} M a partir del cual se observaba un efecto negativo de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de oxidación, llegando incluso, para concentraciones superiores a 10^{-1} M, a obtenerse conversiones de mercoprop más bajas que en la ozonización. La explicación de este hecho se fundamenta en que para elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno, la

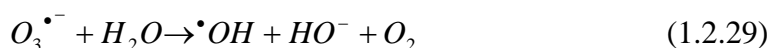
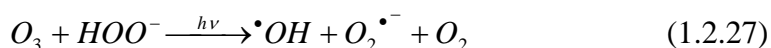
velocidad de consumo de radicales hidroxilo generados, por parte del peróxido de hidrógeno, se hace elevada, no permitiendo la degradación del producto (1.2.25) [Pichat et al., 1995]. El radical generado HO_2^\bullet es menos activo que el $^\bullet OH$ [Wolfrum et al., 1994]:



Otro ejemplo de comparación de degradación de plaguicidas por ambos métodos (O_3 y O_3/H_2O_2) es el trabajo de Roche et al. [1995] en el que trabajan con atrazina, isoproturón, linurón, aldicarb, lindano, HCB, α -endosulfán, aldrin, malatión, metilparatión y terbutryn.

1.2.6. Sistema $O_3/H_2O_2/UV$.

Otra alternativa posible para la obtención de radicales hidroxilo es combinar los dos sistemas binarios anteriores UV/H_2O_2 y O_3/H_2O_2 obteniéndose la terna $O_3/H_2O_2/UV$. Las reacciones que conducen a la generación de radicales hidroxilo pueden resumirse como sigue [Prousek, 1996]:



De nuevo, los radicales hidroxilo son considerados los intermedios más importantes, iniciando la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos. La adición de H_2O_2 resulta una neta mejora debido a la producción mayoritaria de $^\bullet OH$ y, además, está reforzada por la generación fotoquímica de $^\bullet OH$ vista en apartados anteriores.

Los trabajos experimentales dedicados al proceso $O_3/H_2O_2/UV$ están, en su mayor parte, enfocados al diseño de instalaciones industriales. Han sido construidos reactores en escala piloto para la explotación de este método a escala técnica [Lewis et al., 1990].

Wallace et al. [1988] han estudiado la degradación de trihalometanos en aguas superficiales. Para ello han utilizado un reactor semicontinuo con un volumen de 9 L provisto de una lámpara de mercurio de baja presión que proporcionaba radiación ultravioleta de 254 nm. Con unas dosis de 20 y 30 mg/L para el peróxido de hidrógeno y el ozono, respectivamente, conseguían reducir las concentraciones de trihalometanos por debajo del 40 % en una hora de reacción.

Zeff et al. [1989; 1990] han obtenido patentes de este sistema para la oxidación de varios compuestos orgánicos disueltos en agua como son dimetilhidrazina, cloruro de metileno, clorobenceno, benceno, tricloroetileno, etc.

En la Tabla 1.2.3 se recoge un ejemplo de cada uno de los trabajos citados anteriormente.

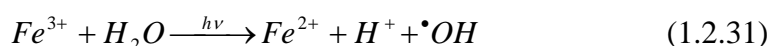
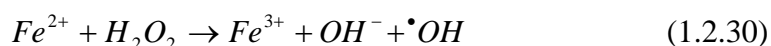
Compuesto	Lámpara	pH/T(°C)	Dosis de H_2O_2	Dosis de Ozono	C_0 (mg L ⁻¹)	t (min.)	% degrad.
Trihalometanos	Hg baja presión	7/-	20 mg L ⁻¹	30 mg L ⁻¹	-	60	60
	(6W)						
TCE	Hg de baja presión	7.2/20	13 mg L ⁻¹	110 mg L ⁻¹	70	40	98
	(65W)						

Tabla 1.2.3. Degradación de compuestos mediante el sistema $O_3/H_2O_2/UV$.

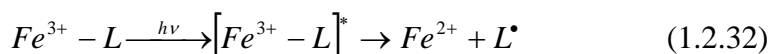
1.2.7. Método Fenton y Foto-Fenton.

El reactivo de Fenton (descrito por H. J. H. Fenton a finales del siglo XIX) consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos que proporciona otra importante fuente de radicales hidroxilo (reacc. 1.2.30). Bajo condiciones ácidas (pH 2-

4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos [Ruppert et al., 1993; Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Sun et al., 1993a; Venkatadri et al., 1993]. Por otra parte, las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/visible [Bauer et al., 1999; Hoigné et al., 1976; Huston et al., 1999; Parra et al., 2000; Pignatello, 1992; Ruppert et al., 1994] llamándose entonces proceso o método Foto-Fenton. En este caso, el proceso se convierte en catalítico ya que el ión Fe^{2+} oxidado en la reacción de Fenton (reacc. 1.2.30) se reduce de nuevo por acción de la radiación (reacc. 1.2.31).



Las reacciones (1.2.30) y (1.2.31) describen los procesos reales de una manera muy simple. Una descripción más detallada involucra a varios complejos de hierro (los posibles ligandos L son OH^- , H_2O , HO_2^- , HSO_3^-/SO_3^{2-} , Cl^- , carboxilatos...) que exhiben amplia absorción de radiación hasta 600 nm, lo que significa que una considerable fracción del espectro solar puede ser aprovechada.



Las especies férricas excitadas exhiben transiciones de transferencia de carga ligando-metal, como se describe en la reacción (1.2.32), alcanzando la producción de los deseados radicales.

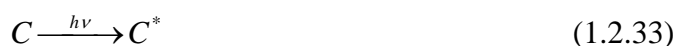
Este método también se ha ensayado para la degradación de plaguicidas en agua [Balmer et al., 1999; Doong et al., 1998; Engwall et al., 1999; Huston et al., 1999]. Como ejemplos se puede citar la degradación de baygon, carbaril, picloram, 2,4-D, 2,4,5-T, y atrazina a pH 6; aunque el triflurin reacciona más lentamente en estas condiciones [Sun et al., 1993b]. Especialmente interesantes resultan los trabajos de Bauer et al. [1999], Fallmann et al. [1999a] y Fallmann et al. [1999b] llevados a cabo en una planta piloto de la Plataforma Solar de Almería; en los que se estudia la

degradación mediante radiación solar de la misma mezcla de formulaciones comerciales utilizada en esta tesis (ver parte experimental).

1.2.8. Fotocatálisis heterogénea.

Los catalizadores son sustancias que modifican la velocidad de las reacciones químicas, sin sufrir ellas una alteración química permanente. Los catalizadores no actúan sólo por presencia, sino que toman parte activa en las reacciones, formando con los reactivos ciertos *compuestos intermedios*, que después se descomponen y regeneran el catalizador.

El término fotocatálisis implica la combinación de fotoquímica con catálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatálisis puede ser definida como la “aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador”. Los procesos heterogéneos emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa) para la catálisis. Toda descripción del mecanismo de una fotorreacción comienza con la absorción de un fotón. En el caso de los procesos catalíticos homogéneos (reacciones 1.2.33-34-35), la interacción de especies capaces de absorber fotones (complejos de metales de transición, colorantes orgánicos, etc.), un sustrato o reactivo (ej.: el contaminante) y luz pueden conducir a la modificación química del sustrato. La especie capaz de absorber fotones (C) es activada y acelera el proceso por interacción a través de un estado de excitación (C^{*}). En el caso de la fotocatálisis heterogénea (reacciones 1.2.36-37-38), la interacción de fotones produce la aparición de pares electrón/hueco (e⁻ y h⁺), siendo el catalizador un semiconductor (ej.: TiO₂, ZnO, etc.). En este caso, los electrones excitados son transferidos a especies reducibles (Ox₁) al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones provenientes de especies oxidables (Red₂) que ocupan los huecos. En ambas direcciones, el flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado.





El concepto de fotocatalisis heterogénea es simple: el uso de un semiconductor sólido estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido. Por definición, el sólido puede ser reutilizado después de actuar en el sistema redox sin sufrir cambios significativos.

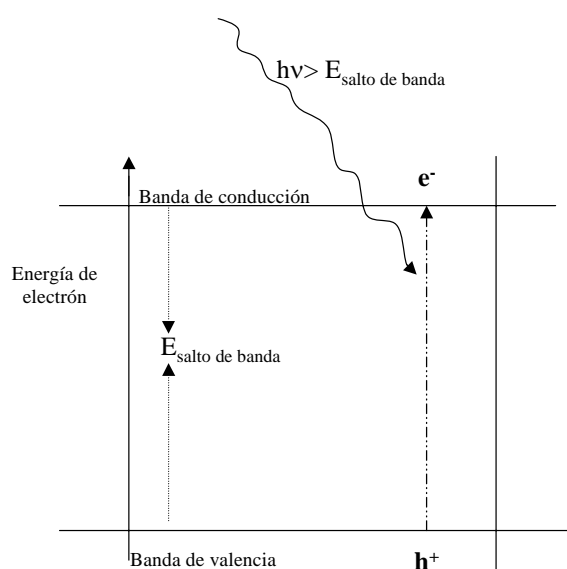


Figura 1.2.1. Diagrama energético de un semiconductor durante la fotoexcitación.

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de carga ocurre a través de la interfase sólido-líquido como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hacia la superficie. Durante la fotoexcitación (figura 1.2.1), cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par e^-/h^+).

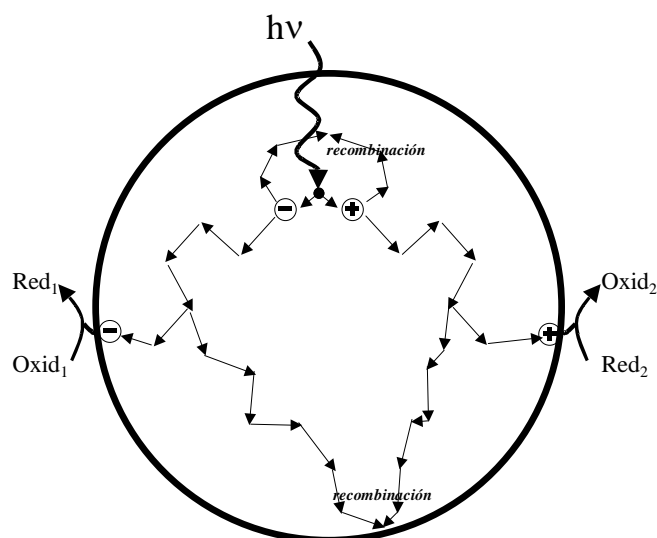


Figura 1.2.2. *Comportamiento de electrones y huecos en una partícula de semiconductor iluminado en contacto con un electrolito.*

En el caso de partículas de semiconductor, no hay contacto óhmico para extraer la mayoría de pares e^-/h^+ y transferirlas por un conductor externo hacia un segundo electrodo. Esto significa que las dos cargas del par reaccionarían en la interfase semiconductor/electrolito con especies en disolución. En estas condiciones la cantidad de carga transferida al electrolito debe ser igual y opuesta por cada una de las dos cargas del par. Cuando los pares e^-/h^+ son generados en una partícula de semiconductor, ambos migran desde el interior de la partícula del semiconductor hacia la superficie. Si los pares son separados lo suficientemente rápido pueden ser usados para reacciones químicas en la superficie del fotocatalizador como, por ejemplo, la oxidación o reducción de contaminantes (Figura 1.2.2).

Los óxidos y sulfuros metálicos representan una extensa clase de materiales semiconductores capaces de tener aplicaciones fotocatalíticas. En la Tabla 1.2.4 aparecen algunos compuestos semiconductores, los cuales han sido utilizados para reacciones fotocatalíticas. La columna final de la tabla indica la longitud de onda de la radiación requerida para activar el catalizador. De acuerdo con la ecuación de Planck, la radiación capaz de producir el salto de banda (formación del par e^-/h^+) debe ser de una longitud de onda (λ) igual o menor que la calculada mediante la ecuación 1.2.39:

$$\lambda = \frac{hc}{E_G} \quad (1.2.39)$$

donde E_G es la energía de salto de banda del semiconductor, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	390
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Tabla 1.2.4. *Propiedades de varios semiconductores.*

En definitiva, una partícula de semiconductor es un fotocatalizador ideal para una reacción específica si:

- Los productos formados son altamente específicos.
- El catalizador permanece inalterado durante el proceso.
- La formación de los pares electrón/hueco es necesaria (pares generados por absorción de fotones con energía igual o mayor para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción).
- La energía de los fotones no es almacenada en los productos finales, siendo una reacción exotérmica y sólo cinéticamente modificada.

1.3. APLICACIÓN DE LA RADIACIÓN SOLAR A LA FOTOCATÁLISIS. FOTOCATÁLISIS SOLAR.

Diferentes sustancias semiconductoras han sido probadas bajo condiciones similares para la degradación de los mismos compuestos. Generalmente se ha demostrado que el dióxido de titanio (TiO_2) es una de las más activas [Andreozzi et al., 1999; Guillard et al., 1999; Herrmann, 1999a; Herrmann et al., 1999d; Prousek, 1996]. Sólo el óxido de zinc (ZnO) es tan activo como el TiO_2 , pero la fuerte resistencia del TiO_2 a las distintas sustancias químicas y a la fotocorrosión [Pelizzetti, 1995], así como su bajo coste e inocuidad, han sido determinantes en la elección de esta sustancia para la realización de este trabajo. Además, el TiO_2 tiene un interés especial cuando se usa radiación UV solar. Esto es debido a su apropiada separación energética entre las bandas de valencia y conducción (ver tabla 1.2.4), la cual puede ser sobrepasada por la energía contenida en un fotón solar. Otras sustancias semiconductoras (como CdS o GaP) absorben grandes fracciones del espectro solar y pueden formar intermedios enlazados a la superficie químicamente activos, pero desafortunadamente, se degradan durante los distintos ciclos catalíticos que ocurren en la fotocatalisis heterogénea. Otras sustancias semiconductoras se descartan por su elevado coste. Por lo tanto, la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas de desecho usando suspensiones irradiadas de TiO_2 es uno de los POAs más prometedores y los proyectos de I+D en este campo han crecido rápidamente durante los últimos años (Figura 1.3.1).

Como se ha descrito anteriormente, cuando se han tratado los POAs, se cree que el radical $\cdot\text{OH}$ es la principal especie oxidante, responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados, aunque en el caso del empleo del TiO_2 existen autores que defienden el papel desempeñado en el proceso de degradación, mediante transferencia electrónica, por los huecos (h^+) producidos en la banda de valencia del semiconductor [Andreozzi et al., 1999; Herrmann, 1999a; Pelizzetti, 1995; Prousek, 1996; Serpone, 1994, 1995a; Spacek et al., 1995].

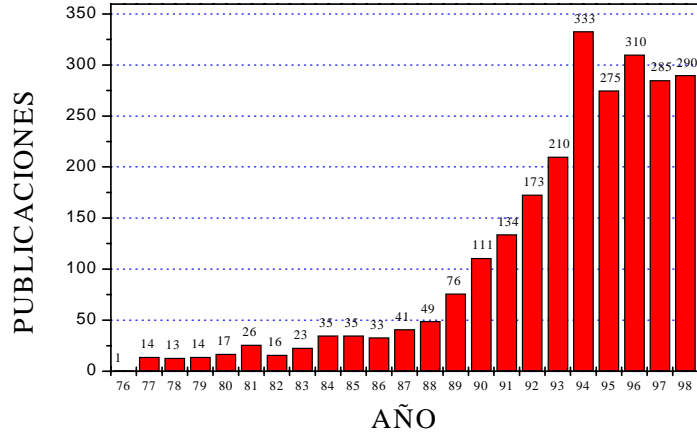
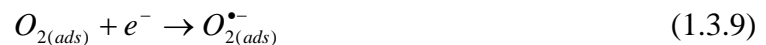
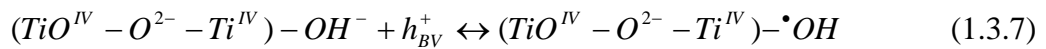
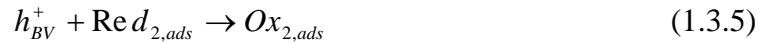
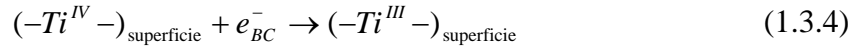
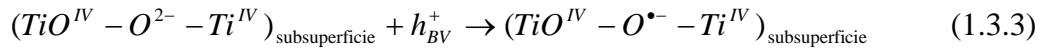
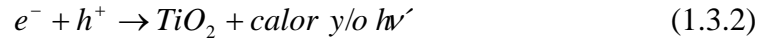


Figura 1.3.1. Distribución anual de las publicaciones (1976-1998) sobre fotocatalisis con TiO_2 recopiladas por Blake [1994-1999].

La formación de estos radicales, así como otros procesos que pueden tener lugar durante la fotocatalisis mediante el uso de TiO_2 se pueden explicar mediante las siguientes reacciones [Serpone et al., 1993]:



La primera consecuencia, tras la absorción de radiación (UV cercano, $\lambda < 387$ nm), es la generación de pares e^-/h^+ que se separan entre la banda de valencia y la de conducción (ec. 1.3.1). Ambos migran rápidamente hacia la superficie [Bahnmann et al., 1993],

donde el h^+ es atrapado por trampas de energía subsuperficial ($Ti^{IV}-O^{2-}-Ti^{IV}$) y el e^- por trampas superficiales ($-Ti^{IV}$ -, ec. 1.3.3. y 1.3.4), o bien por trampas externas mediante donantes de electrones ($Red_{2,ads}$) y captadores de electrones ($Ox_{1,ads}$) respectivamente (ec. 1.3.5 y 1.3.6).

Para impedir la recombinación de los pares generados (ec. 1.3.2), se requiere que Red_2 y Ox_1 estén previamente adsorbidos en la superficie, antes de la excitación del catalizador por la radiación. Si el disolvente es oxidorreductoramente activo (agua), también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de TiO_2 hidratada e hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales $\bullet OH$ enlazados a la superficie (ec. 1.3.7 y 1.3.8). No obstante, debe remarcarse que incluso los electrones y huecos atrapados pueden recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula (ec. 1.3.2). Para prevenir este proceso el electrón debe ser capturado por oxígeno molecular preadsorbido formando el radical superóxido $O_2^{\bullet -}$.

Sea cual sea la ruta de formación, es de sobra conocido que el oxígeno y el agua son esenciales para los procesos de fotodegradación, en presencia de TiO_2 . No existe degradación en ausencia de alguno de ellos. Por otro lado, las especies oxidantes formadas (en particular los radicales hidroxilo) reaccionan rápidamente con la mayoría de las sustancias orgánicas. Por ejemplo, en compuestos aromáticos se produce la hidroxilación de la parte aromática y sucesivos pasos de oxidación/adición llevan a la apertura del anillo. Los aldehídos y ácidos carboxílicos resultantes son descarboxilados y finalmente producen CO_2 (fotomineralización). No obstante, el principio que gobierna la eficiencia de la degradación fotocatalítica oxidativa es la minimización de la recombinación e^-/h^+ y la potenciación, en la interfase catalizador-disolvente, de la transferencia electrónica para “capturar” los electrones y/o huecos fotogenerados. Este principio será discutido con detalle posteriormente.

1.3.1. Radiación Solar.

Como se deduce de lo anteriormente expuesto, la clave del proceso de fotocátalisis heterogénea, mediante TiO_2 , se basa en la existencia de una fuente de radiación ultravioleta, se considera conveniente por tanto, tratar el tema de la radiación solar y de su componente UV.

La energía que proviene del Sol, del que la tierra recibe una potencia de 1.7×10^{14} kW, supone 1.5×10^{18} kWh por año, aproximadamente 2.8×10^4 veces la consumida en el mundo en ese mismo período (figura 1.3.2). La radiación en el exterior de la atmósfera terrestre es de una longitud de onda comprendida entre $0.2 \mu\text{m}$ y $50 \mu\text{m}$, ese intervalo se reduce a $0.3\text{-}3 \mu\text{m}$ cuando la radiación alcanza la superficie terrestre, debido a la absorción de aquella por parte de diferentes componentes atmosféricos (ozono, oxígeno, dióxido de carbono, aerosoles, vapor de agua, nubes). La radiación solar que alcanza la superficie terrestre, sin ser absorbida o desviada, se denomina radiación directa, mientras que la que ha sido desviada, pero también alcanza la superficie, se denomina radiación difusa y la suma de ambas se conoce como radiación global. En general, la componente directa de la radiación global en días nublados es mínima y la componente difusa es máxima, produciéndose la situación contraria en días despejados.

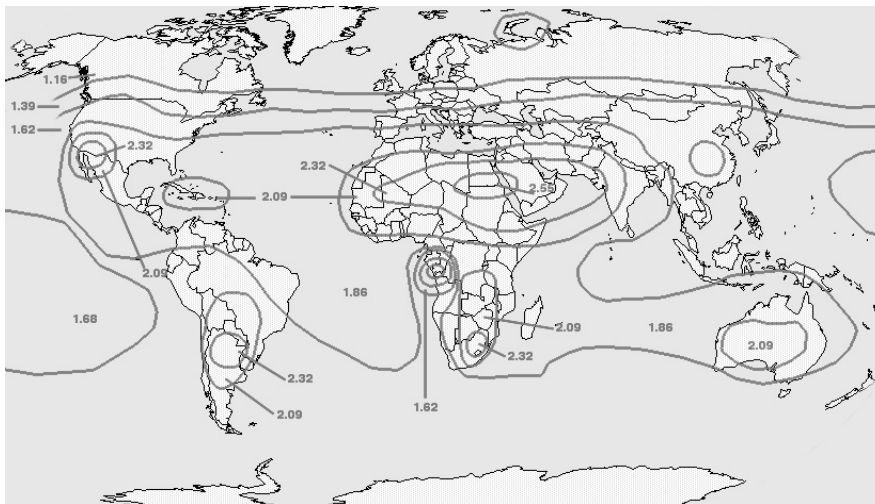


Figura 1.3.2. Irradiancia solar mundial ($MWh m^{-2} \text{año}^{-1}$)

La figura 1.3.3 muestra el espectro estándar de radiación solar (American Society for Testing and Materials, ASTM) [Hulstrom et al., 1985] sobre la superficie terrestre en un día claro.

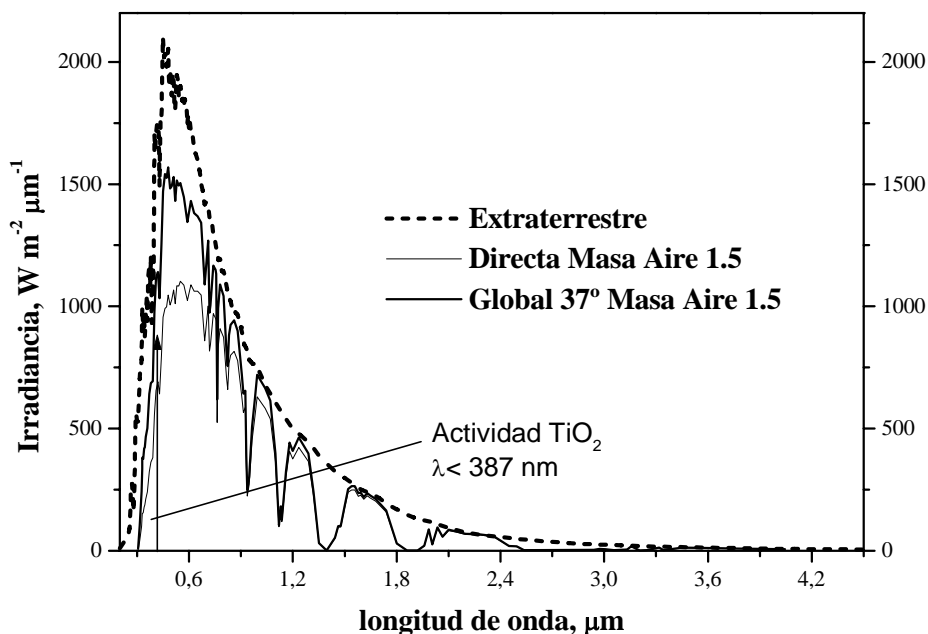


Figura 1.3.3. Espectro de la radiación solar desde $0.2 \mu\text{m}$ hasta $4.5 \mu\text{m}$.

Los datos de irradiancia espectral son para un ángulo cenital del sol de 48.19° . Este ángulo cenital corresponde a una masa de aire (MA) de 1.5 (figura 1.3.4), que es la relación entre la longitud de paso a través de la atmósfera de un rayo solar con un ángulo cenital de 48.19° y la longitud de paso de un rayo cuando el sol se encuentra en posición vertical (mediodía solar o cenit).

La irradiancia global con una $MA = 1.5$ está representada en la figura 1.3.3 para una inclinación de 37° respecto a la horizontal. El ángulo de 37° de inclinación es precisamente la latitud de la Plataforma Solar de Almería, donde se han llevado a cabo los ensayos que se presentarán posteriormente. En la figura 1.3.3 se aprecia claramente la escasa proporción del espectro solar que puede utilizarse en el proceso de fotocatalisis con TiO_2 , pero al ser la fuente de energía tan barata y abundante, aún con estas limitaciones se hace interesante su utilización.

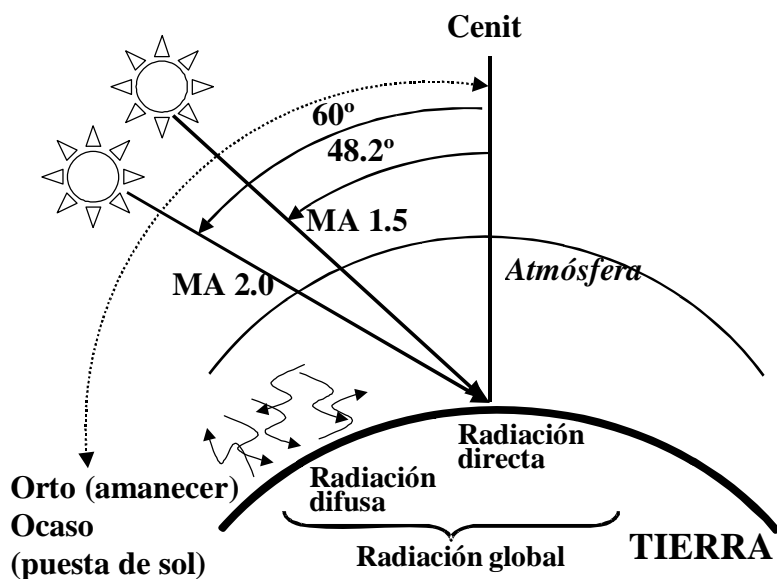


Figura 1.3.4. Representación esquemática del concepto de masa de aire.

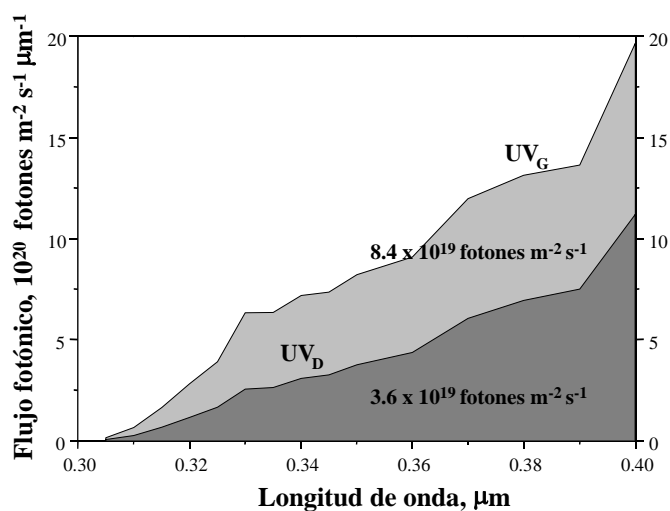


Figura 1.3.5. Espectro UV en la superficie terrestre (estándar ASTM).

Medidas realizadas de radiación UV demuestran que la relación existente entre la parte UV del espectro solar y el total, está comprendida entre un 3.5 % y 8 % [Riordan et al., 1990], aunque esta relación suele variar para un emplazamiento determinado entre días nublados y despejados. El porcentaje de radiación UV global (directa + difusa), con respecto a la total global, suele aumentar al disminuir la transmisividad de la atmósfera, debido esto principalmente a nubes, pero también a aerosoles y polvo. De hecho, la

relación porcentual media entre radiación UV y total de días nublados está hasta dos puntos por encima de los valores de días despejados, para cada emplazamiento determinado. Esto puede suponer que el proceso de fotocátalisis tenga un rendimiento aceptable incluso con la presencia de nubes.

Los dos espectros de la figura 1.3.5 corresponden al mismo espectro representado en la figura 1.3.3 para la franja UV del espectro solar [ASTM, 1987].

El menor de los espectros corresponde a la UV directa (radiación sin desviar) y su valor alcanza los 22 W m^{-2} entre 300 y 400 nm; el mayor corresponde a la UV global (suma de directa más difusa) y su valor es de 46 W m^{-2} . Estos dos valores dan una idea de la energía UV procedente del Sol y disponible para reacciones fotocatalíticas mediante TiO_2 , que como se ha comentado anteriormente, su actividad hasta 387 nm únicamente permite aprovechar una parte de este espectro UV. No obstante, los valores descritos de radiación UV varían de un emplazamiento a otro y, por supuesto, a lo largo del día y entre diferentes épocas del año, por lo que será necesario conocer estos datos en cada lugar y en tiempo real. Las correspondientes medidas radiométricas utilizadas en este trabajo han sido recogidas en el mismo lugar y al mismo tiempo donde y cuando se han realizado los ensayos fotocatalíticos.

1.3.2. Tecnología de los colectores solares.

Tradicionalmente se han clasificado los diferentes sistemas de aprovechamiento de la radiación solar, o colectores solares, dependiendo del grado de concentración alcanzado con ellos. La *relación de concentración* (RC) puede ser definida como la relación entre el área de superficie de captación de radiación (o área de apertura) y el área del reactor (área del componente que recibe la radiación solar concentrada, esté completamente iluminada o no). Esta RC influye directamente en la temperatura de trabajo del sistema y, de acuerdo con este criterio, los colectores se clasifican en tres tipos:

- Sin concentración o baja temperatura, hasta 150° C .
- Concentración media o media temperatura, desde 150° C hasta 400° C .
- Alta concentración o temperatura, por encima de 400° C .

Esta tradicional clasificación considera únicamente el rendimiento térmico de los colectores solares. Sin embargo, en aplicaciones fotocatalíticas, el factor térmico es irrelevante (incluso un aumento de temperatura puede desfavorecer la adsorción de los reactivos en el catalizador ya que es un proceso exotérmico espontáneo) y lo realmente importante es la cantidad de radiación de longitud de onda deseada que se recoge.

Los colectores solares sin concentración (figura 1.3.6) se caracterizan por ser estáticos y no poseer ningún tipo de seguimiento solar. Usualmente consisten en una placa plana, en muchos casos situada hacia el sol mediante una inclinación determinada, dependiente del emplazamiento geográfico dónde se sitúe. Sus principales ventajas son su simplicidad y su bajo coste, ya que la radiación solar que captan es suficiente para muchas aplicaciones. Un ejemplo es la tecnología doméstica de agua caliente.

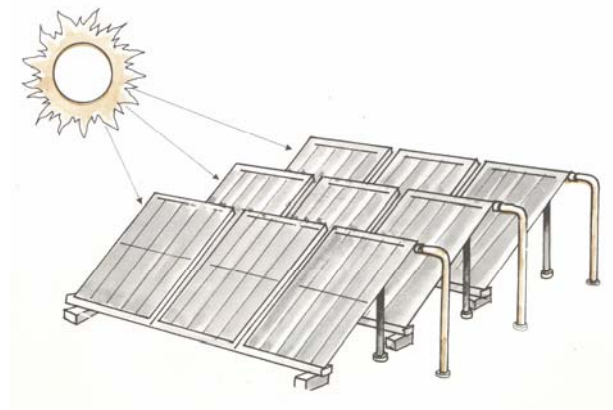


Figura 1.3.6. *Colectores solares sin concentración para aplicaciones domésticas de agua caliente.*

Los colectores solares de concentración media concentran la luz solar entre 5 y 50 veces. En este grupo se encuentran los colectores cilindro-parabólicos (PTC) y los colectores holográficos (formados por lentes de Fresnel). Los primeros tienen una superficie reflectante de forma parabólica (figura 1.3.7) que concentra la radiación sobre un receptor tubular situado en el foco de la parábola, pueden ser de seguimiento en un eje, bien acimutal (movimiento este-oeste alrededor de un eje situado norte-sur) o de altura (movimiento norte-sur alrededor de un eje orientado este-oeste), o de seguimiento en dos ejes (acimutal + altura). Los colectores holográficos consisten en superficies

refractantes (parecidas a lentes convexas) que desvían la radiación, al mismo tiempo que la concentran en un foco.



Figura 1.3.7. *Colector solar de media concentración instalado en la Plataforma Solar de Almería.*



Figura 1.3.8. *Colector solar de alta concentración instalado en la PSA.*

Los colectores de alta concentración suelen tener un foco puntual en vez de lineal y se basan en un paraboloide de revolución con seguimiento solar (figura 1.3.8).

Concentran la radiación solar entre 100 y 10000 veces y requieren elementos ópticos de precisión. En esta categoría están incluidos los discos parabólicos y los hornos solares.

Hasta ahora los colectores solares utilizados para tratamiento de aguas contaminadas mediante fotocátalisis corresponden a las dos primeras categorías.

1.3.3. Colectores solares para descontaminación de aguas. Características.

Los materiales específicos necesarios para aplicaciones fotocatalíticas tienen mucho en común con los usados para aplicaciones térmicas. Como resultado, los sistemas fotocatalíticos y reactores han seguido los diseños de los colectores térmicos, como son los colectores cilindro-parabólicos (PTC) y los colectores sin concentración. En este punto, sus diseños deben divergir debido a:

- El fluido debe estar expuesto a la radiación solar UV y, por lo tanto, el material que compone el receptor debe ser transparente a la radiación UV.
- La temperatura no representa un papel significativo en los procesos fotocatalíticos, así que el aislamiento térmico no es necesario.



Figura 1.3.9. *Colector cilindro-parabólico adaptado para fotocátalisis solar.*

Las primeras plantas piloto con reactores para descontaminación solar fueron desarrollados al final de la década de los años 80 por los Laboratorios Nacionales Sandia en EE.UU. (figura 1.3.9) donde PTCs para aplicaciones térmicas fueron modificados simplemente reemplazando el tubo receptor por un tubo de Pyrex a lo largo del cual fluía el agua contaminada [Anderson et al., 1991]. Desde entonces, diferentes conceptos con una amplia variedad de diseños han sido propuestos y desarrollados en todo el mundo, en un continuo esfuerzo por aumentar el rendimiento y reducir los costes de los sistemas de descontaminación.

Una de las cuestiones más importantes en el diseño de reactores es la decisión entre sistemas de colectores con o sin concentración [Fernández-Ibáñez et al., 1999]. Los sistemas de concentración tienen la ventaja de tener un área de reactor-tubos menor, lo que puede significar un circuito menor y con mayor facilidad para confinar, controlar y manipular el agua a tratar. La alternativa de utilizar reactores con una alta calidad en la transmisividad de la radiación UV y mecanismos de soporte o fijación del catalizador también parecen lógicos desde el punto de vista económico e ingenieril, si son utilizados los sistemas de colectores con concentración.

No obstante, los colectores con concentración tienen tres importantes desventajas frente a los sistemas sin concentración. La primera es que no pueden concentrar (y, por tanto, aprovechar) la radiación solar difusa, esto no es importante para aplicaciones térmicas, porque la radiación difusa es una pequeña fracción de la radiación solar total. Sin embargo, como ya se ha reseñado, la descontaminación fotocatalítica solar con TiO_2 como catalizador utiliza sólo la fracción UV del espectro solar, y ya que esta radiación no es absorbida por el vapor de agua, un 50 % o incluso más puede ser radiación difusa para una $MA = 1.5$ [Romero et al., 1999]. Como los colectores solares sin concentración pueden aprovechar ambas componentes de la radiación UV (directa y difusa), su eficiencia puede llegar a ser muy alta. La segunda desventaja es su complejidad, coste y sus necesidades de mantenimiento. La tercera desventaja se fundamenta en las experiencias llevadas a cabo por diferentes grupos de investigación [Al-Sayyed et al., 1991; Blake et al., 1991; Egerton et al., 1979; Okamoto et al., 1985; Ollis, 1991b; Trillas et al., 1994]. Durante estas experiencias, han detectado como la relación entre la velocidad de las reacciones fotocatalíticas (r) y la intensidad de irradiación incidente en los fotorreactores (I) varía al aumentar esta última (figura 1.3.10). Esta transición no se

produce a una intensidad determinada, ya que diferentes autores obtienen resultados distintos, puesto que las condiciones experimentales influyen de manera importante [Malato, 1999]. No obstante, la forma que adquieren los gráficos, cuando se representa la velocidad de reacción en función de la intensidad de reacción incidente, es muy parecida en todos los casos a la que aparece en la figura 1.3.10. Varios autores [Egerton et al., 1979, Kormann et al., 1991; Turchi et al., 1990] responsabilizan de la transición $r = k (I^{1.0})$ a $r = k (I^{0.5})$ al exceso de especies fotogeneradas (e^- , h^+ y $\bullet OH$). A intensidades de irradiación aún mayores se produce la transición de $r = k (I^{0.5})$ a $r = k (I^0)$. En este momento, la reacción fotocatalítica abandona su dependencia con la intensidad de irradiación recibida, para depender únicamente de la transferencia de masa en el seno de la reacción, estabilizándose la velocidad de reacción por mucho que aumente la intensidad de irradiación. Este efecto puede deberse a diferentes causas, como pueden ser, las limitaciones que tiene el catalizador iluminado en cuanto a la producción de huecos (h^+), la falta de concentración suficiente de captadores de electrones, o de moléculas orgánicas en las proximidades de la superficie del catalizador y/o excesiva cantidad de productos de reacción ocupando centros activos del catalizador. La consecuencia de estas desventajas es la tendencia actual a escala mundial del uso de colectores sin concentración para las aplicaciones de descontaminación fotocatalítica de aguas.

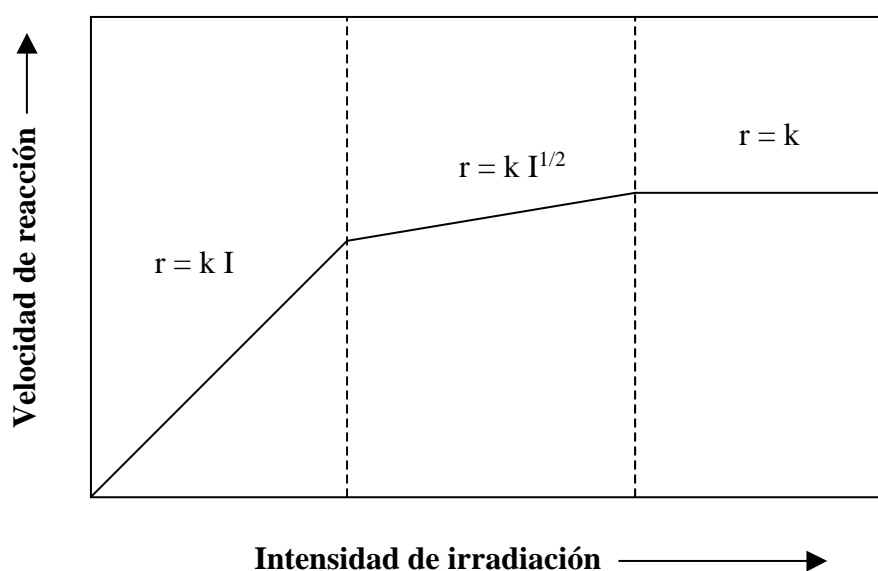


Figura 1.3.10. Relación entre la velocidad de reacción fotocatalítica y la intensidad de irradiación recibida en el fotorreactor.

Para muchos de los sistemas de descontaminación solar, el equipamiento es idéntico al usado por otros tipos de tratamiento de aguas y los materiales de construcción están disponibles en el mercado. La mayoría de las tuberías de interconexión entre colectores utilizan materiales plásticos convencionales. En todo caso, las tuberías, al igual que el resto de los materiales, deben ser resistentes a los contaminantes originales así como a sus posibles subproductos e intermedios en el proceso de degradación. Todos los materiales usados deben ser inertes a la degradación causada por la intemperie para ser compatibles con la vida media mínima requerida a los sistemas (10 años).

Con respecto a los materiales reflectantes-concentradores, el aluminio es la mejor opción debido a su bajo coste y a su alta reflectividad (radiación reflejada/radiación incidente) en la zona del espectro solar UV terrestre [Blake et al., 1997]. Existen en el mercado láminas formadas por una delgada capa de aluminio fijadas a una base acrílica.

1.3.3.1. Colectores cilindro-parabólicos (PTCs).

Originalmente, los fotorreactores solares para descontaminación de aguas fueron diseñados para su uso en focos lineales de concentradores cilindro parabólicos. Los PTCs son de dos tipos:

- Cilindro-parabólicos con seguimiento en un eje.
- Cilindro-parabólicos con seguimiento en dos ejes (figura 1.3.11).

Como se ha explicado anteriormente los primeros fueron desarrollados en los Laboratorios Nacionales Sandia (EE.UU., 1989) [Pacheco et al., 1990] y los segundos en la Plataforma Solar de Almería (España, 1990)[Blanco et al., 1990]. Ambos se operaron en grandes plantas piloto (cientos de metros cuadrados de superficie colectora) y pueden considerarse las primeras etapas en la industrialización de los procesos fotocatalíticos.



Figura 1.3.11. *Colector cilindro-parabólico con seguimiento en dos ejes instalado en la PSA.*

Aunque los PTCs de seguimiento en un eje han demostrado ser los más convenientes (económicamente) para las aplicaciones térmicas, la utilización de PTCs con seguimiento en dos ejes, se han mostrado muy eficientes para el conocimiento exacto de la radiación que llega en cada momento al fotorreactor [Minero et al., 1996a; Curcó et al., 1996], y permiten evaluar correctamente todos los demás parámetros relacionados con la fotocatalisis solar. Esta exactitud, ha permitido la comparación con multitud de trabajos realizados con fotorreactores de laboratorio, donde el cálculo de la radiación incidente es mucho más sencillo, al trabajar con fuentes de radiación constante, y con sistemas mucho menores. También se ha podido reducir el número de variables a ensayar, al poder utilizar los conocimientos ya desarrollados por otros autores.

Los componentes básicos de un PTC para aplicaciones fotocatalíticas son: el concentrador reflectante, el tubo absorbedor (fotorreactor), el sistema de seguimiento y la estructura soporte. De ellos los dos últimos no ofrecen particularidad alguna en fotocatalisis, con respecto a las aplicaciones térmicas para los que fueron originalmente diseñados.

1.3.3.2. Colectores solares sin concentración (o colectores de un sol de concentración).

Los colectores solares sin concentración (razón de concentración, $RC = 1$) son, en principio, más baratos que los PTCs y no tienen partes móviles o mecanismos de seguimiento solar. No concentran la radiación de manera que su eficiencia no se ve reducida por factores asociados a la reflexión, concentración y seguimiento solar. Los costes de manufactura son más baratos porque sus componentes son más simples, lo que significa un fácil y reducido mantenimiento. Además, los colectores sin concentración están soportados por estructuras más fáciles y baratas de instalar y la superficie requerida para su instalación es más reducida, porque al ser estáticos, las sombras que proyectan son menores que las que proyectan los colectores con seguimiento solar para la misma superficie de colector.

Como consecuencia de un intenso esfuerzo, en los últimos años, en el diseño de colectores estáticos pequeños, un amplio número de reactores solares sin concentración han sido desarrollados para aplicaciones fotocatalíticas y pueden ser clasificados como sigue:

- Placa plana o cascada: están formados por una placa inclinada hacia el sol por la que el agua a tratar fluye (figura 1.3.12). El catalizador se fija a la superficie de la placa. Suelen estar abiertos a la atmósfera, por lo que no pueden ser utilizados para tratar aguas con componentes volátiles [Bockelman et al., 1995; Goslich et al., 1997a].
- Placa plana hueca (figura 1.3.13): consisten en dos placas unidas, el líquido a tratar circula entre ellas [Cassano et al., 2000; Dillert et al., 1999].
- Tubulares: esta clase de colectores consisten en gran cantidad de pequeños tubos conectados en paralelo (figura 1.3.14) y funcionan con flujos más altos que los de placa plana, aunque el funcionamiento es básicamente el mismo [Pacheco et al., 1993].



Figura 1.3.12. *Instalación experimental de un colector de placa plana utilizado por el ISFH (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Alemania) en las instalaciones de la PSA.*



Figura 1.3.13. *Instalación experimental de un colector de placa plana hueca.*



Figura 1.3.14. *Colector tubular.*

- Balsa superficial: estos colectores son una interesante variedad (figura 1.3.15), especialmente para la industria de tratamiento de aguas de desecho, ya que son de fácil construcción “in situ” [Giménez et al., 1999].



Figura 1.3.15. *Instalación experimental de un colector tipo balsa superficial en la Plataforma Solar de Almería.*

1.3.3.3. Colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPCs).

Antes de introducir los colectores tipo CPC, debido a sus especiales características, se muestra interesante exponer las principales ventajas e inconvenientes de los colectores PTCs y colectores sin concentración:

- Colectores PTC
- Ventajas:
 - Flujo turbulento (favorece la transferencia de materia).
 - Ausencia de vaporización de compuestos volátiles.
- Inconvenientes:
 - Sólo aprovechan la radiación directa.
 - Alto coste
 - Baja eficiencia óptica
 - Baja eficiencia cuántica
 - Sobrecalentamiento del agua a tratar.

- Colectores sin concentración
- Ventajas:
 - Aprovechamiento de la radiación directa y difusa.
 - No se produce sobrecalentamiento del agua a tratar.
 - Bajo coste.
 - Alta eficiencia óptica y cuántica.
- Inconvenientes:
 - Flujo laminar (baja transferencia de materia).
 - Vaporización de compuestos volátiles.

Los colectores CPCs son una interesante mezcla entre los PTCs y los sistemas sin concentración y suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas solares. Proporcionan las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración. Son colectores estáticos con una superficie reflectante enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico (figura 1.3.16) y pueden ser diseñados con una $RC = 1$, consiguiendo las ventajas de los PTCs y colectores sin concentración.

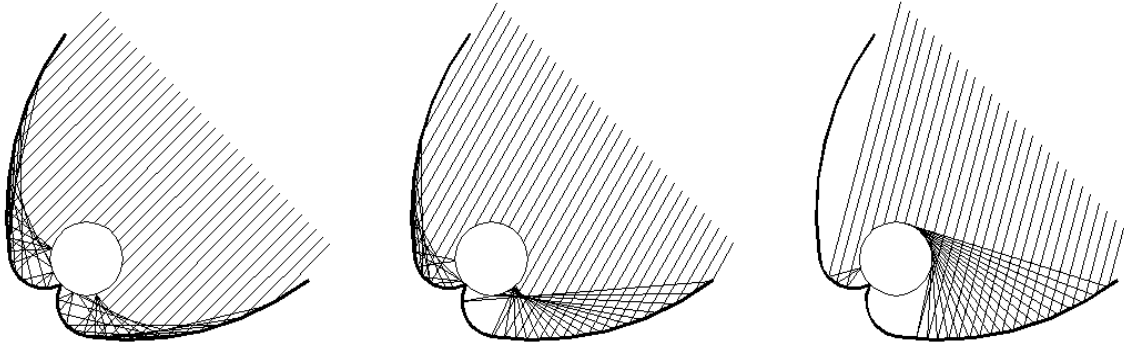


Figura 1.3.16. *Radiación solar reflejada en un colector CPC.*

Gracias al diseño de su superficie reflectante, casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no sólo la directa, también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor. La radiación UV reflejada por el CPC es distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y como resultado la mayoría de la circunferencia del tubo fotorreactor es iluminada. Debido a la relación entre la superficie del tubo fotorreactor y del colector, ningún punto del tubo recibe mucho más de 1 Sol de radiación UV ($RC = 1$). Como resultado, la radiación UV incidente en el reactor es muy similar a la de los fotorreactores basados en colectores de placa plana. La eficiencia máxima anual se consigue con un ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento [Malato, 1999].

Además, como en un PTC, el agua es más fácilmente conducida y distribuida que en los diseños de los colectores sin concentración. A diferencia de las instalaciones de PTCs, no se necesitan equipos de refrigeración (que aumentan el coste de la instalación) porque no existe un sobrecalentamiento del agua. Es importante resaltar que al tratarse de colectores sin concentración la relación entre la velocidad de la reacción y la intensidad de irradiación incidente en el fotorreactor no varía al aumentar esta última como se explicó al principio del apartado 1.3.3 para los colectores con concentración. Todos estos factores contribuyen al excelente comportamiento de los colectores CPCs en las aplicaciones fotocatalíticas solares.



Figura 1.3.17. *Detalle de un colector CPC donde se observa la configuración de los tubos reactores.*

1.4. APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS A LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS CON PLAGUICIDAS.

La descontaminación fotocatalítica solar es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar. Corroborar el hecho la variedad de instalaciones y proyectos que están actualmente en operación [Ajona et al., 2000; Blanco et al., 2000; Mukherje et al., 1999; Well et al., 1997]. Esto no sólo es debido a que la fotocatalisis solar es una excepcional demostración de la aplicación de la energía solar a la conservación medioambiental, sino que, al contrario de la mayoría de los procesos fotoquímicos, su versatilidad permite que sea empleada con complejas mezclas de contaminantes. Durante la última década, el número de referencias y patentes relativas a la destrucción de sustancias tóxicas y peligrosas en agua y aire mediante fotocatalisis heterogénea puede ser contada por miles [Blake, 1999].

En este contexto, el tratamiento de los efluentes industriales, si bien con un desarrollo dificultoso, parece ser una de los campos más prometedores de la aplicación de la descontaminación fotocatalítica. La única regla general es la ausencia de reglas, cada caso real es completamente diferente a cualquier otro. Como consecuencia, la fase de “estudio de viabilidad” es necesaria siempre para la valoración del problema y la optimización de la mejor opción para cada caso. La experimentación a escala de “planta

piloto” es imprescindible (por el momento) para obtener los parámetros de diseño para plantas reales.

Por el momento, y desde la experiencia acumulada por científicos e investigadores en los 10 últimos años, la descontaminación fotocatalítica solar parece ser una buena solución para la destrucción, entre otros, de los siguientes contaminantes encontrados en los efluentes industriales:

- Fenoles.
- Residuos agroquímicos (plaguicidas).
- Hidrocarburos halogenados.
- Antibióticos y otros compuestos químicos biocidas propios de la industria farmacéutica.
- Residuos de la conservación de la madera (pentaclorofenol, fungicidas).
- Iones metálicos tóxicos.

En cuanto al grupo de los plaguicidas (el caso que se trata en este trabajo), en él se incluyen una gran gama de sustancias químicas. Algunos de ellos son solubles en agua, otros se usan en suspensión, disueltos en compuestos orgánicos, en polvo, etc. No obstante, la mayoría de ellos se disuelven, suspenden o emulsifican en agua antes de aplicarse y la cantidad de agua residual que producen varía mucho dependiendo de la naturaleza y el manipulado que se hace en los diferentes procesos, como el enjuagado y limpieza de los tanques de los equipos de pulverización, vertido de los sobrantes de las aplicaciones, reciclado de los envases, etc.

Los plaguicidas se han mostrado como uno de los mejores campos de aplicación de la tecnología de descontaminación solar ya que aparece como una técnica “omnívora”; ya que se puede emplear con disoluciones de baja concentración de compuestos puros o con suspensiones de formulaciones comerciales multicomponentes. Además de la gran cantidad de residuos de plaguicidas generados en la agricultura, existe también una enorme cantidad de residuos provenientes de las factorías que producen los ingredientes activos y, especialmente de las factorías donde los componentes activos y otros compuestos del formulado son almacenados, mezclados, envasados y empaquetados.

El número de plaguicidas que se han ensayado mediante fotocátalisis con TiO₂ supera el centenar. Entre ellos los más ampliamente estudiados corresponden a los organoclorados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triazinas, etc.

La información contenida en la Tabla 1.4.1 ha sido confeccionada con la intención de reunir la mayoría de la información disponible en la literatura científica sobre la tecnología de fotocátalisis con TiO₂ aplicada a la descontaminación de agua conteniendo estos compuestos.

Plaguicida	Familia	Referencias
Alaclor	Cloroacetanilida	Chiron et al., 1997; Moza et al., 1992; Muszkat et al., 1995; Muszkat et al., 1992;
Aldicarb	Oxima carbamato	Parreño et al., 1994.
Asulam	-	Tanaka et al., 1992.
Atrazina	Triazina	Bellobono et al., 1995; Chiron et al., 2000; Herrmann, 1999c; Low et al., 1991; Muszkat et al., 1992; Muszkat et al., 1995; Pelizzetti, 1987; Pelizzetti et al., 1990a; Pelizzetti et al., 1990b; Pelizzetti et al., 1991; Pelizzetti et al., 1992; Pelizzetti et al., 1993; Sullivan et al., 1994; Texier et al., 1999a; Texier et al., 1999b.
Azinfos-metil	Organofosforado	Domínguez et al., 1998.
Bendiocarb	Tiocarbamato	Hasegawa et al., 1998.
Bentazon	-	Chiron et al., 1997; Herrmann, 1999c; Kinkennon et al., 1995; Pelizzetti et al., 1989; Pelizzetti et al., 1993.
Benzofuran	-	Herrmann et al., 1997.
Benzopyran	-	Muszkat et al., 1995.
BHT	-	Muszkat et al., 1992.
Bromacil	Uracilo	Muszkat et al., 1992; Muszkat et al., 1995.
Bromoxynil	Hidroxibenzonitrilo	Muszkat et al., 1992; Texier et al., 1999a; Texier et al., 1999b.
Butilato	Tiocarbamato	Mogyoródi et al., 1993; Vidal, 1991.
Carbaril	Carbamato	Bianco Prevot et al., 1999a.
Carbetamida	Carbamato	Brun et al., 1997; Cabrera et al., 1996; Percherancier et al., 1995.
Carbofurano	Carbamato	Mansour et al., 1997; Tennakone et al., 1997.
Cianobenzoato	-	Muszkat et al., 1995
Cicloato	Tiocarbamato	Mogyoródi et al., 1993; Vidal, 1991.
Cloroxinil	Organoclorado	Muszkat et al., 1992.

Plaguicida	Familia	Referencias
Clorpirifos	Organoclorado	Chiarenzelli et al., 1995.
Clorsulfuron	Sulfonilurea	Maurino et al., 1999.
2,4-D	Ácido ariloxialcanoico	Chiron et al., 1997; Chiron et al., 2000; D'Oliveira et al., 1993a; Herrmann et al., 1998; Herrmann, 1999c; Lu et al., 1995; Lu et al., 1997; Martin et al., 1995; Müller et al., 1998; Pichat et al., 1993a; Pichat et al., 1993b; Trillas et al., 1995; Trillas et al., 1996; Sun et al., 1995.
DBS	-	Domínguez et al., 1998;
DCB	-	Muszkat et al., 1992.
DCDD	-	Pelizzetti et al., 1988.
DDT	Organoclorado	Borello et al., 1989; Chhazed et al., 1997; Chiron et al., 1997; Herrmann, 1999c; Pelizzetti et al., 1985; Pelizzetti et al., 1993; Sabin et al.; 1992;
DEMP	Organofosforado	O'Shea et al., 1997a.
DEP	Organoclorado	Tanaka et al., 1992; Muneer et al., 1998; Hisanaga et al., 1990.
Diazinon	Organofosforado	Doong et al., 1997; Hasegawa et al., 1998.; Mak et al., 1992; Mansour et al.; 1997.
Dicloran	Organoclorado	Chiarenzelli et al., 1995.
Dicloroanilina	-	Muszkat et al., 1995.
Diclorofenol (DCP)	-	D'Oliveira et al., 1993b; Jardim et al., 1997; Manilal et al., 1992; Ollis et al., 1991a; Trillas et al., 1994; Trillas et al., 1996; Serra et al., 1994; Texier et al., 1999a; Texier et al., 1999b; Tseng et al., 1991.
Dicloropiridina	-	Kyriacou et al., 1997.
Diclorvos	Organofosforado	Chen et al., 1996; Chen et al., 1997; Hasegawa et al., 1998; Lu et al., 1993; Lu et al., 1995; Mak et al., 1992; Mak et al., 1993; Hisanaga et al., 1990.
Dicofol	Organoclorado	Chiron et al., 1997.
Diquat	Bipiridilio	Kinkennon et al., 1995.
Dimetoato	Organofosforado	Domínguez et al., 1998.
Diuron	Urea	Kinkennon et al., 1995; Muneer et al., 1998.
DMMP	Organofosforado	O'Shea et al., 1997a.
3,4-DPA	Organoclorado	Pathirana et al., 1997.
EPN	Organofosforado	Doong et al., 1997.
EPTC	Tiocarbamato	Mogyoródi et al., 1993. Vidal et al., 1991.
Fenitrotion	Organofosforado	Chiron et al., 1997; Chiron et al., 2000; Hasegawa et al., 1998. Herrmann, 1999c; Kerzhentsev et al., 1996; Tanaka et al., 1992.
Fenobucarb	Carbamato	Hasegawa et al., 1998.
Fenuron	Urea	Richard et al., 1996.
Imidacloprid	-	Chiron et al., 1997; Texier et al., 1999a; Texier et al., 1999b.

Plaguicida	Familia	Referencias
Iprobenfos	Organofosforado	Hasegawa et al., 1998.
Isoprotiolane	-	Hasegawa et al., 1998.
Isoproturon	Urea	Mansour et al., 1997.
Lindano	Organoclorado	Chhazed et al., 1997; Chiron et al., 1997. Guillard et al., 1995; Guillard et al., 1996; Herrmann, 1999c; Malato et al., 1996; Sabin et al., 1992; Vidal, 1994.
Malation	Organofosforado	Doong et al., 1997; Mak et al., 1992; Mak et al., 1993; Muszkat et al., 1995.
Manuron	Urea	Herrmann, 1999c.
MCC	Carbamato	Tanaka et al., 1999.
Metamidofos	Organofosforado	Doong et al., 1997; Hisanaga et al., 1990.
Metamitron	Triazinona	Mansour et al., 1997.
Metolacolor	Cloroacetanilida	Chiron et al., 1997;
Metobromuron	Urea	Muszkat et al., 1992.
MIPC	Carbamato	Tanaka et al., 1999.
MMPU	-	Muszkat et al., 1992.
Molinato	Tiocarbamato	Mogyoródi et al., 1993; Vidal, 1991.
Monocrotofos	Organofosforado	Chen et al., 1996.
Monuron	Urea	Augugliaro et al., 1993; Pramauro et al., 1993;
MPMC	Carbamato	Tanaka et al., 1999.
MTMC	Carbamato	Tanaka et al., 1999.
O-Cloroanilina	-	Daoxin, 1995.
Oxamilo	Oxima-carbamato	Texier et al., 1999a.
Paraquat	Bipiridilio	Moctezuma et al., 1999.
Paration	Organofosforado	Chen et al., 1996; Chiron et al., 1997; Herrmann, 1999c.
Paration-metil	Organofosforado	Chiron et al., 1997; Chiron et al., 2000.
PCDD	-	Barbeni et al., 1986; Pelizzetti et al., 1985.
PCDF	-	Barbeni et al., 1986; Pelizzetti et al., 1985.
Pendimetalin	Dinitroanilina	Mansour et al., 1997; Moza et al., 1992.
Pentaclorofenol	-	Barbeni et al., 1984; Blanco et al., 1992; Blanco et al., 1993; Blanco et al., 1994; Jardim et al., 1997; Malato, 1999; Manilal et al., 1992; Martin et al., 1995; Minero et al., 1993; Minero et al., 1996a; Ollis et al., 1991a; Pelizzetti et al., 1985; Sabin et al., 1992; Serpone et al., 1995b; Tseng et al., 1991.

Plaguicida	Familia	Referencias
Permetrin	Piretroide	Chiarenzelli et al., 1995; Hidaka et al., 1992a; Hidaka et al., 1992b.
Phorate	Organofosforado	Doong et al., 1997; Chen et al., 1996;
Pirimifos-metil	Organofosforado	Herrmann et al., 1999b
Procimidona	Dicarbóximida	Hustert et al., 1997.
Prometon	Triazina	Herrmann, 1999c; Pelizzetti et al., 1990b; Pelizzetti et al., 1993.
Prometrin	Triazina	Muszkát et al., 1992; Muszkát et al., 1995; Pelizzetti et al., 1990b; Pelizzetti et al., 1993.
Propaclor	Cloroacetanilida	Muszkát et al., 1995.
Propanil	Anilida	Sturini et al., 1997.
Propazina	Triazina	Muszkát et al., 1992; Muszkát et al., 1995; Pelizzetti et al., 1992.
Propetrina	Triazina	Herrmann, 1999c.
Propoxur	Carbamato	Lu et al., 1995; Lu et al., 1999.
Propizamida	Amida	Chiarenzelli et al., 1995; Hasegawa et al., 1998; Takeda et al., 1998; Torimoto et al., 1996.
Simazina	Triazina	Hasegawa et al., 1998.; Pelizzetti et al., 1990b. Pelizzetti et al., 1992; Pelizzetti et al., 1993.
2,4,5-T	-	Barbeni et al., 1987; Chiron et al., 1997; Ollis et al., 1991a; Pelizzetti et al., 1993.
2,3,6-TBA	Ácido triclorobenzoico	Bianco Prevot et al., 1999b.
Terbutilazina	Triazina	Mansour et al., 1997.
Terbutrin	Triazina	Muszkát et al., 1992.
Tetraclorofenol (TTCP)	-	Pelizzetti et al., 1985.
Tetraclorvinfos (TCVP)	Organofosforado	Herrmann, 1999c; Kerzhentsev et al., 1993.
Tetradifon	-	Chiron et al., 1997.
Thiram	Dimetilditiocarbamato	Hasegawa et al., 1998.
Tifensulfuron-metil	Sulfonilurea	Maurino et al., 1999.
Tiobencarb	Tiocarbamato	Nishida et al., 1994.
Tiocarbaril	Tiocarbamato	Nishida et al., 1994.
Triadimefon	Azol	Chiarenzelli et al., 1995.
Triclorofenol (TCP)	-	Barbeni et al., 1987; D'Oliveira et al., 1993; Jardim et al., 1997; Ollis et al., 1991a; Pelizzetti et al., 1985; Pellizzetti et al., 1993; Tanaka et al., 1994; Tseng et al., 1991;
Triclopyr	Ácido ariloxialcanoico	Poulius et al., 1998.
Trietazina	Triazina	Muszkát et al., 1992; Pelizzetti et al., 1990b.

Plaguicida	Familia	Referencias
Vernolato	Tiocarbamato	Mogyoródi et al., 1993; Vidal, 1991.
Vinclozolina	Dicarboximida	Hustert et al., 1997.
XMC	Carbamato	Tanaka et al., 1999.

Tabla 1.4.1. *Relación de plaguicidas que han sido objeto de experimentación con la tecnología fotocatalítica utilizando TiO₂ como catalizador.*

1.4.1. Utilización de oxidantes adicionales.

Uno de los mayores problemas de la fotocatalisis con TiO₂ es la baja eficiencia fotónica del proceso. Es poco habitual obtener eficiencias superiores al 2-3%. Como anteriormente se ha comentado el TiO₂ es un catalizador altamente fotoestable y barato, y el proceso tiene lugar en condiciones ambientales de temperatura y presión. Además, el oxidante (oxígeno molecular), es relativamente débil. Por lo tanto, en principio, el proceso implica a un catalizador poco eficiente trabajando bajo condiciones ambientales con un oxidante poco energético. Parece claro que el proceso necesita una ayuda extra para acometer aplicaciones industriales y medioambientales de interés.

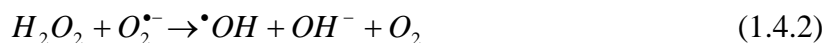
Según lo anteriormente descrito en el apartado 1.3, la fotocatalisis con TiO₂ es un proceso redox basado en la migración de los e⁻ y h⁺ fotogenerados hacia la superficie del semiconductor y dos posteriores etapas de oxidación y reducción. Ha sido ampliamente argumentado que la etapa de reducción puede ser la etapa limitante ya que los electrones reaccionan lentamente [Alfano et al., 2000; Herrmann, 1999a; Hoffmann et al., 1995; Legrini et al., 1993; Mills et al., 1997; Pelizzetti et al., 1993] y tienden a recombinarse de nuevo con los huecos evitando la consecuente formación de •OH (responsables principales de la eficacia del proceso de fotocatalisis). Esto supone que la mayoría de los pares e⁻/h⁺ generados al iluminar el TiO₂ se recombinan de nuevo sin haber producido ningún •OH. Una de las formas de aumentar la eficacia es evitar la recombinación de los pares e⁻/h⁺ provocando la captación de electrones mediante oxidantes (aceptores de electrones) más eficientes que el oxígeno.

El peróxido de hidrógeno es un buen candidato que ha sido probado con un buen número de contaminantes [Akmehmet et al., 1996; Brown et al., 1984; Hisanaga et al., 1990; Jenny et al., 1991; Pelizzetti et al., 1991; Pichat et al., 1995] incluyendo plaguicidas (tabla 1.4.2).

Plaguicida	Familia	Referencias
Alaclor	Cloroacetanilida	Peñuela et al., 1996.
Atrazina	Triazina	Pelizzetti et al., 1991.
DEMP	Organofosforado	O'Shea et al., 1997b
Diazinon	Organofosforado	Doong et al., 1997.
Diclorvos	Organofosforado	Mengyue et al., 1995.
DMMP	Organofosforado	O'Shea et al., 1997b.
EPN	Organofosforado	Doong et al., 1997.
Malation	Organofosforado	Doong et al., 1997; Grätzel et al., 1990.
Metamidofos	Organofosforado	Doong et al., 1997.
Monocrotofos	Organofosforado	Hua et al., 1995; Mengyue et al., 1995;
4-NPEPP	Organofosforado	Grätzel et al., 1990.
4-NPIPP	Organofosforado	Grätzel et al., 1990.
Paraoxon	Organofosforado	Grätzel et al., 1990.
Paration	Organofosforado	Chen et al., 1998; Grätzel et al., 1990; Mengyue et al., 1995;
PCP	-	Mills et al., 1993.
Phorate	Organofosforado	Doong et al., 1997; Mengyue et al., 1995.
Triclopyr	Ácido ariloxialcanoico	Poulius et al., 1998.

Tabla 1.4.2. *Relación de plaguicidas que han sido objeto de experimentación con la tecnología fotocatalítica utilizando TiO_2 como catalizador y H_2O_2 como aditivo oxidante.*

Al ser un aceptor electrónico el peróxido de hidrógeno puede reaccionar con los electrones de la banda de conducción y generar radicales hidroxilo. Además, permite que haya más huecos libres para la generación directa de radicales hidroxilo.



Sin embargo, en la literatura existe una enorme disparidad entre los resultados relativos al efecto del H₂O₂. A veces es beneficioso y a veces es perjudicial para la eficiencia del proceso, aunque sí parece claro que la concentración óptima depende de la relación molar H₂O₂/contaminante. Esto produce problemas adicionales cuando se opera (como en el caso de este trabajo) con mezclas complejas de contaminantes, porque normalmente la concentración molar es diferente para cada componente de la mezcla. Es más, para el tratamiento de aguas procedentes del lavado de envases de plaguicidas, la concentración de cada producto es muy difícil de calcular.

El efecto perjudicial para la velocidad de degradación puede ser explicado mediante una modificación de la superficie del fotocatalizador por la adsorción de H₂O₂ [Pelizzeti et al., 1991; Tanaka et al., 1989], la inhibición de los huecos generados en la banda de valencia y la reacción con los radicales hidroxilos (reacciones 1.4.3 y 1.4.4) [Picota et al., 1995].



En todo caso, en este trabajo se han realizado experiencias con este oxidante (ver apartado 3.1. de la publicación C.2) para confirmar lo anteriormente confirmado. Éstas no han sido exitosas, no sólo por la razón explicada anteriormente, sino también por el enorme consumo de H₂O₂ para sólo un incremento muy suave en la velocidad de degradación.

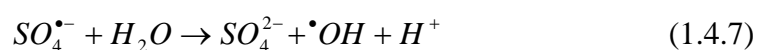
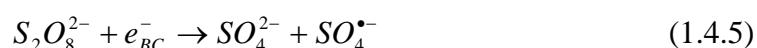
Sin embargo, el aumento significativo de la velocidad de mineralización de los contaminantes, el relativo bajo consumo, la aparente ausencia de relación entre la relación molar oxidante/contaminante, la velocidad de reacción, la producción de distintos agentes oxidantes (además de los radicales $\bullet OH$) y la generación de

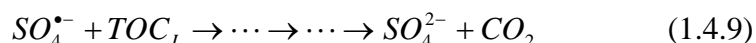
subproductos inocuos han sido las razones para elegir como aditivo oxidante en este trabajo el anión peroxidisulfato ($S_2O_8^{2-}$). El peroxidisulfato ha sido probado con algunos plaguicidas (tabla 1.4.2).

Plaguicida	Familia	Referencias
Acrinatrín	Piretroide	Malato et al., 2000.
Atrazina	Triazina	Marques et al., 1996; Minero et al., 1996b; Pelizzetti et al., 1991.
2,4-D	Acido ariloxialcanoico	Marques et al., 1996.
Diclorofenol (DCP)	-	Malato et al., 1997.
Malation	Organofosforado	Grätzel et al., 1990.
4-NPEPP	Organofosforado	Grätzel et al., 1990.
4-NPIPP	Organofosforado	Grätzel et al., 1990.
Paraoxon	Organofosforado	Grätzel et al., 1990.
Paration	Organofosforado	Grätzel et al., 1990.

Tabla 1.4.2. *Relación de plaguicidas que han sido objeto de experimentación con la tecnología fotocatalítica utilizando TiO_2 como catalizador y $S_2O_8^{2-}$ como aditivo oxidante.*

En el caso del tratamiento de agua de lavado de formulaciones comerciales de plaguicidas disueltas en agua, aparte de los principios activos (moléculas de plaguicidas), existen impurezas y aditivos que son sustancias orgánicas que contribuyen al contenido en carbono orgánico total (TOC) y que también es necesario mineralizar. El efecto del peroxidisulfato en el proceso se puede resumir con las siguientes reacciones:





donde e_{BC}^- es el electrón generado en la banda de conducción y TOC_I representa los productos orgánicos intermedios que serán oxidados totalmente hasta CO_2 . Como se puede apreciar las reacciones (e) y (f) aumentan la velocidad de reacción fotocatalítica evitando la recombinación del par e^-/h^+ . Esto conduce a un gran número de huecos disponibles para producir radicales hidroxilo (ver apartado 3.2 de la publicación C.2).

1.5. EVALUACIÓN ANALÍTICA DE LOS DE LOS PROCESOS FOTOCATALÍTICOS.

Existen dos aspectos claves para el avance en la obtención de nuevos y mejorados métodos de mineralización de plaguicidas en agua mediante procesos fotocatalíticos:

- Optimización de los reactores e investigación de nuevos modelos.
- Evaluación de la eficiencia de los métodos para reducir la toxicidad de los efluentes.

La primera labor necesita de la ingeniería química, y su importancia radica en la obtención de métodos de descontaminación cada vez más eficientes y rentables. El segundo aspecto, corresponde al área de la química analítica y tiene como fin, no solo controlar la efectividad global de los procesos de degradación, mediante el seguimiento de la cinética y degradación de los contaminantes iniciales, sino también determinar la presencia de intermedios, establecer posibles rutas de degradación y asegurar la inocuidad del vertido final.

La indudable relevancia de las líneas de trabajo mencionadas pone de manifiesto la necesidad de una cerrada colaboración entre ambas áreas de conocimiento. De esta forma, se puede conseguir un control integral del proceso fotocatalítico que permita incluso establecer comparaciones entre métodos de degradación alternativos.

Desde un punto de vista analítico, la tarea que entraña mayor dificultad es, sin duda, la evaluación cualitativa y cuantitativa de los intermedios o productos de degradación (PDs). Como los radicales hidroxilo no son selectivos en sus ataques, se forman numerosos PDs en el camino hacia la completa mineralización de los plaguicidas inicialmente presentes en las aguas a tratar. El análisis químico de estas complejas mezclas de reacción es dificultoso, de ahí que, en la mayoría de los casos donde los POAs se han aplicado, no se haya prestado atención a la identificación de estos compuestos y la evaluación analítica se haya limitado al seguimiento de la desaparición del contaminante inicial, combinado con el seguimiento de la disminución del TOC y la aparición de iones inorgánicos. De este modo se evalúa la cinética de degradación de los contaminantes y la velocidad de mineralización obtenida a lo largo del proceso. Sin embargo, sería necesario un mayor conocimiento de los PDs originados, ya que en muchos casos, pueden ser más tóxicos y persistentes a la degradación que los compuestos iniciales [Glaze et al., 1993; Gratzel et al., 1990; Pramauro et al., 1993].

Varios problemas aparecen durante una adecuada evaluación analítica de los PDs de plaguicidas en agua:

- i) El número de PDs generados es habitualmente alto y el intervalo de concentración amplio.
- ii) Presentan propiedades químicas muy diferentes, sobre todo en lo que se refiere a polaridad.
- iii) La identificación y evaluación cuantitativa de éstos es difícil debido a la ausencia de patrones analíticos disponibles en el mercado.

Por lo tanto, el análisis de mezclas de reacción conteniendo uno o varios plaguicidas y sus PDs, requiere disponer de métodos analíticos que permitan la separación e identificación de gran número de compuestos, con muy diferentes propiedades químicas y presentes en un amplio intervalo de concentraciones.

En la práctica, esto es posible mediante el empleo de sofisticadas herramientas analíticas, tales como cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (GC-HRMS) [Richardson et al., 1996]; espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) [Wolfe et al., 1977]; espectrometría de infrarrojos con

transformada de Fourier (FT-IR) [Amalric et al., 1995]; cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS/MS) [Arnold et al., 1995]; etc.. Estos métodos o combinaciones de ellos pueden confirmar la identidad de los PDs presentes en una mezcla de reacción, sin embargo, presentan dificultad y/o un alto consumo de tiempo.

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de baja resolución (GC-MS) ha sido, sin duda, la técnica mayoritariamente aplicada, ya que ofrece importantes ventajas en el análisis de muestras complejas y su uso es relativamente sencillo y extendido. Por otro lado, el desarrollo de nuevas interfases para el acoplamiento cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS) ha hecho viable la aplicación de la técnica a este tipo de problemas analíticos [Herrmann et al., 1999b].

Por su aplicabilidad y características de operación, ambas técnicas, GC-MS y LC-MS, son complementarias y su uso combinado supone una buena opción para un trabajo analítico rápido, aún cuando no sea posible una asignación definitiva de la estructura química de todos los PDs presentes.

A continuación se revisarán las ventajas y limitaciones de estas técnicas analíticas, así como de los métodos de tratamiento de muestras aplicados con anterioridad al análisis.

1.5.1. Estrategias para el tratamiento de las muestras.

Aunque recientemente se están empezando a aplicar técnicas de inyección directa de muestras acuosas en cromatografía de gases, lo cierto es que, hasta ahora, la determinación de los productos de degradación, presentes en muestras de agua tratada químicamente, implica la aplicación de un paso de extracción previo al análisis. Esta extracción permite preconcentrar las muestras entre 10 y 50 veces, de forma que sean detectables compuestos minoritarios que, aunque presentes a concentraciones inferiores a la ppm, pueden tener importancia desde el punto de vista de la toxicidad. Sin embargo, disponer de un método de extracción adecuado, capaz de recuperar un elevado número de compuestos con propiedades químicas que pueden ser muy diferentes, no es tarea fácil.

El método mayoritariamente aplicado ha sido la extracción líquido-líquido (ELL) con disolventes orgánicos adecuados, como acetato de etilo, diclorometano, éter dietílico, etc. [Amalric et al., 1995; Kerzhentsev et al., 1996; Kochany et al., 1990]. Sin embargo, esta técnica presenta serias limitaciones, que incluyen pérdida de los compuestos más polares al desechar la fase acuosa y presencia de elevadas interferencias de matriz en los extractos, al tratarse de una técnica poco selectiva [Chiron et al., 1998; Richardson et al., 1996]. Desde un punto de vista práctico, la ELL presenta también importantes desventajas, como la dificultad de romper las emulsiones que pueden formarse durante la extracción y la necesidad de incluir diversas etapas en el proceso de extracción.

Por todo ello, en los últimos años están ganando aceptación las técnicas de extracción en fase sólida (SPE). Estas técnicas, más selectivas, originan menos interferencias de matriz [Fernández-Alba et al., 1998], lo que constituye una importante ventaja para el posterior análisis por GC-MS. Por otro lado, existe en el mercado una amplia gama de adsorbentes, como las sílicas enlazadas con cadenas alquílicas (C-18), polímeros porosos (estireno-divinilbenceno, PRP-1 o PLRP-S) o carbón modificado (PGC). Estos materiales poseen diferentes propiedades y su comportamiento, en lo referente a capacidad y volumen de rotura, varía en función de compuestos a analizar. Esto nos permite seleccionar adsorbentes adecuados para la determinación de analitos dentro de un mayor rango de polaridades.

Aunque el C-18 es el material más utilizado en la extracción de muestras acuosas, y recupera eficientemente un gran número de plaguicidas, su aplicación al estudio de intermedios en mezclas de reacción presenta algunas limitaciones como i) escasa capacidad de retención para compuestos de elevada polaridad e ii) inestabilidad del adsorbente a valores de pH entre 2 y 8. Ambos aspectos representan un serio problema para la extracción de los metabolitos generados en los procesos de degradación ya que éstos presentan a menudo mayor polaridad que los plaguicidas iniciales y pueden encontrarse en forma ionizada.

La ventaja de los nuevos materiales poliméricos sobre los materiales de C-18 estriba en que pueden ser utilizados en un intervalo de pH más amplio sin descomposición del adsorbente y presentan mayor capacidad para retener compuestos polares. Así, analitos como fenol, compuestos ácidos o derivados de aminas aromáticas son recuperados más

eficientemente con estos materiales [Chiron et al., 1994; Hennion et al., 1993; Pocerull et al., 1994]. Estos materiales han sido utilizados con éxito para la caracterización de contaminantes en efluentes industriales [Castillo et al., 1997].

Una ventaja adicional de la SPE consiste en la posibilidad de diseñar esquemas de extracción secuencial, utilizando diferentes adsorbentes y modificando adecuadamente el pH de las muestras [Benfenati et al., 1996]. La aplicación de esta técnica permite la extracción conjunta de un gran número de compuestos con polaridades muy diferentes. A modo de ejemplo, un posible esquema consistiría en hacer inicialmente una extracción con C-18 a pH 7, para recuperar compuestos hidrofóbicos neutros. Seguidamente, el volumen eluído por la fase C-18, a pH 7, puede ser pasado a través de un adsorbente polimérico, que permita retener compuestos de polaridad intermedia. Durante una tercera y cuarta etapa, las muestras pueden ser acidificadas a pH 4.5 y pH 2.5, respectivamente, para extraer la mayoría de compuestos ácidos mediante un adsorbente polimérico o de carbón [Fhien et al., 1996].

Finalmente, un último problema lo constituyen los PDs generados en la última fase del proceso de degradación. En general, se trata de moléculas pequeñas, de elevada polaridad, como ácidos alifáticos de 2-4 átomos de carbono (ej.: ácido fórmico, ácido oxálico), que no son recuperadas con los métodos de SPE. En estos casos, se suele realizar una extracción con éter dietílico y posterior esterificación, previa al análisis cromatográfico, o bien se realiza el análisis directo de las muestras mediante cromatografía iónica.

1.5.2. Métodos basados en GC-MS.

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas es, con diferencia, la herramienta de análisis más frecuente para la identificación de los PDs.

Las ventajas más importantes de los métodos basados en la GC-MS son:

- i) Alta sensibilidad y eficiencia de separación resolución, que evita el solapamiento de compuestos de estructuras similares.

- ii) Elevado potencial de identificación, gracias a la abundante información estructural que proporcionan los espectros de masas.
- iii) Posibilidad de utilizar bibliotecas comerciales de espectros que facilitan la identificación de PDs desconocidos.

La identificación de los PDs se realiza siempre en base a los espectros obtenidos en impacto electrónico (EI). Este modo de ionización proporciona abundante información estructural y la ventaja de poder realizar identificaciones mediante comparación con librerías de espectros comerciales. Una desventaja, sin embargo, de este modo de trabajo es que, en muchos casos, no aporta información acerca del peso molecular de los compuestos, lo que dificulta su identificación. En estos casos la utilización del modo de ionización química (CI) puede resultar de gran ayuda. La menor fragmentación obtenida mediante esta técnica de ionización blanda, permite identificar el ion molecular, o en general el $[M+1]^+$, confirmándose así el peso molecular de los compuestos detectados.

Con el conocimiento del peso molecular y la interpretación del patrón de fragmentación es posible proponer la estructura molecular de los PDs. Sin embargo, ni siquiera el espectro de masas en EI proporciona información suficiente acerca de la posición de los grupos funcionales, por lo que una identificación inequívoca requiere disponer de los patrones analíticos correspondientes. Puesto que la disponibilidad de patrones comerciales es limitada, algunos investigadores han procedido a la síntesis de PDs en laboratorio [Durand et al., 1994; Chiron et al. 1995].

A pesar del indudable potencial de las técnicas de GC-MS en la identificación de metabolitos, existen una serie de limitaciones inherentes a la técnica, como son su limitada capacidad para analizar compuestos muy polares, de escasa volatilidad o térmicamente inestables.

Con el fin de ampliar el rango de compuestos que pueden ser detectados por esta técnica, en ocasiones se ha recurrido a procesos de derivación con diazometano [Neliu et al., 1996]; BF_3/MeOH [Chiron et al., 1998]; BSTFA [Guillard et al., 1996], etc., previos al análisis cromatográfico.

Las técnicas de derivación, pese a representar una interesante alternativa, son en general complicadas y tediosas, pueden ocasionar la degradación de algunos PDs, como consecuencia de las severas condiciones de operación aplicadas (calentamiento, pH ácido), o afectar seriamente a su recuperación, lo que hace inviable una correcta evaluación cuantitativa de los intermedios [Nelieu et al., 1996]. Por otro lado, la formación de compuestos indeseados durante el proceso de derivación, como consecuencia de la presencia en las muestras de compuestos adicionales (agentes del formulado, ácidos fúlvicos, etc.), puede complicar la interpretación de los resultados. Como consecuencia, se ha limitado el uso de la derivatización [Buxton et al., 1998b; Chiron et al., 1997; Richardson et al., 1996].

Otra alternativa de interés para la determinación de compuestos polares en GC consiste en usar columnas con fases poliméricas del tipo polietilen-glicol, que presentan una mayor polaridad, siempre y cuando las características de las columnas, en cuanto a estabilidad y sangrado a altas temperaturas, lo permitan.

1.5.3. Análisis por LC-MS.

La cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas, se ha revelado en los últimos años como una herramienta de gran utilidad en la determinación de PDs de plaguicidas en agua. Pese a que esta técnica ofrece menor resolución y limitada información estructural, en comparación con la GC-MS, presenta también, sin embargo, importantes ventajas como son:

- a) Mayor facilidad para analizar compuestos polares, de escasa volatilidad y térmicamente inestables.
- b) Posibilidad de realizar el análisis directo de las muestras, evitando así las pérdidas derivadas del proceso de extracción.

No obstante, el uso de LC-MS se ha visto obstaculizado, principalmente, por la falta de una interfase universal robusta [Barceló et al., 1997].

Por otro lado, el reciente desarrollo de interfases de ionización a presión atmosférica (API), como electrospray (ESP) o ionización química a presión atmosférica (APCI), ha

permitido mejorar la sensibilidad de estos sistemas y obtener mayor información estructural que con las interfases tradicionales (*thermospray* y *particle beam*), aumentando así la aplicabilidad de la técnica de LC-MS en este tipo de estudios [Barceló et al., 1997; Chiron et al., 1997].

El principal objetivo de los análisis mediante LC-MS en los estudios de degradación de plaguicidas es: (i) obtener información acerca del peso molecular de los PDs, y (ii) detectar PDs que no sean detectables por GC-MS, especialmente aquellos de elevada polaridad [Chiron et al., 1996]. Los análisis mediante ESP en modo positivo parecen ser los más adecuados para la identificación de PDs ya que los espectros obtenidos suelen mostrar un pico base correspondiente al ion molecular protonado. Por otro lado es posible la formación de aductos con Na⁺ y K⁺, que permiten confirmar el peso molecular de los compuestos. La utilización del modo negativo, permite en algunos casos la detección de compuestos iónicos, como fenoles o ácidos, que no dan respuesta en modo positivo.

La interfase APCI proporciona mayor información estructural, aunque presenta el inconveniente de que la vaporización de la fase móvil se produce a temperaturas de 300-400°C, lo que puede originar la degradación de PDs termolábiles. La posibilidad de modificar las condiciones de análisis, como el aumento del potencial de extracción, permite obtener información estructural adicional, aunque no es habitual obtener con claridad más de tres iones fragmentos. Esto hace que sea relativamente difícil realizar una asignación estructural inequívoca, por lo que se hace necesario el uso combinado de ambas técnicas, LC-MS y GC-MS, para una caracterización completa de las muestras [Chiron et al., 2000].

1.5.4. Estudios de toxicidad.

En la mayoría de los casos, la aplicación de POAs conduce a la total eliminación de los plaguicidas inicialmente presentes en las aguas de tratamiento [Blake, 1999; Reynolds et al., 1989], sin embargo, no siempre es posible alcanzar la total mineralización, al menos, dentro de un tiempo y con un coste razonables [Chiron et al., 1998.]. De esta forma, intermedios tóxicos generados durante los procesos de degradación, pueden estar

presentes en los efluentes, constituyendo así, un serio problema para el medio ambiente [Meyer y Thurman, 1996].

La toxicidad de aguas residuales tratadas mediante POAs ha sido escasamente estudiada, sin embargo, algunos estudios han puesto de manifiesto que ésta puede incluso aumentar después del tratamiento [Lu, 1997; Ormad et al., 1994].

Numerosos métodos de control pueden ser aplicados para establecer la presencia de sustancias tóxicas en la etapa final de los procesos de degradación. Entre estos tests se incluyen los bioensayos, en los que diferentes organismos se exponen a diferentes dosis de un contaminante para evaluar su toxicidad [Tothill et al., 1996]. Esto se consigue monitorizando la integridad biológica de estos organismos y comparándola con un grupo de control que no ha sido expuesto al contaminante.

Como las comunidades animales y vegetales son muy diversas en composición y sensibilidad a determinados tóxicos, se emplean habitualmente baterías de bioensayos en lugar de ensayos específicos para evaluar la toxicidad en un amplio rango de sensibilidades [Keddy et al., 1995]. Los organismos que se utilizan en este tipo de bioensayos son representativos de cuatro grupos: microorganismos, plantas, invertebrados y peces.

Los test de toxicidad que utilizan organismos acuáticos (invertebrados) se han aplicado ampliamente en la evaluación de la contaminación en aguas [Assmuth et al., 1995]. Los más aplicados utilizan la *daphnia magna*, organismo que tiene la ventaja de ser muy sensible a los tóxicos y poseer un ciclo reproductivo corto.

La necesidad de establecer la toxicidad de los efluentes ha conducido al desarrollo de test más rápidos, fáciles y económicamente rentables. En los últimos años, han ganado interés los tests que utilizan bacterias, como el MICROTOX o LUMISTox que usa la bioluminiscencia de una bacteria marina (*vibrio fischeri*) como medida de su actividad. El nivel de toxicidad se mide utilizando un luminómetro, y midiendo la reducción de la luz emitida por la bacteria en contacto con la sustancia tóxica. La toxicidad se expresa como EC50, que es la concentración efectiva de un tóxico capaz de causar una

reducción de un 50% en la luz emitida durante una serie de intervalos de tiempo previamente diseñados.

2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO.

2.1. CARACTERÍSTICAS Y OPERACIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE FOTOCATÁLISIS.

La planta piloto de colectores solares CPCs de la PSA dónde se han realizado los experimentos consta de 6 módulos (superficie total de colectores 8.9 m², volumen del fotorreactor 108 L, volumen total de la planta 247 L) montados en una plataforma fija inclinada 37° respecto a la horizontal (latitud local).

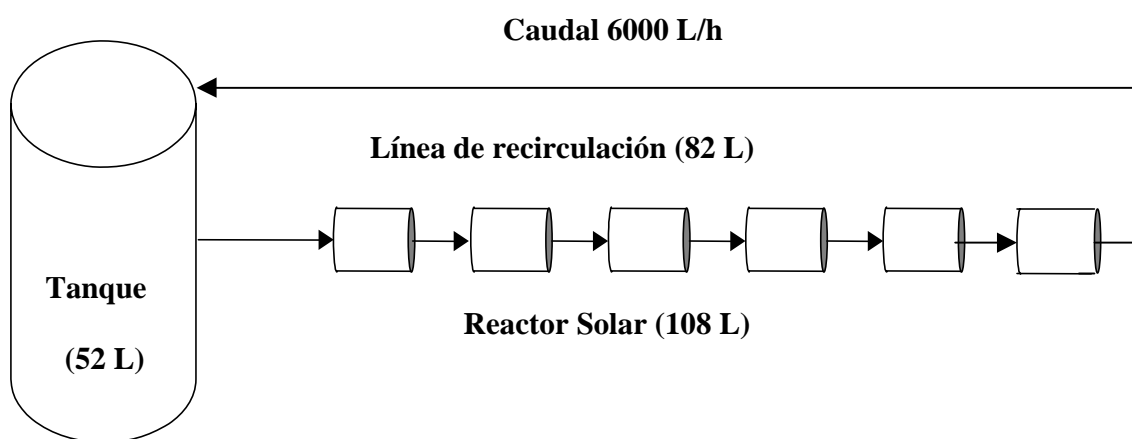


Figura 2.1.1. *Figura explicativa sencilla de la planta piloto de colectores CPCs de la PSA para aplicaciones fotocatalíticas.*

La configuración del sistema se muestra en las figuras 2.1.2 y 2.1.3. Los 6 módulos están conectados en serie y el agua fluye directamente de uno a otro. El sistema se opera de manera discontinua por recirculación de la mezcla a experimentar mediante un tanque intermedio y una bomba centrífuga (figura 2.1.2). Al principio de los experimentos, con los colectores cubiertos, se añaden todos los reactivos al tanque y se mezclan hasta que se alcanza una concentración constante en todo el sistema, en ese momento se retiran las cubiertas y se toman las muestras a tiempos predeterminados (t). Como los CPCs tienen un factor de concentración aproximadamente de 1, el sistema está al aire libre y sin aislamiento térmico, siendo la temperatura máxima alcanzada dentro del fotorreactor de 40 °C.

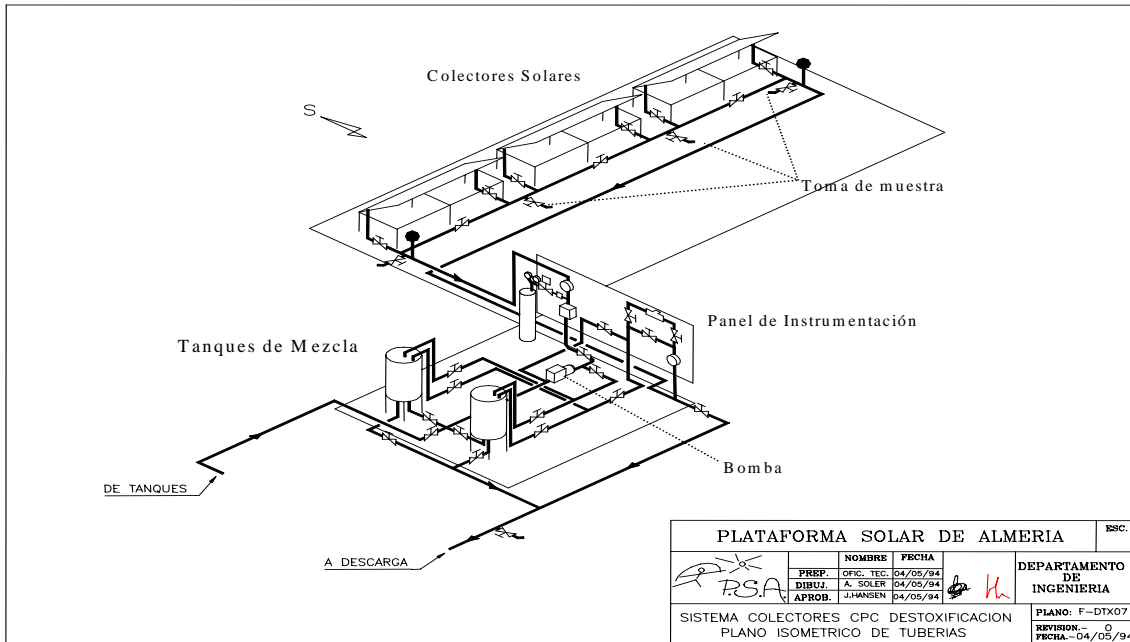


Figura 2.1.2. Plano isométrico del sistema de colectores CPCs de la PSA.



Figura 2.1.3. Vista general de la planta piloto de CPCs para aplicaciones fotocatalíticas de la PSA.

Como se ha comentado anteriormente las muestras se toman a tiempos predeterminados (t), pero esto merece un comentario ya que el uso de tiempo experimental como unidad de cálculo puede dar lugar a confusión debido a que el fotorreactor está formado por elementos iluminados y elementos no iluminados. Tampoco se ha considerado correcto

utilizar el tiempo de residencia en las zonas iluminadas del fotorreactor porque también se obtendrían resultados inconsistentes. Esto ocurre porque, cuando el tiempo es la variable independiente, las diferencias en la radiación incidente en el reactor durante el desarrollo de un experimento no son tomadas en cuenta.

Goslich et al. [1997b] han propuesto una ecuación que resulta muy útil para el tratamiento de los datos obtenidos en experimentos solares reales; se trata de una relación entre el tiempo experimental (t), el volumen de la planta (V_t), la superficie del colector solar (A_r) y la irradiancia o “densidad de potencia de la radiación” ($UV_G = W m^{-2}$) medida mediante radiómetros, también llamados sensores de irradiancia (ver capítulo 2.2). En este caso, la ecuación (2.1.1) tiene el mismo significado que la propuesta por Goslich et al. pero tiene ligeras modificaciones.

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (2.1.1)$$

Donde t_n es el tiempo experimental de cada muestra, $\overline{UV}_{G,n}$ es el valor medio de la irradiancia ultravioleta global durante el período Δt_n y Q la energía acumulada (por unidad de volumen, $kJ L^{-1}$) incidente sobre el fotorreactor para cada muestra tomada durante el experimento. Aunque, la energía acumulada está expresada en $kJ L^{-1}$, corresponde a la energía alcanzada en la superficie del colector y por lo tanto, la eficiencia del colector (relación A_r / V_t , reflectividad del colector y transmisividad del fotorreactor) está incluida en ella. Consecuentemente, cuando se usa Q_{UV} , la velocidad de reacción se expresa en $mg kJ^{-1}$ de UV incidente en la superficie del colector.

Según Wolfrum et al. [1992], este procedimiento para determinar cinéticas en fotorreactores parcialmente iluminados es correcto solamente si la concentración de los reactivos es constante a lo largo de todo el reactor (estado estacionario del sistema). En este caso se puede asumir el estado estacionario ya que la conversión por paso de los reactivos es baja (caudal muy alto, $6000 L h^{-1}$, con relación al volumen total del fotorreactor, $108 L$), y la concentración a lo largo del sistema es prácticamente

constante. Un tratamiento más extenso de este tema se encuentra en el apartado 2.2 del artículo B.2.

2.1.1. Colectores CPC.

Cada módulo CPC (Industrial Solar Technology Corporation, Denver, EE.UU.) mide 1.22 m de ancho y 1 m de largo, y tiene 8 reflectores CPC en paralelo (152 mm de ancho) con receptores tubulares transparentes a la radiación UV (48 mm de diámetro). El ángulo de apertura de los colectores es de 60° con respecto a la normal (figura 2.1.4). Se ha usado aluminio como material reflectante debido a su alta eficiencia en el rango UV (0.829 a 300 nm, 0.861 a 325 nm, 0.834 a 350 nm y 0.810 a 375 nm) y para los tubos absorbedores se ha usado un polímero fluorado (similar al teflón) ya que es un material inerte y tiene una excelente estabilidad y transmisividad UV (0.735 a 300 nm, 0.765 a 325 nm, 0.780 a 350 nm, y 0.822 a 375 nm). Los módulos están montados en parejas sobre la plataforma fija (figura 2.1.5).

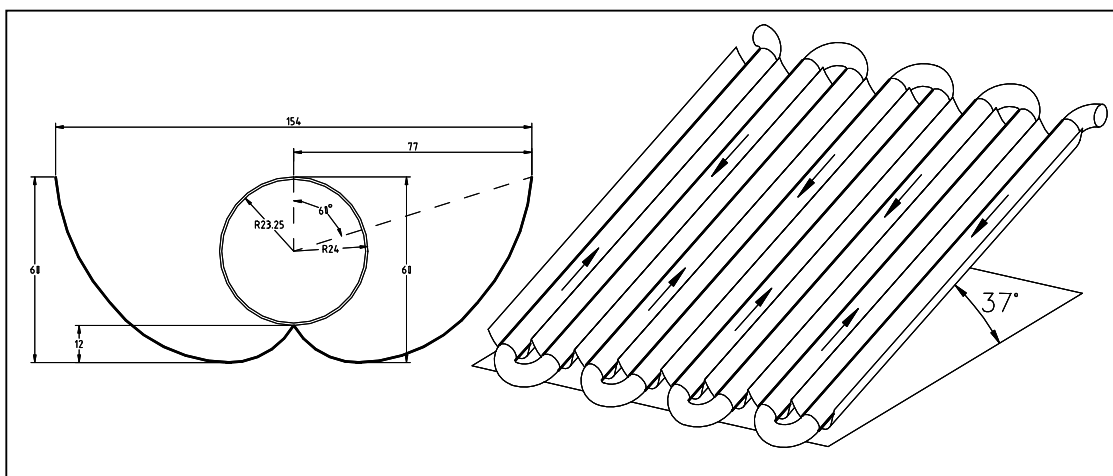


Figura 2.1.4. Esquema general de un módulo CPC para experimentos fotocatalíticos de la PSA.



Figura 2.1.5. Pareja de módulos CPC de la planta piloto montados en plataforma fija a 37° sobre la horizontal.



Figura 2.1.6. Detalle posterior del módulo CPC de la figura 1.



Figura 2.1.7. *Detalle anterior del módulo CPC de la figura 1.*

2.2. EVALUACIÓN DE LA RADIACIÓN UV SOLAR DISPONIBLE PARA EL FOTORREACTOR UTILIZADO.

Dado que el proceso de fotocátalisis solar con TiO_2 aprovecha la radiación UV, como se ha explicado anteriormente, se ha creído necesario realizar un tratamiento estadístico de los datos de irradiancia ultravioleta solar (energía procedente del sol por unidad de superficie) para conocer la energía disponible en la misma ubicación donde se sitúa el fotorreactor utilizado para los experimentos llevados a cabo en este trabajo. Esto permitirá, a su vez, extrapolar los resultados obtenidos en la planta piloto a otros emplazamientos de los que se disponga datos de irradiancia UV solar. Se ha trabajado con datos pertenecientes a un período de 5 años para considerar los resultados estadísticamente correctos (1994-1998), y además, engloba al período en el que se realizaron los experimentos reflejados en el presente trabajo. Se ha realizado el estudio tanto para la irradiancia global (necesaria para colectores sin concentración y CPCs) como para la irradiancia directa (necesaria para colectores de concentración). Aunque estos últimos no se han utilizado prácticamente en esta tesis (únicamente en los

resultados preliminares contenidos en el artículo A.1), se ha considerado interesante su inclusión por la utilidad que puedan tener para trabajos posteriores. Estos datos se han utilizado para calcular la superficie necesaria de colectores solares en los casos concretos que se han evaluado en los artículos A.2, B.2, B.3, C.1, C.2 y C.3.

2.2.1. Material utilizado.

Para la adquisición de datos se utilizaron los siguientes equipos:

- Sensor para medida de irradiancia UV global (EPPLEY, Modelo TUVR) con una sensibilidad típica de $150 \mu\text{Voltios W}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y un 2 % de margen de error. Se encuentra colocado perpendicular al suelo y fijo, por lo tanto recoge irradiancia global horizontal, enviando su señal al ordenador de la estación meteorológica de la PSA donde se almacenan los datos con una frecuencia de un minuto. Todos los datos son almacenados en ficheros informáticos (uno por día) en un formato compatible con cualquier programa tipo “hoja de cálculo”. Se ha comprobado (mediante un espectro-radiómetro LICOR 1800) que mide irradiancia solar de longitud de onda igual o menor de 393 nm. [Malato, 1999].
- Sensor para medida de irradiancia UV directa (Internacional Light, modelo SED 400). Posee un ángulo de visión de 5.7° . La unidad completa está instalada sobre un sistema de seguimiento solar (EPPLEY, modelo ST-1). Los datos se mandan al ordenador con una frecuencia de un minuto. Estos datos se almacenan de la misma forma que la UV global. Se ha demostrado (espectro-radiómetro LICOR 1800) que mide la irradiancia solar de longitud de onda igual o menor de 404 nm. [Curcó et al., 1996].

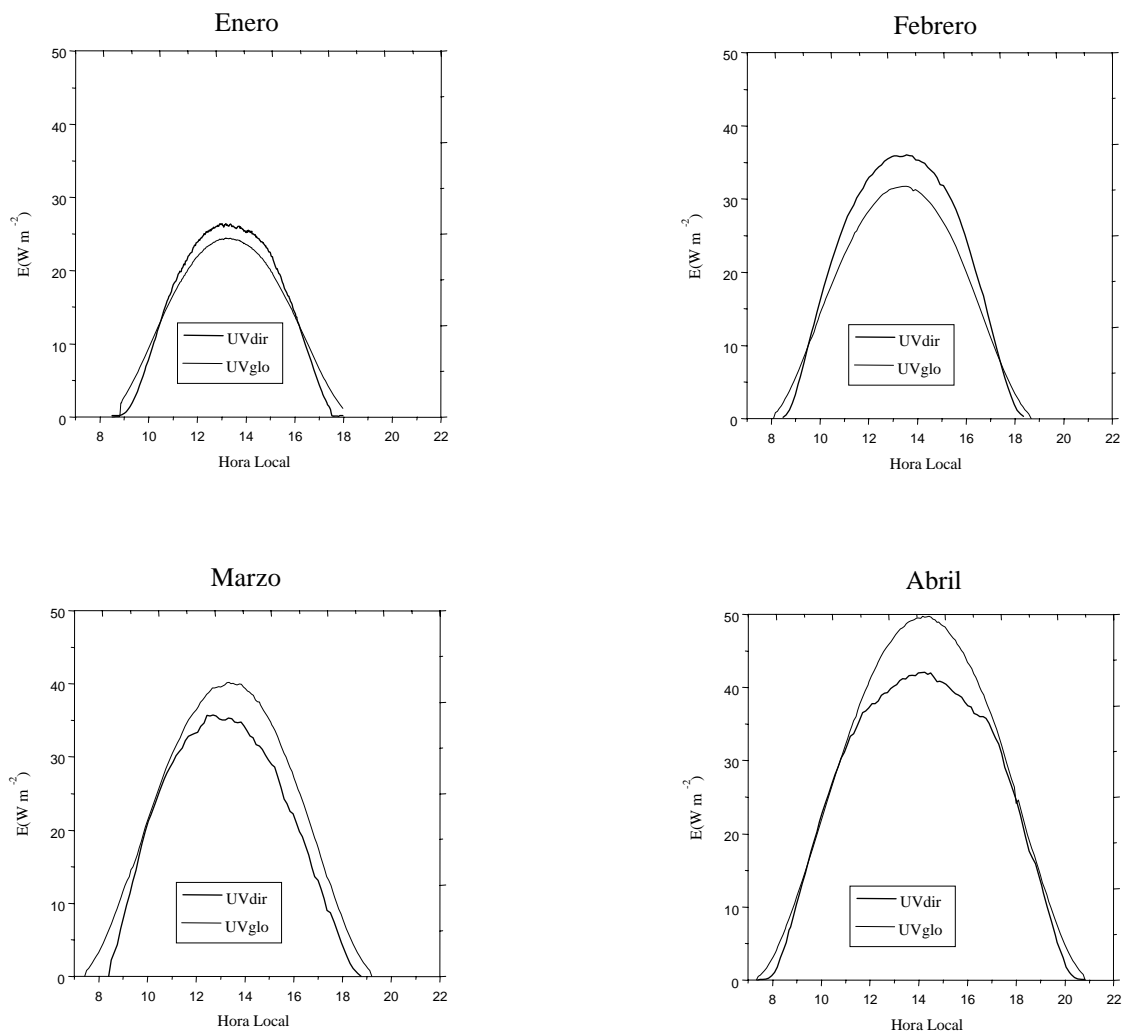
2.2.2. Descripción del Procedimiento.

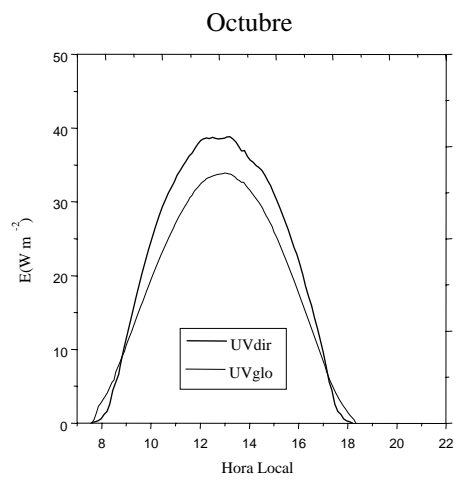
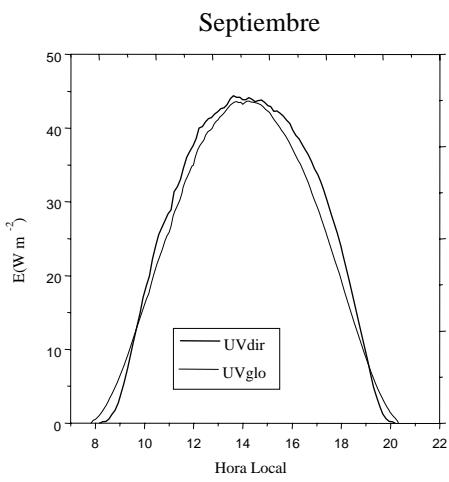
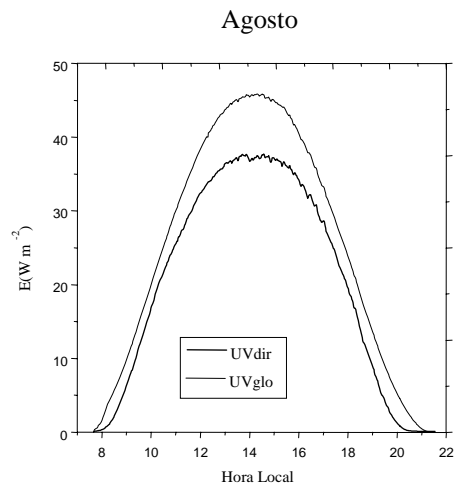
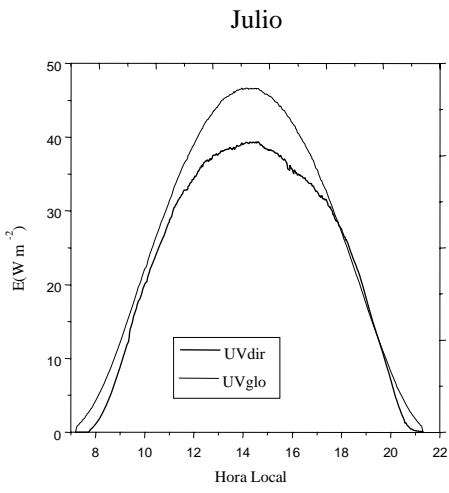
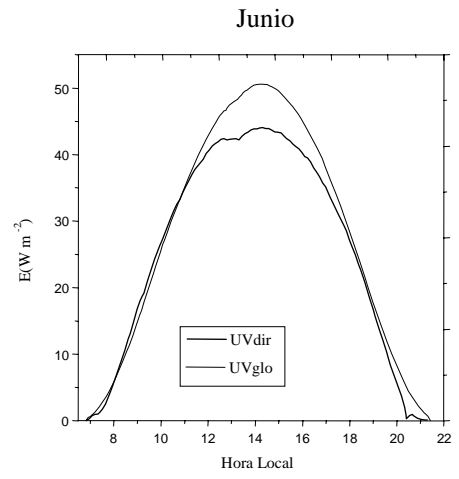
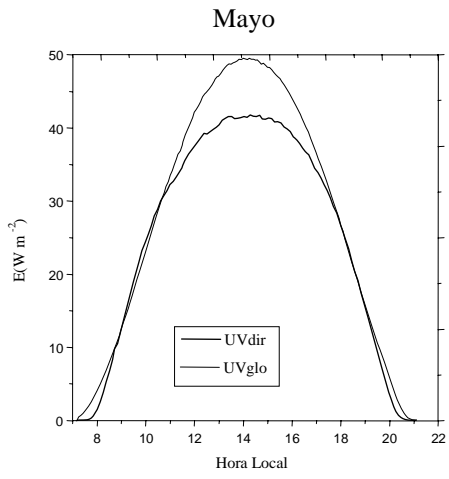
2.2.2.1. Selección del día “típico sin nubes” para la irradiación UV (DTP_{UV}).

El primer paso consistió en la selección de varios DTP_{UV} de cada mes. Los parámetros a tener en cuenta fueron, por este orden: ausencia de nubes y proximidad al día 15. Los

DTP_{UV} tienen diferentes utilidades: obtener el factor de nubes (ver apartado 2.2.2.2); disponer de datos de días perfectamente despejados y claros que sirvan para detectar posibles descalibraciones de los radiómetros; poder contar con datos de irradiancia típicos para situaciones en los que no se disponga de datos de los radiómetros por avería de éstos; disponer de valores máximos de irradiancia anuales.

A continuación se representaron gráficamente los datos, representando irradiancia E (W m⁻²) frente a hora local (h) y mediante la comparación de estos gráficos se seleccionó el mejor DTP_{UV} de cada mes y año del período estudiado. Posteriormente, se compararon los días correspondientes a un mismo mes de los diferentes años para obtener, finalmente, doce DTP_{UV}, uno por cada mes del año del período 1994-1998. La figura 2.2.1 muestra estos doce DTP_{UV} seleccionados. Asimismo en la figura 2.2.2 aparece la irradianción máxima para cada uno de los doce DTP_{UV} seleccionados para cada mes del año.





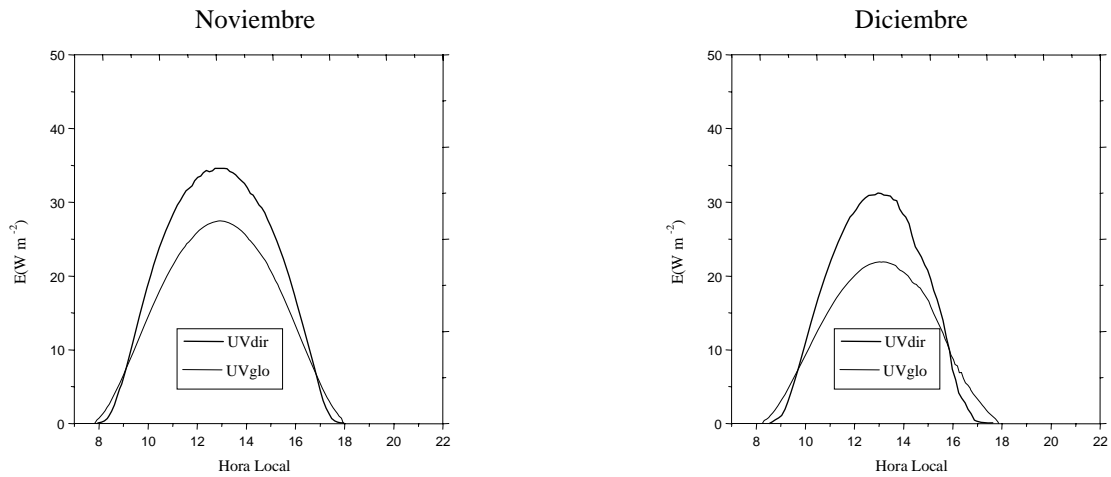


Figura 2.2.1. Los doce DTP_{UV} seleccionados.

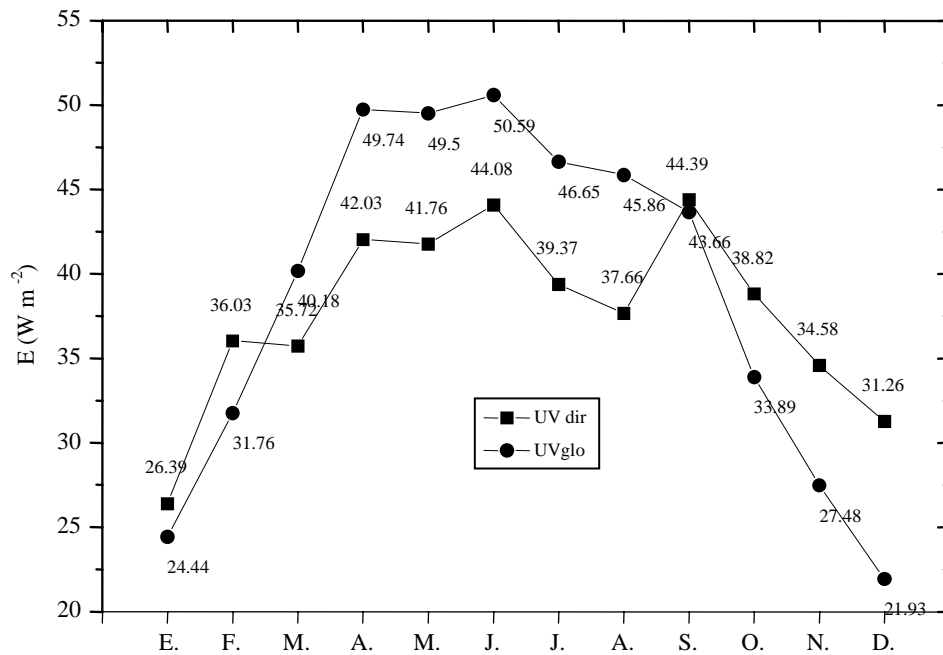


Figura 2.2.2. Máxima irradiancia para cada uno de los doce DTP_{UV} seleccionados.

2.2.2.2. Cálculo del “factor de nubes” (f_N).

El factor de nubes es un parámetro que pretende ser una forma de medir la transparencia de la atmósfera y en él influyen todos los componentes atmosféricos que puedan absorber o desviar la irradiancia solar.

Ya que existen fotorreactores instalados en la PSA que aprovechan tanto la irradiancia directa como la global, se calculará este parámetro en ambos casos. Es necesario recordar que el “factor de nubes” de la irradiancia global será siempre inferior al de la directa, ya que la componente difusa de la irradiancia solar es máxima cuando la directa es nula (global = directa + difusa). En el caso de la irradiancia UV esto es más acentuado, ya que las nubes no absorben en esta zona del espectro, únicamente difunden la radiación. Por ello la componente difusa de la irradiancia global UV, en presencia de nubes, es muy alta si se compara con la difusa del total del espectro solar. La determinación de este factor (ec. 2.2.1) se ha realizado a partir de la irradiancia media (donde intervienen todas las incidencias atmosféricas) y de la más alta alcanzable en cada época del año (DTP_{UV} mensual).

$$f_N = 1 - (\bar{H}_{d,m} / H_{d,b}) \quad (2.2.1)$$

Donde $H_{d,b}$ (kJ m⁻²) es la exposición radiante diaria (directa o global) del DTP_{UV}. Es la irradiancia, E (directa o global), integrada sobre el tiempo de irradiación ($\int E dt$, expresión simplificada: $H = E \Delta t$ utilizando períodos suficientemente cortos para que la irradiancia sea constante a lo largo del tiempo considerado). En este caso, al ser valores discretos, se ha calculado integrando numéricamente los valores de la irradiancia que proporciona el radiómetro entre los intervalos de tiempo a los que aparecen estos valores en cada caso, desde la hora de “orto” (amanecer) hasta la hora de “ocaso” (puesta de sol). $\bar{H}_{d,m}$ es la exposición radiante diaria media del mes, se ha calculado multiplicando el valor de la irradiancia media mensual por el valor medio mensual de horas de irradiación.

Los valores obtenidos de $H_{d,b}$ para los DTP_{UV} representados en la figura 1 aparecen en la tabla 2.2.1.

Para obtener los valores de $\bar{H}_{d,m}$ ha sido necesario utilizar un programa informático creado por el Departamento de Informática de la PSA, que aplicado a los distintos ficheros diarios donde se almacenan los datos de irradiancia, proporciona la irradiancia diaria media de cada período seleccionado. Este programa, calcula la hora de “orto” y la hora de “ocaso” para cada día con el fin de desechar posibles valores fuera del intervalo

horario de irradiancia que llevarían a cometer error. También detecta valores negativos consecuencia de desajustes en el radiómetro.

	$H_{d,b}$ DIRECTA (kJ m^{-2})	$H_{d,b}$ GLOBAL (kJ m^{-2})
ENERO	511.7	500.5
FEBRERO	795.8	702.1
MARZO	821.2	974.5
ABRIL	1213.3	1363.1
MAYO	1265.5	1401.0
JUNIO	1360.1	1479.8
JULIO	1186.6	1359
AGOSTO	1021.7	1264.1
SEPTIEMBRE	1169.6	1109.2
OCTUBRE	882.1	757.5
NOVIEMBRE	725.9	582.2
DICIEMBRE	542.3	429.4

Tabla 2.2.1. Valores de $H_{d,b}$ para los DTP_{UV} seleccionados.

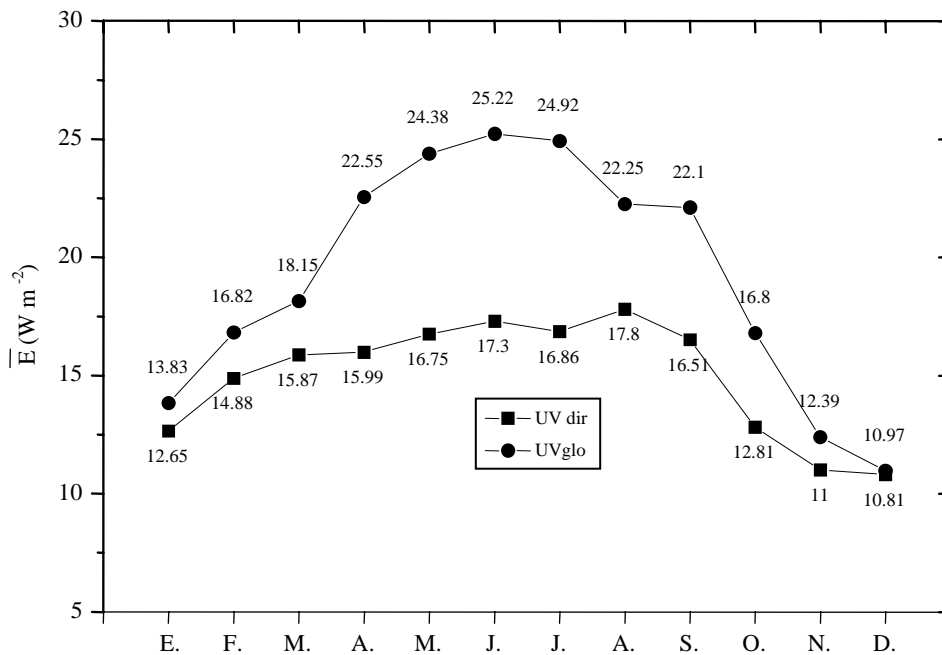


Figura 2.2.3. Irradiancia media para cada mes del año desde 1994 a 1998

A partir de los valores diarios de irradiancia media se obtuvo el valor medio mensual del período 1994-1998 mediante la media aritmética ponderada con respecto al número de días útiles considerado para cada mes. En la figura 2.2.3 aparecen los resultados obtenidos para cada mes del año. Asimismo la figura 2.2.4 muestra f_N para la irradiancia UV global y directa del mismo período frente a cada mes del año.

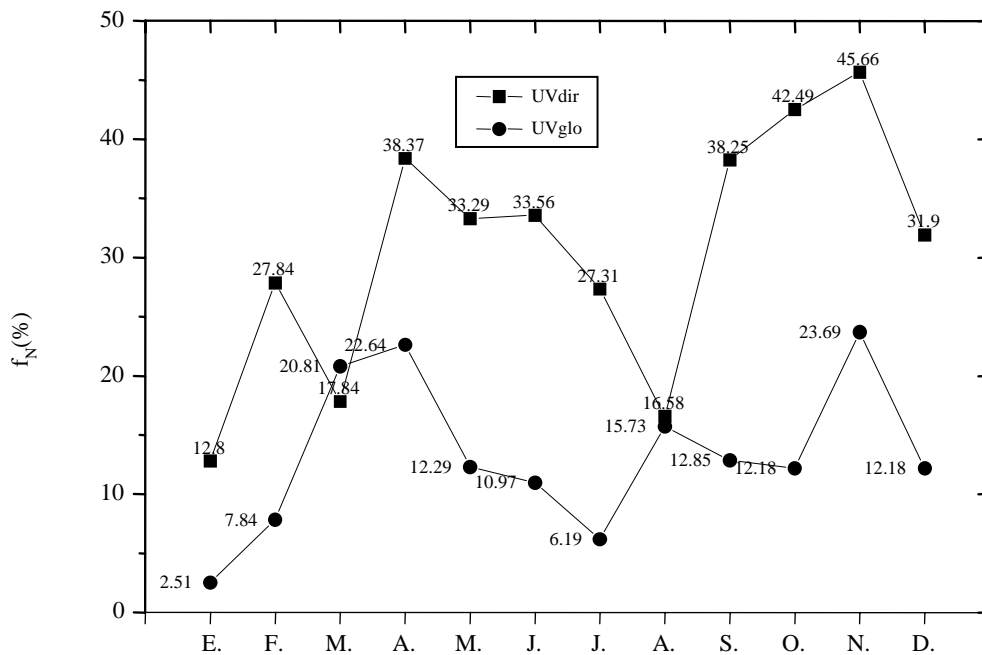


Figura 2.2.4. “Factor de nubes” para la irradiación UV global y directa desde 1994-1998 frente a cada mes del año.

De acuerdo con estos datos, puede considerarse que la \overline{UV}_{Global} anual ponderada en la PSA es de 18.6 W m^{-2} . Este dato es el que se ha utilizado en la parte experimental de este trabajo, como se ha comentado al principio de este apartado. Los datos presentados de $UV_{Directa}$ se han incluido por el interés que puedan tener para el lector, ya que no se han usado en esta tesis, al no ser un dato importante para CPCs sin concentración.

2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS Y REACTIVOS UTILIZADOS.

Como ya se ha comentado anteriormente, el objetivo fundamental de esta tesis es la degradación fotocatalítica de los plaguicidas contenidos en aguas de lavado de los envases usados (paso previo a su reciclado).

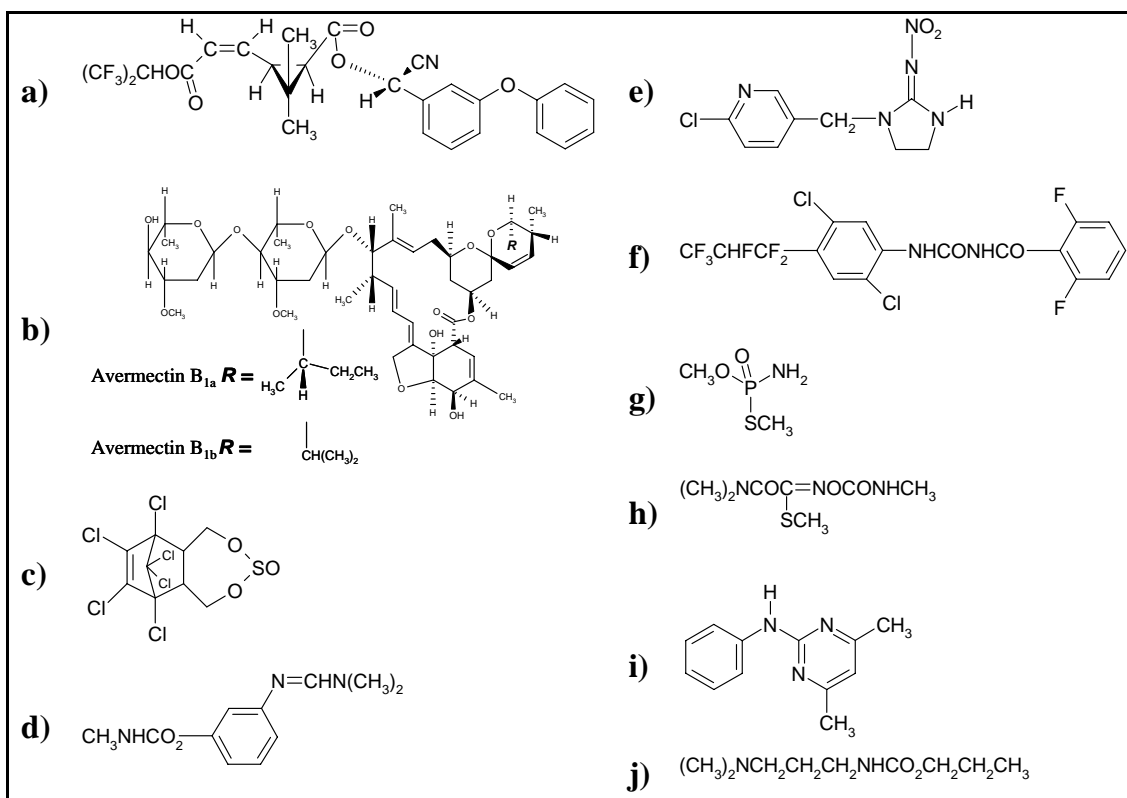


Figura 2.3.1. Estructura de los ingredientes activos de los 10 plaguicidas seleccionados: a) Acrinatrín, b) Avermectina B1, c) Endosulfán, d) Formetanato, e) Imidacloprid, f) Lufenuron, g) Metamidofos, h) Oxamilo, i) Pirimetanil, j) Propamocarb

Las aguas de lavado simuladas fueron preparadas por combinación de diez formulaciones diferentes (ver figura 2.3.1): Rhône-Poulenc Rufast® (Acrinatrín, C₂₆H₂₁F₆O₅, piretroide, 15 % p/v), Merck Vertimec® (Avermectina B1, C₄₈H₇₂O₁₄, sin familia, 1.8 % p/v), AgrEvo Thiodan® (Endosulfán- α - β , C₉H₆C₁₆O₃S, organoclorado, 35 % p/v), AgrEvo Dicarzol® (Formetanato, C₁₁H₁₆ClN₃O₂, carbamato, 50 % p/v), Bayer Confidor® (Imidacloprid, C₉H₁₀ClN₅O₂, sin familia, 20 % p/v), Ciba-Geigy Match® (Lufenuron, C₁₇H₈Cl₂F₈N₂O₃, benzoilurea, 5 % p/v), Bayer Tamaron 50® (Metamidofos, C₂H₈NO₂PS, organofosforado, 50 % p/v), Dupont Vydate® (Oxamilo, C₇H₁₃N₃O₃S, oxima de carbamato, 24 % p/v), AgrEvo Scala® (Pirimetanil, C₁₂H₁₃N₃,

anilino piridina, 40 % p/v) y AgrEvo Previcur® (Propamocarb, $C_9H_{20}N_2O_2$, carbamato, 72.2 % p/v). Estos han sido usados sin purificación, es decir, que todas las impurezas y aditivos contribuyen al contenido de carbono orgánico total (TOC). Los 10 productos comerciales elegidos han sido seleccionados porque son ampliamente usados en el área del poniente almeriense, pertenecen a las familias de plaguicidas más usuales y/o tienen una estructura química muy diferente. En todos los experimentos fueron añadidas iguales cantidades de TOC (p.e. 10 mg/L) de cada plaguicida para lograr la concentración inicial de TOC deseada (p.e. 100 mg/L).

La velocidad de mineralización fue seguida mediante el análisis de TOC usando la inyección directa de la suspensión en un Heraeus-Foss Electric TOC-2001 (analizador de TOC por el método de peroxidisulfato y detector UV mediante método EPA 415.1). Un Cromatógrafo Iónico (Dionex DX-120 con detector de conductividad) ha sido usado para determinar el contenido aniónico de cada formulación y los aniones producidos al final, después de la mineralización total. Las condiciones cromatográficas han sido: columna aniónica IonPac AS14 y como eluyente una solución Na_2CO_3 3.5mM / $NaHCO_3$ 1mM. Para el seguimiento de la descomposición de algunos ingredientes activos de los arriba citados se utilizó un HPLC-UV Hewlett-Packard 1050 con una columna Merck LiChroCART RP-18 (relleno de 5 μ m, D. I. 4 mm y 125 mm de longitud). Para el estudio de los metabolitos de imidacloprid y pirimetanil se utilizó un equipo LC-MS Hewlett-Packard 1100-G1946A, y dos equipos GC-MS: Hewlett-Packard 6890-5973 y Varian 3400-Saturn 3.

Algunos otros métodos analíticos utilizados en determinados casos están detallados en la parte experimental de cada uno de los artículos correspondientes.

El catalizador de dióxido de titanio P-25 (Degussa A. G.) fue seleccionado por ser el más usado en fotocatalisis. Las mezclas TiO_2 /agua fueron preparadas por adición del polvo al tanque de mezcla directamente, obteniendo rápidamente una suspensión lechosa (200 mg/L). El agua usada en los experimentos en la planta piloto tiene una calidad equivalente a la de laboratorio (Tipo III-IV ASTM), con un contenido en TOC muy pequeño (< 0.5 mg/L). En algún caso (artículos A.2 y C.3) se ha utilizado agua de red para determinar velocidades de reacción en situaciones reales. Los reactivos (peroxidisulfato sódico y peróxido de hidrógeno), usados como oxidantes adicionales,

fueron aplicados directamente sin tratamiento o purificación previa. El método de dosificación y análisis está descrito en cada uno de los artículos donde se describen los resultados obtenidos con estos oxidantes.

3. REFERENCIAS.

3. REFERENCIAS.

- Adams, C. D.; Randtke, S. J.; "Ozonation Byproducts of Atrazine in Synthetic and Natural Waters". *Environ. Sci. Technol.*, **26 (11)**, 2218-2227 (1992).
- Addiscott, T. M.; Wagenet, R. J.; "Concepts of Solut Leaching in Soils: a Review of Modelling Approaches". *J. of Soil Sciencie*, **36**, 411-424 (1985).
- Aieta, E. M.; Reagan, K. M.; Lang, J. S.; McReynolds, L.; Kang, J. W.; Glaze, W. H.; *Journal AWWA*, 64-72 (1988).
- Ajona, J. A.; Vidal, A.; "The Use of CPC Collectors for Detoxification of Contaminated Water: Design, Construction and Preliminary Results". *Solar Energy*, **68(1)**, 109-120 (2000).
- Akmehmet, I.; Ynel, Y.; "Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Semiconductor Suspensions with Added H₂O₂". *J. Environ. Sci. Health*, **A31(1)**, 123-138 (1996).
- Alfano, O.M.; Banhemann, D.; Cassano, A. E.; Dillert, R.; Goslich, R.; "Photocatalysis in Water Environments Using Artificial and Solar Light". *Catal. Today*, **58**, 199-230 (2000).
- Al-Sayyed, G. et al.; "Semiconductor-sensitized Photodegradation of 4-Chlorophenol in Water". *J. Photochem. Photobiol.*, **58**, 99-114 (1991).
- Allemane, H.; Bourbigot, M. M.; Potter, T. L.; Legube, B.; "Oxidation of Selected Pesticides by the Ozone /Hydrogen Peroxide System". *11 World Ozone Congress. Vol. 1, S-3-41 – S-3-51. San Francisco (1993)*.
- Amalric, A.; Guillard, C.; Pichat, P.; "The GC-MS Identification of Some Aliphatic Intermediates from the TiO₂ Photocatalytic Degradation of Dimethoxybenzenes in Water" *Res. Chem. Intermed.* **21(1)**, 33-46 (1995).
- American Society for Testing and Materials (ASTM); "Standard Tables for Terrestrial Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5". Designation: **E891-87**. (1987).
- Anderson, J. V.; Link, H.; Bohn, M.; Gupta, B.; "Development of U.S. Solar Detoxification Technology: An Introduction". *Solar En. Mat.*, **24**, 538-549 (1991).
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R.; "Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery". *Catalysis Today* **53**, 51-59 (1999).

- Arnold, S. M.; Talaat, R. E.; Hickey, W. J.; Harris, R. F.; "Identification of Fenton's reagent-generated Atrazine degradation products by HPLC and megafLOW ElectroSpray Ionization Tandem Mass Spectrometry" *J. Mass Spectrom.* **30**, 452-460 (1995).
- Assmuth, T.; Penttila, S.; "Characteristics, Determinants and Interpretations of Acute Lethality in Daphnids Exposed to Complex Waste Leachates". *Aquat. Toxicol.*, 31, 125 (1995).
- Augugliaro, V. et al.; "Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Monuron over Anatase Titanium Dioxide Powder". *Res. Chem. Inter.*, **19(9)**, 839-853. (1993).
- Bahnemann, D. W.; et al.; "Photocatalytic Detoxification: Novel Catalyst, Mechanism and Solar Applications". *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), Elsevier Science Publishers, 301-319, Amsterdam (1993).
- Balmer; M. E.; Sulzberger, B.; "Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate". *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2418-2424 (1999).
- Barbeni, M. et al.; "Photodegradation of 4-Chlorophenol Catalysed by Titanium Dioxide Particles". *Nouveau J. de Chim.*, **8**, 547-550 (1984).
- Barbeni; M.; Pramauro, E.; Pelizzetti, E.; "Photochemical Degradation of Chlorinated Dioxins, Biphenyls Phenols and Benzene on Semiconductor Dispersions". *Chemosphere*, **15(9)**, 1913-1916 (1986).
- Barbeni, M.; Morello, M.; Pramauro, E.; Pelizzetti, E.; Vincenti, M.; Borgarello, E.; Serpone, N.; "Sunlight Photodegradation of 2,4,5-Trichlorophenoxy-Acetic Acid and 2,4,5-Trichlorophenol on TiO₂. Identification of Degradation Pathway". *Chemosphere*, **16(6)**, 1165-1179 (1987).
- Barceló, D.; Hennion, M. C.; "Trace Determination of Pesticide and their Degradation Products in Water". *Elsevier* (1997).
- Bauer, R.; Waldner, G.; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, S.; Maletzky, P.; "The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process for Waste Water Treatment – Novel Developments". *Catalysis Today*, **53**, 131-144 (1999).
- Bauman, L. C.; Stenstrom, M. K.; *Wat. Res.* **24**, 957-964 (1990).
- Baxendale, J. H.; Wilson, J. A.; *Faraday Soc. Trans.*, **53**, 344-356 (1957).
- Beltrán, F. J.; García Araya, J. F.; Acedo, B.; "Oxidation of Mecoprop in Water with Ozone Combined with Hydrogen Peroxide". *Water Res.* **28**, 2165-2174 (1994a).

- Beltrán, F. J.; Gonzales, M.; Rivas, J.; Marán, M.; “Ozonation of Aqueous Solutions of Fenuron”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 125-136 (1994b).
- Bellobono, I.R.; et al.; “Pre-industrial Experience in Advanced Oxidation and Integral Photodegradation of Organics in potable waters and waste waters by PHOTOPERM™ Membranes Immobilizing Titanium Dioxide and Promoting Photocatalysts.” *Journal of Membrane Science*, **102**, 139-147 (1995).
- Benfenati, E.; Facchini, P.; Pierucci, P.; Fanelli, R.; “Identification of organic contaminants in leachates from industrial waste landfills”. *Trends Anal. Chem.* **15**, 305 (1996).
- Benítez, F. J.; Beltrán-Heredía, J.; González, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 2390-2395 (1995).
- Bianco Prevot, A.; Pramauro, E.; de la Guardia, M.; “Photocatalytic Degradation of Carbaryl in Aqueous TiO₂ Suspensions Containing Surfactants”. *Chemosphere*, **39(3)**, 493-502 (1999a).
- Bianco Prevot, A.; Pramauro, E.; “Analytical Monitoring of Photocatalytic Treatments. Degradation of 2,3,6-trichlorobenzoic acid in aqueous TiO₂ dispersions”. *Talanta*, **48**, 847-857 (1999b).
- Blake, D.; Webb, J.; Turchi, C.; Magrini, K.; “Kinetic and Mechanistic Overview of TiO₂ Photocatalyzed Oxidation Reactions in Aqueous Solution”. *Solar En. Mat.*, **24**, 584-593 (1991).
- Blake, D. M.; Magrini, K.; Wolfrum, E.; May, E. K.; “Material Issues in Solar Detoxification of Air and Water”. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XV*, eds. Carl M. Lampert, Claus G. Granqvist, Michael Grätzel, and Satyen K. Deb, 154-162, Proceedings of SPIE, Bellingham, WA: SPIE-The International Society for Optical Engineering (1997).
- Blake, D. M.; “Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air”. *Update Number 1 To June 1995, Update Number 2 To October 1996, Update Number 3 To January 1999, National Technical Information Service, US Department of Commerce*, Springfield, USA, (1994, 1995, 1997, 1999).
- Blanco, J.; Malato, S.; “PSA's Work on Solar Photocatalytic Water Detoxification”. *ISES Solar World Congress (Eds: Arden, M.E, Burley, S.M.A. and Coleman, M)*, Pergamon Press, 2097. Oxford. (1991).
- Blanco, J.; Malato, S.; “Influence of Solar Irradiation over Photocatalytic Solar Processes”. *6th Intern. Symp. on Solar Thermal Concentrating Technologies*,. Mojacar, Spain. September, 1091-1105 (1992).

- Blanco, J.; Malato, S.; "Influence of Solar Irradiation Over Pentachlorophenol Solar Photocatalytic Decomposition. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air". *Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H (eds.) Elsevier Sci. Publish. B.V.*, 639-644 (1993).
- Blanco, J.; Malato, S.; "Solar Photocatalytic Mineralization of Real Wastewater at Pre-industrial Level". *Proceedings of ASME Int. Solar Engineering Conference. San Francisco, USA, March 27-30, 1994, Klett, D.A., Hogan, R.E., Tanaka, T., Eds., ASME: New York*, 103-109, (1994).
- Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; Oliveira, J. C.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; Brunotte, M.; Tratzky, S.; Dischinger, N.; Funken, K.-H.; Sattler, C.; Vincent, M.; Collares-Pereira, M.; Mendes, J. F ; Rangel, C.M.; "Compound Parabolic Concentrator Technology Development to Commercial Solar Detoxification Applications". *Solar Energy*, **67(4-6)**, 317-330 (2000).
- Bockelmann, D.; Weichgrebe, D.; Goslich, R.; Bahnemann, D.; "Concentrating versus non-Concentrating Reactors for Solar Water Detoxification". *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.*, **38**, 441-451 (1995).
- Borello, R. et al.; "Photocatalytic Degradation of DDT Mediated in Aqueous Semiconductor Slurries by Simulated Sunlight". *Env. Tox. and Chem.*, **4**, 997-1002 (1989).
- Brown, G.T.; Darwent, J.R.; "Methyl Orange as a Probe for Photooxidation Reactions of Colloidal TiO₂". *J. Phys. Chem.*, **88**, 4955-4959 (1984).
- Brun H. et al.; "Study of Optimal Experimental Conditions in the Photocatalytic Degradation of an Herbicide". *Environ. Technol.*, **16**, 395-400 (1995).
- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1041-1100 (1988a).
- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513-520 (1988b).
- Cabello, T.; "Utilización de Pesticidas en Cultivos en Invernaderos del Sur de España y Análisis de los Riesgos Toxicológicos y Medioambientales". *Phytoma-España*, **75**, 11-19 (1996).
- Cabrera M.I. et al.; "Parameters for Photocatalytic Reactor Design. Absorption and scattering Coefficients of Titanium Dioxide Suspension". *Int. Conf. on Oxid. Technologies for Water and Wastewater Treatm.*, Goslar, Germany. May (1996).

- Carsel, R. F. et. al.; "The Pesticide Root Model (PRZM): a Procedure for Evaluating Pesticide Leaching Threats to Groundwater". *Ecological Modelling*, **30**, 49-69 (1985).
- Castillo, M; Puig, D; Barcelo, D; "Determination of priority phenolic compounds in water and industrial effluents by polymeric liquid-solid extraction cartridges using automated sample preparation with extraction columns and liquid chromatography. Use of liquid-solid extraction cartridges for stabilization of phenols". *Journal of Chromatography A.*, **778 (1-2)**, 301-311 (1997).
- Cassano, A. E.; Alfano, O .M.; "Reactor Engineering of Suspended Solids Heterogeneous Photocatalytic Reactors". *Catal. Today*, **58**, 167-197 (2000).
- Chen, S. F.; Mengyue; Z.; Yaowu, T.; "Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Pesticides Using TiO₂ Supported on Fiberglass". *J. Microchem.*, **54**, 54-58 (1996).
- Chen, S. F. et al.; "Photocatalytic degradation of Dichlorvos using TiO₂ Supported on Hollow Glass Microbeads". *J. Environ. Sci.*, **9(3)**, 278-282 (1997).
- Chen, T. et al.; "Photocatalytic Degradation of Paration in Aqueous TiO₂ Dispersion, The Effect of Hydrogen Peroxide and Light Intensity". *Wat. Sci. Technol.*, **37(8)**, 187-194. (1998).
- Chhazed M. et al.; "UV Irradiations of OCPs using TiO₂ /ZnO in Aquatic Systems". *Indian J. Environ. Health*, **39(3)**, 222-229 (1997).
- Chiarenzelly, J.R.; Scudato, R.J.; Rafferty, D.E.; Wunderlich, M.L.; Roberts, R.N.; Pagano, J.J.; Yates, M.; "Photocatalytic Degradation of Simulated Pesticides Rinsates in Water and Water + Soil Matrices". *Chemosphere*, **30(1)**, 173-185 (1995).
- Chiron, S.; Martínez, E.; Barcelo, D; "On-line and Off-line Sample Preparation of Acidic Herbicides and Bentazone Transformation Products in Estuarine Waters". *J. Chromatogr. A.* , **665**, 283-293 (1994).
- Chiron, S. et al.; "Automated Sample Preparation for Monitoring Groundwater Pollution by Carbamate Insecticide and Their Transformation Products." *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **78**, 1346-1360 (1995).
- Chiron, S.; Torres, J.A.; Fernández-Alba, A.R.; Barceló, D.; "Identification of Carbofuran and Methiocarb and their Transformation Products in Estuarine Waters by on-line Solid Phase Extraction Liquid Chromatography-Mass Spectrometry". *Int. J. Environ. Anal Chem.*, **65**, 37 (1996).

- Chiron, S.; Fernández-Alba, A.R.; Rodríguez, A.; “Pesticide Chemical Oxidation Processes: an Analytical Approach”. *Trends in Analytical Chemistry*, **16(9)**, 518-525 (1997).
- Chiron, S.; Rodríguez, A.; Fernández-Alba, A. R.; “Application of Gas and Liquid Chromatography-Mass Spectrometry to Evaluate Pirimiphos Methyl Degradation Products in Industrial Water under Ozone Treatment”. *J. Chromatogr. A*, **823**, 97-107 (1998).
- Chiron, S.; Fernández-Alba, A. R.; Rodríguez, A.; García Calvo, E.; “Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art”. *Wat. Res.* **34(2)**, 366-377 (2000).
- Curcó, D.; Malato, S.; Blanco, J.; Giménez, J.; “Photocatalysis and Radiation Absorption in a Solar Plant”. *Sol. En. Mat. Sol. Cell.*, **44**, 199-217 (1996).
- Daoxin, Y.; “Sunlight Photocatalytic Degradation of O-Chloroaniline”. *Wat. Qual. Res. J. Canada*, **30(1)**, 61-67 (1995).
- Dillert, R.; Cassano, A. E.; Goslich R.; Bahnemann D.; “Large Scale Studies in Solar Catalytic Wastewater Treatment”. *Catalysis Today*, **54**, 267-282 (1999).
- DeCoursey, D. G.; “Proceedings of the International Symposium on Water Quality Modeling of Agricultural Non-Point Sources”. *U.S.D.A., Agricultural Research Service*, Part **1-2** (1988).
- D’Oliveira, J. C.; et al.; “Photocatalytic Destruction of Hazardous Chlorine- or Nitrogen- Containing Aromatics in Water”. *J. Environ. Sci. Health*, **A28(4)**, 941-962 (1993a).
- D’Oliveira, J. C.; Minero, C. Pelizzetti, E.; Pichat, P.; “Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetics effects of positions of the Cl atoms and identification of the intermediates”. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **72**, 261-267 (1993b).
- Dominguez, C.; et al.; “Photocatalytic Oxidation of Organic Pollutans in Water”. *Catalysis Today*, **40**, 85-101 (1998).
- Doong, R.; Chang, W.; “Photoassisted Titanium Dioxide Mediated Degradation of Organophosphorus Pesticides by Hydrogen Peroxide”. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **107**, 239-244 (1997).
- Doong; R.; Chang, W.; “Photoassisted Iron Compound Catalytic Degradation of Organophosphorous Pesticides with Hydrogen Peroxide”. *Chemosphere*, **37(13)**, 2563-2572 (1998).
- Doré, M.; Langlais, B.; Legude, B.; *Wat. Res.* **12**, 413-425 (1978).

- Draper, W. M.; *Chemosphere*, **4**, 1195-1203 (1985).
- Dulin, D.; Drossman, H.; Mill, T.; *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 72-77 (1986).
- Durand, G.; Abad, J. L.; Sanchez Baeza, F.; Messeguer, A.; Barceló, D.; "Unequivocal Identification of Compounds Formed in the Photodegradation of Fenitrothion in Water/Methanol and Proposal of Selected Transformation Pathways". *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 814 (1994).
- Egerton, T. A.; King, C. J.; "The Influence of Light Intensity on Photoactivity in TiO₂ Pigmented Systems". *J. Oil Chem. Assoc.*, **62**, 386-391 (1979).
- Engwall, M. A.; et al.; "Degradation and Detoxification of the Wood Preservatives Creosote and Pentachlorophenol in Water by the Photo-Fenton Reaction". *Wat. Res.*, **33(5)**, 1151-1158 (1999).
- Esplugas, S.; Ibarz, A.; Vicente, M.; *The Chem. Eng. J.*, **27**, 107-111 (1983).
- Fallman, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J.; "Applicability of the Photo-Fenton Method for Treating Water Containing Pesticides". *Catalysis Today*, **53**, 131-144 (1999a).
- Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J.; "Detoxification of Pesticide Containing Effluents by Solar Driven Fenton Process". *Z. Phys. Chemie*. **213**, 67-74 (1999b).
- Fernández-Alba, A. R.; Agüera, A.; Contreras, M.; Ferrer, I.; Peñuela, G.; Barceló, D.; "Comparison of Various Sample Handling and Analytical Procedures for the Monitoring of Pesticides and Metabolites in Ground Waters". *J. Chromatogr. A*, **823**, 35-47 (1998).
- Fernández-Ibáñez, P.; Malato, S.; De Las Nieves, F. J.; "Relationship between TiO₂ Particle Size and Reactor Diameter in Solar Photodegradation Efficiency". *Catalysis Today*, **54**, 195-204 (1999).
- Fhien, O.; Jeckel, M.; "Comparison of Sorbents Using Semipolar to Highly Hydrophilic Compounds for a Sequential Solid-Phase Extraction Procedure of Industrial Wastewaters". *Anal. Chem.*, **68**, 3083-3089 (1996).
- Gal, E.; Aires, P.; Chamarro, E.; Esplugas, S.; "Photochemical Degradation of Parathion in Aqueous Solutions". *Water Res.*, **26(7)**, 911-915 (1992).
- Giménez, J.; Curcó, D.; Queral, M. A.; "Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-up". *Catalysis Today*, **54**, 229-244 (1999).

- Glaze, W. H.; Kang, J. W.; "Advanced Oxidation Processes. Test of a Kinetic Model for the Oxidation of Organic Compound with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1580-1587 (1989).
- Glaze, W. H.; Beltrán, F. J.; Tuhkanen, T.; Kang, J. W.; "Chemical Models of Advanced Oxidation Processes". *Water Poll. Res. J. Canada*, **27**, 23-42, (1992a).
- Glaze, W. H.; "New Advances in Ultraviolet Lamp Technology". *IWSA Workshop on Advanced Oxidation Processes, Coral Gables, FL. American Water Works Association*. Denver (1992b).
- Glaze, W. H.; Kenneke, J.K.; Ferry, J.L.; "Chlorinated Byproducts from the TiO₂-mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in Water". *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 177-184 (1993).
- Gjessing, E. T., Källqvist, T.; *Water Res.*, **25**, 491-494 (1991).
- Gómez de Barreda, D. et al.; "Survey of Herbicide Residues in Soil and Wells in Three Citrus Orchards in Valencia, Spain." *Weed Research*, **31**, 143-145 (1991).
- Goslich, R.; Dillert, R.; Bahnemann, D.; "Solar Water Treatment. Principles and Reactors". *Wat. Sci. Tech.*, **35(4)**, 137-148 (1997a).
- Goslich, R.; Bahnemann, D.; Schumacher, H. W.; Benz, V.; Müller, M.; "Solar Thermal Concentrating Technologies: Proceedings of Eighth International Symposium". Becker, M.; Böhmer, M. (Eds.). Köln, Germany, October 1996. *Müller, C. F., Heidelberg*, 1337-1353 (1997b).
- Grätzel, C.K.; Jirousek, M.; Grätzel, M.; "Decomposition of Organophosphorous Compounds on Photoactivated TiO₂ Surfaces". *J. Mol. Cat.*, **60**, 375-387 (1990).
- Grover, R.; "Environmental Chemistry of Herbicides". *Volume I. CRC Press, Inc.*, Boca Raton, Florida (1988).
- Guillard, C. et al.; "Use of the TiO₂-UV System to Detoxify Water Contaminated by Lindane (1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 β -Hexachlorocyclohexane)". *Contaminated Soil* **95**, W.I. van den Brink, R. Busman and F. Arenat (eds.). *Kluwer Acad. Press*, 1233-1234. (1995).
- Guillard, C.; Pichat, P.; Huber, G.; Hoang-Van, C.; "The GC-MS Analysis of Organic Intermediates from the TiO₂ Photocatalytic Treatment of Water Contaminated by Lindane". *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1(1)**, 53-60. (1996).

- Guillard, C.; Disdier, J.; Herrmann, J. M.; Lehaut, C.; Chopin, T.; Malato, S.; Blanco, J.; "Comparison of Various Titania Samples of Industrial Origin in the Solar Photocatalytic Detoxification of Water Containing 4-Chlorophenol". *Catalysis Today*, **54**, 217-228 (1999).
- Gustafson, D. I.; "New Advances in Predicting Pesticide Fate and Transport". A. Copin, G. Houins, L. Pussemier and J.F. Salembier (Editors), *Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects. European Study Service*, Rixensart, Belgium. 453-458 (1994).
- Haag, W. R.; Yao, C. C. D.; "Rate Constant for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants". *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1005-1013 (1992).
- Hasegawa, K. et al.; "Photocatalytic Degradation of Agrochemicals in TiO₂ Aqueous Suspensions". *Denki Kagaku*, **66(6)**, 625-634 (1998).
- Hayashi, J.; Ikeda, J.; Kusakabe, K.; Moroka, S.; "Decomposition rate of Volatile Organochlorines by Ozone and Utilization Efficiency of Ozone with Ultraviolet Radiation in a Bubble-Column Contactor". *Wat. Res.* **27**, 1091-1097 (1993).
- Hennion, M-C; Coquart, V.; "Comparison of Reversed-Phase Extraction Sorbents for the On-Line Trace Enrichment of Polar Organic Compounds in Environmental Aqueous Samples". *J. Chromatogr. A.*, **642**, , 211-225 (1993).
- Herrmann, J.M.; Disdier, J.; Pichat, P.; Malato, S.; Blanco, J.; "TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran". *Appl. Catal. B: Environ.*, **17**, 15-23 (1998).
- Herrmann, J-M.; "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants". *Catalysis Today*, **53**, 115-129 (1999a).
- Herrmann, J. M.; Guillard, C.; Arguello, M.; Agüera, A.; Tejedor, A.; López, S.; Fernández-Alba, A. R.; "Photocatalytic Degradation of Pesticide Pirimiphos Methyl. Determination of the Reaction Pathway and Identification of Intermediate Products by Various Analytical Methods". *Catal. Today.*, **54**, 353-367 (1999b)
- Herrmann, J. M.; "Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis". *Catal. Sci. Serv.*, **1** (Environ. Catal.), 171-194 (1999c).
- Herrmann, J.M.; Matos, J.; Disdier, J; Guillard, C.; Laine, J.; Malato, S.; Blanco, J.; "Solar Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Using the Synergistic Effect between Titania and Activated Carbon in Aqueous Suspension". *Catalysis Today*, **54**, 255-265 (1999d).

- Hidaka, H.; Jou, H.; Nohara, K.; Zhao, J.; “Photocatalytic Degradation of the Hydrophobic Pesticide Permethrin in Fluoro Surfactant/TiO₂ Aqueous Dispersions”. *Chemosphere*, **25(11)**, 1589-1597 (1992a).
- Hidaka, H.; Nohara, K. Zhao, J.; Serpone, N.; Pelizzetti, E.; “Photooxidative Degradation of the Pesticide Permethrin Catalysed by Irradiated TiO₂ Semiconductor Slurries in Aqueous Media”. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **64**, 247-254 (1992).
- Hisanaga, T.; Harada, K.; Tanaka, K.; “Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Insecticides in Aqueous Semiconductor Suspensions”. *Wat. Res.*, **24(11)**, 1415-1417 (1990).
- Hisanaga, T.; Harada, K.; Tanaka, K.; “Photocatalytic Degradation of Organochlorine Compounds in Suspended TiO₂”. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **54**, 113-118. (1990).
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D.; “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”. *Chem. Rev.*, **95**, 69-96, (1995).
- Hoigné, J.; Bader, H.; *Wat. Res.* **10**, 377-386 (1976).
- Hoigné, J.; Bader, H.; *ACS Symposium Series*.**82**, 292-313 (1978).
- Hoigné, J.; Bader, H.; “Rate Constants of Ozone with Organic and AInorganic Compounds in Water-II”. *Water Res.* **17**, 173-183 (1983).
- Hulstrom, R.; Bird, R.; Riordan, C.; “Spectral Solar Irradiance Data Sets for Selected Terrestrial Conditions”. *Solar Cells*, **15**, 365-391 (1985).
- Hustert, K.; Moza, P. N.; “Photochemical Degradation of Dicarboximide Fungicides in the Presence of Soil Constituents”. *Chemosphere*, **35(1/2)**, 33-37 (1997).
- Huston, P. L; Pignatello, J. J.; “Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Commercial Formulations in Water by the Photo-assisted Fenton Reaction”. *Wat. Res.*, **33(5)**, 1238-1246 (1999).
- Ikemizu, K.; Orita, M.; Sagiike, M.; Morooka, S.; Kato, Y. J.; *Chem. Engin. Of Japan.* **20**, 369-373 (1987).
- Jardim, W. F.; Morales, S. G.; Morales, M.; Takiyama, K.; “Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates”. *Wat. Res.*, **31(7)**, 1728-1732 (1997).

- Jenny, B.; Pichat, P.; "Determination of the Actual Photocatalytic Rate of H₂O₂ Decomposition over suspended TiO₂. Fitting to the Langmuir-Hinshelwood Form". *Langmuir*, **7**, 947-954 (1991).
- Kearney, P. C.; Muldoon, M. T.; Somich, C. J.; Ruth, J. M.; Voaden, D. Y.; "Biodegradation of Ozonated Atrazine as a Wastewater Disposal System". *J. Agric. Food Chem.* **36**, 1301-1306 (1988).
- Keddy, C. J.; Greene, J. C.; Bonnell, M-A.; Review of Whole-Organism Bioassays: Soil, Freshwater Sediment, and Freshwater Assessment in Canada". *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **30**, 221 (1995).
- Kerzhentsev, M.; Guillard, C.; Herrmann, J.M.; Pichat, P.; "TiO₂-Photosensitised Degradation of Insecticide Tetrachlorvinphos ((z)-2-chloro-1(2,4,5-trichlorophenyl) ethenyl Dimethyl Phosphate)". *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H. (eds.). Elsevier Sci. Publish. B.V., 601-606 (1993).
- Kerzhentsev, M.; Guillard, C.; Herrmann, J.M.; Pichat, P.; "Photocatalytic Pollutant removal in Water at Room Temperature: Case Study of the Total Degradation of the Insecticide Fenitrothion". *Catalysis Today*, **27**, 215-220 (1996).
- Kinkennon, A. E.; Green, D. B.; Hutchinson, B.; "The Use of Simulated or Concentrated Natural Solar Radiation for the TiO₂-mediated Photodecomposition of Bsagran, Diquat and Diuron". *Chemosphere*, **31(7)**, 3663-3671 (1995).
- Kochany, J.; Choudhry, G.; Webster, G.; "Environmental Photochemistry of the Herbicide Bromoxynil in Aqueous Solution containing Soil Fulvic Acids" *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **39**, 59-74 (1990).
- Kopling, D. W.; Thurman, E. M. And Goosby, D. A.; "Occurrence of Selected Pesticides and their Metabolites in Near-Surface Aquifers of the Midwestern United States". *Env. Sci. Technol.*, **30**, 335-340 (1996).
- Kormann, C. et al.; "Photolysis of Chloroform and other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions". *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 494-500 (1991).
- Kyriacou, G.; Tzoanas, K.; Poulius, I.; "Photocatalytic Decomposition of 2,3-Dichloropyridine over Aqueous Suspensions of TiO₂". *J. Environ. Sci. Health*, **A32(4)**, 963-977. (1997).
- Lai, M. S.; Jensen, J. N.; Weber, A. S.; "Oxidation of Simazine: Ozone, Ultraviolet, and Combined Ozone/Ultraviolet Oxidation". *Wat. Environ. Res.*, **67**, 340-346 (1995).

- Laplanche, A.; Martin, G.; Tonnar, F; "Ozonation Schemes of Organo Phosphorus Pesticide Application in Drinking Water Treatment". *Ozone: Sci. Eng.* , **6**, 207-219 (1989).
- Larson, R. A.; Schauch, M. B.; Marley, K. A.; "Ferric Ion Promoted Photodecomposition of Triazines". *J. Agric. Food Chem.* , **39**, 2057-2062 (1991).
- Lay, Y. S.; *Tesis Doctoral*. Los Angeles (1989).
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chem. Rev.*, **93**, 671-698 (1993).
- Lemaire, J.; Campbell, I.; Hulpke, H.; Guth, J. A.; Merz, W.; Philip, J.; Von Waldow, C.; *Chemosphere*, **11**, 119-164 (1982).
- Lewis, N.; Topudurti, K.; Foster, R.; *Hazard. Mater. Control*. **3(42)**, (1990).
- Low, G. K. C.; McEvoy, S. R.; Matthews, R. W.; "Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms". *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 460-467 (1991).
- Lu, M. C. et al.; "Factor Affecting the Photocatalytic Degradation of Dichlorvos over Titanium Dioxide Supported on Glass". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **76**, 103-110. (1993).
- Lu, M. C.; Roam, G. D.; Chem, J. N.; Huang, C. P.; "Photocatalytic Mineralization of Toxic Chemicals with Illuminated TiO₂". *Chem. Eng. Comm.* **139**, 1-13 (1995).
- Lu, M.C.; Chen, J.N.; "Pretreatment of Pesticide Wastewater by Photocatalytic Oxidation". *Wat. Sci. Technol.*, **36(2-3)**, 117-122 (1997).
- Lu, M. C.; Chen, J. N.; Tu, M. F.; "Photocatalytic Oxidation of Propoxur in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions". *Environ. Sci. Health*, **B34(5)**, 859-872 (1999).
- Mak, M.K.S.; Hung, T.; "Degradation of Neat and Commercial Samples of Organophosphate Pesticides in Illuminated TiO₂ Suspensions". *Toxic. Environ. Chem.*, **36**, 155-168 (1992).
- Mak, M.K.S.; Hung, S.T.; "Titanium Dioxide Photocatalysed Degradation of Organophosphate in a System Simulating the Natural Aquatic". *Environ. Scien. Technol.* **14**, 265-269 (1993).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Vincent, M.; "Photocatalytic Degradation of Industrial Residual Waters". *Solar Energy*, **56(5)**, 401-410 (1996).

- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Curc6, D.; Gim6nez, J.; "Low Concentrating CPC Collectors for Photocatalytic Water Detoxification: Comparison with a Medium Concentrating Solar Collector". *Wat. Sci. Tech.*, **35(4)**, 157-164 (1997).
- Malato, S.; "Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in Water". *Colecci6n Documentos CIEMAT. Editorial CIEMAT* (1999).
- Malato, S.; Blanco, J.; Fern6ndez-Alba, A. R.; Agüera, A.; "Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Acrinatrin". *Chemosphere*, **40**, 403-409 (2000).
- Manilal, V.B. et al.; "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products". *Wat. Res.* **26(8)**, 1035-1038 (1992).
- Mansour, M. et al.; "Experimental Approaches to Studying the Photostability of Selected Pesticides in Water and Soil". *Chemosphere*, **35(1/2)**, 39-50 (1997).
- Marques, P.A.; Rosa, M.F.; Mendes, F.; Collares Pereira, M.; Blanco, J.; Malato, S.; "Wastewater Detoxification of Organic and Inorganic Toxic Compounds with Solar Collectors". *Desalination*, **108**, 213-220 (1996).
- Martin, S.T.; Lee, A.T.; Hoffmann, M.R.; "Chemical Mechanism of Inorganic Oxidants in the TiO₂/UV Process: Increased Rates of Degradation of Chlorinated Hydrocarbons". *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2567-2573 (1995).
- Mart6nez, L. et al.; "Alachlor Persistence Under Spanish Field Conditions and Applicability of Simulation Models." *Soil Science*, **3**, 251-265 (1994).
- Masten, S. J.; Davies, S.H.R.; "The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters". *Environ. Sci. Technol.*, **28(4)**, 181A-185A (1994).
- Maurino, V.; Minero, C., Pelizzetti, E.; Vincenti, M.; "Photocatalytic Transformation of Sulfonylurea Herbicides over Irradiated Titanium Dioxide Particles". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engin. Aspects*, **151**, 329-338 (1999).
- Meijers, R. T. et al.; "Degradation of Pesticides by Ozonation and Advanced Oxidation". *Ozone Science and Engineering.*, **17**, 673-686 (1995).
- Mengyue, Z.; Shifu, C.; Yaowu, T.; "Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Pesticides using Thin Films of TiO₂". *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **64**, 339-344 (1995).

- Meyer, M. Y. and Thurman E. M.; "Herbicide Metabolites in Surface Water and Ground Water." *ACS Symposium Series 630. American Chemical Society*, Washington, USA (1996).
- Mills, G.; Hoffmann, R.; "Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol on TiO₂ Particles: Identification of Intermediates and Mechanism of Reaction". *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1681-1689 (1993).
- Mills, A.; et al.; "An Overview of Semiconductor Photocatalysis". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108**, 1-35 (1997).
- Minero, C. et al.; "Photosensitized Transformations of Atrazine Under Simulated Sunlight in Aqueous Humic Acid Solution". *Chemosphere*, **24(11)**, 1597-1606 (1992).
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J.; "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination : Degradation of Pentachlorophenol". *Chemosphere*, **26(12)**, 2103-2119 (1993).
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J.; "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Effect of Operational Parameters". *Sol. En.*, **56(5)**, 421-428 (1996a).
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J.; "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Degradation of Atrazine". *Sol. En.*, **56(5)**, 411-420. (1996b).
- Moctezuma, E. et al.; "Photocatalytic Degradation of the Herbicide Paraquat". *Chemosphere*, **39(3)**, 511-517 (1999).
- Mogyoródi, F.; Vidal, A.; Romero, M. and Sánchez, B.; "Photolytic and Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Pesticides in Water". *ISES Solar World Cong.* Budapest, Hungary (1993).
- Morkovnik, A. F.; Okhlobystin, O.Y.; *Russ. Chem. Rev.* **48**, 1055 (1979).
- Moza, P. N.; Hustert, K.; Pal, S.; Sukul, P.; "Photocatalytic Degradation of Pendimethanil and Alachlor". *Chemosphere*, **25(11)**, 1675-1682 (1992).
- Mukherje, P.S.; et al.; "Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment". *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 253-260 (1999).
- Müller, T.S.; et al.; "The Combination of Photocatalysis and Ozonolysis as a New Approach for Cleaning 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Polluted Water". *Chemosphere*, **26(9)**, 2043-2055 (1998).

- Muneer, M.; Theurich, J.; Bahnemann, D.; "Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Two Major Organic Pollutants: 1,2-Diethyl Phthalate and Diuron". *Electrochemical Society Proceeding*, **98(5)**, 174-187 (1998).
- Munter, R.; Pikkov, L.; Preis, S.; Kamenov, S., Kallas, J.; "Ozonation and AOP for Treatment of the Waste-water from Oil Shale and Pulp and Paper Industries". *Proc. 11th Ozone World Congress*, Vol. I, San Francisco, USA, 5/10/38-5/10/53 (1993).
- Muszkat, L.; Bir, L.; Feigelson, L.; "Solar Photodegradation of Xenobiotic Contaminants in Polluted Well Water", *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **65**, 409-417 (1992).
- Muszkat, L.; Bir, L.; Feigelson, L.; "Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides in Polluted Waters". *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **87**, 85-88 (1995).
- Nelieu, S.; Kerhoas, L.; Einhorn, J.; "Atrazine Degradation by Ozonation in the Presence of Methanol as Scavenger". *Intern. J. Anal. Chem.* **65**, 297 (1996).
- Nishida, K.; Ohgaki, S.; "Photolysis of Aromatic Chemical Compounds in Aqueous TiO₂ Suspensions". *Wat. Sci. Tech.*, **30(9)**, 39-46 (1994).
- Obrador, A. et al.; "Simulation of Atrazine Persistence in Spanish Soils". *Pesticide Science*, **37**, 301-308 (1993).
- Okamoto, K. et al.; "Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2015-2022 (1985).
- Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; "Destruction of Water Contaminants". *Environ. Sci. Technol.*, **25(9)**, 1523-1528 (1991a).
- Ollis, D. F.; "Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions". *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 593-622. *Kluwer Academic Publishers* (1991b).
- Ormad, P.; Puig, A.; Sarasa, J.; Roche, P.; Martin, A.; Ovelleiro, J. L ; "Ozonation of Wastewater Resulting from the Production of Organochlorine Plaguicides Derived from DDT and Trichlorobenzene". *Ozone Science and Eng.*, **16**, 487-503 (1994).
- O'Shea, K. E.; et al.; "Photocatalytic Decomposition of Organophosphonates in irradiated TiO₂ Suspensions". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **107**, 221-226 (1997a).

- O'Shea, K. E.; Garcia, I.; Aguilar, M.; "TiO₂ Photocatalytic Degradation of Dimethyl- and Diethyl-Methylphosphonate, Effects of Catalyst and Environmental Factors". *Res. Chem. Intermed.*, **23(4)**, 325-339 (1997b).
- Pacheco, J.; Prairie, M.; Evans, L.; Yellowhorse, L.; "Engineering-Scale Experiments of Solar Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene". *25th Intern. Society Energy Conversion Engineering Conference*. Reno, Nevada. August (1990).
- Pacheco, K.; Watt, A. S.; Turchi, C. S.; "Solar Detoxification of Water: Outdoor Testing of Phototype Photoreactors". *Joint Solar Eng. Conf., ASME*, 43-49 (1993).
- Paillard, H.; Brunet, R.; Doré, M.; *Wat. Res.* **22**, 91-103 (1988).
- Parra, S.; Sarria, V.; Pulgarín, C.; Malato, S.; Peringer, P.; "Photochemical vs. Coupled Photochemical-Biological Flow System for the Treatment of Two Biorecalcitrant Herbicides: Metobromuron and Isoproturon". *Appl. Catal. B: Environ.*, **27(3)**, 153-168 (2000).
- Parreño, R.; Morales-Rubio, A.; De la Guardia, M.; "On-line Catalytic Photodegradation of Aldicarb". *J. Flow Inj. Anal.*, **11(1)**, 79-93 (1994).
- Paterson, S.; MacKay, D.; Tam, D.; Shiu, W. Y.; "Uptake of organic chemicals by plants: a review of processes, correlations and model". *Chemosphere*, **21**, 297-331 (1990).
- Pathirana, H.M.K.K. et al.; "Photodegradation of 3,4-dichloropropioamida in aqueous TiO₂ suspensions". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **102**, 273-277 (1997).
- Pelizzetti, E. et al.; "Sunlight Photodegradation of Haloaromatic Pollutants Catalyzed by Semiconductor Particulate Materials". *La Chimica e L'Industria*, **67(11)**, 623-625 (1985).
- Pelizzetti, E.; "Photocatalytic Degradation of Atrazine at ppb levels under Solar Light in the Presence of TiO₂ Particles". *Chimica e L'Industria*, **69 (10)**, 88-89 (1987).
- Pelizzetti, E.; et al.; "Photocatalytic Degradation of Polychlorinated Dioxins and Polychlorinated Biphenyls in Aqueous Suspensions of Semiconductors Irradiated with Simulated Solar Light". *Chemosphere*, **17(3)**, 499-510 (1988).
- Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Zerbinati O. and Borgarello E.; "Photocatalytic Degradation of Bentazon by TiO₂ Particles". *Chemosphere*, **18(7-8)**, 1437-1445 (1989).

- Pelizzetti, E.; et al.; "Degradation of Atrazine in Soil Through Induced Photocatalytic Process". *Soil Sci.*, **150(2)**, 523-526 (1990a).
- Pelizzetti, E.; et al.; "Photocatalytic Degradation of Atrazine and Other s-Triazine Herbicides". *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1559-1565 (1990b).
- Pelizzetti, E.; Carlin, V.; Minero, C.; Grätzel, C. K.; "Enhancement of the Rate of Photocatalytic Degradation on TiO₂ of 2-Chlorophenol, 2,7-Dichlorodibenzodioxin and Atrazine by Inorganic Oxidizing Species". *New J. Chem.*, **15(5)**, 351-359 (1991).
- Pelizzetti, E.; et al.; "Identification of Photocatalytic Degradation Pathways of 2-Cl-s-Triazine Herbicides and Detection of their Decomposition Intermediates". *Chemosphere*, **24(7)**, 891-910 (1992).
- Pelizzetti, E.; et al.; "Photocatalytic Process for Destruction of Organic Water Contaminants". *Chem. Reactor Tech. for Environ Safe Reactors and Products, Kluwer Ac. Publ., Netherlands*, 577-608 (1993).
- Pelizzetti, E.; "Concluding Remarks on Heterogeneous Solar Photocatalysis". *Solar En. Mat. Sol. Cells.* **38**, 453-457 (1995).
- Peñuela, G.A.; Barceló, D.; "Comparative Degradation Kinetics of Alachlor in Water by Photocatalysis with FeCl₃, TiO₂ and Photolysis, studied by SP-Disk Extraction followed by GC Techniques". *J. Chrom.*, **754**, 187-195 (1996).
- Percherancier, J.P.; Chapelon, R.; Pouyet B.; "Semiconductor-Sensitized Photodegradation of Pesticides in Water. The Case of Carbetamide". *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **87**, 261-266 (1995).
- Peyton, G. R.; Glaze, W. H.; "Photochemistry of Environmental Aquatic Systems". *American Chemical Society: Symposium Series 327*. Washington. 76-88 (1986).
- Peyton, G. R.; Glaze, W. H.; *Environ. Sci. Technol.* **22**, 761 (1988).
- Philip, C. K.; "UV-Ozonation of Eleven Major Pesticides as a Waste Disposal Pretreatment". *Chemosphere*, Vol. **16 (10-12)**, 2321-2330 (1987).
- Pichat, P.; D'Oliveira, J. C.; Maffre, J. F.; Mas, D.; "Destruction of 2,4-dichlorophenoxyethanoic Acid (2,4-D) in Water by TiO₂-UV, H₂O₂-UV or Direct Photolysis. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air". *Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H. (eds.). Elsevier Sci. Publish. B.V.* 683-688 (1993a).

- Pichat, P.; Guillard, C.; Maillard, C.; Amalric, L.; D'Oliveira, J.C.; "TiO₂ Photocatalytic Destruction of Water Aromatic Pollutants: Intermediates, Properties-Degradability Correlation, Effects of Inorganic Ions and TiO₂ Surface Area, Comparison with H₂O₂ Processes. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air". *Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H. (eds.). Elsevier Sci. Publish. B.V.* 207-223 (1993b).
- Pichat, P.; Guillard, C.; Amalric, L.; Renard, A.; Plaidy, O.; "Assessment of the Importance of the Role of H₂O₂ and O₂^{•-} in the Photocatalytic Degradation of 1,2-Dimethoxybenzene". *Solar Energy Mat. and Sol.Cells*, **38**, 391-399 (1995).
- Pignatello, J. J.; *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944-951 (1992).
- Pocorull, E.; Callul, M.; Marc, R.; Borull, F.; *Chromatographia*, **388**, 589-594 (1994).
- Poulius, I. et al.; "Photocatalytic Decomposition of Triclopyr over Aqueous Semiconductor Suspensions". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **115**, 175-183 (1998).
- Prado, J.; Arantegui, J.; Chamarro, E.; Esplugas, S.; "Degradation of 2,4-D by Ozone and Light". *Ozone: Sci Eng.* **16**, 235 (1994).
- Pramauro, E.; Vincenti, M.; Augugliaro, V.; Palmisano, L.; "Photocatalytic Degradation of Monuron in Aqueous TiO₂ Dispersions". *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1790-1795 (1993).
- Prousek, J.; "Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. Photochemical Processes". *Chem. Listy*, **90**, 307-315 (1996).
- Reynolds, G.; Graham, N.; Perry, R.; Rice, R. G.; "Aqueous Ozonation of Pesticides: A Review". *Ozone Sci. & Eng.* **11**, 339-382 (1989).
- Richard, C.; Bengana, S.; "pH Effect in the Photocatalytic Transformation of a Phenyl-Urea Herbicide". *Chemosphere*, **33(4)**, 635-641 (1996).
- Richardson, S.; Thurston, A.; Collette, T.; "Identification of TiO₂/UV Disinfection Byproducts in Drinking Water". *Env. Sci. Technol.* **30**, 3327-3334 (1996).
- Riordan, C. J.; Hulstrom, R. L.; Myers, D. R.; "Influences of Atmospheric Conditions and Air Mass on the Ratio of Ultraviolet to Total Solar Radiation". *Solar Energy Research Institute (SERI)/TP-215-3895*. August (1990).

- Roche, P.; Prados, M.; "Removal of Pesticides by Use of Ozone or Hydrogen Peroxide/Ozone". *Ozone Science and Engineering*, **17**, 657-672 (1995).
- Romero, M.; Blanco, J.; Sánchez, B.; Vidal, A.; Malato, S.; Cardona, A. I.; García, E.; "Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives". *Solar Energy*, **66** (2), 169-182 (1999).
- Ross, R. D.; Crosby, D. G.; *Chemosphere* **5**, 227-282 (1975).
- Ruppert, G.; Bauer, R.; *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **73**, 75-78 (1993).
- Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G.; "UV-0₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the Photo-Fenton Reaction. Comparison of Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment". *Chemosphere* **28**, 1447-1454 (1994).
- Sabin F. et al.; "Photo-oxidation of Organic Compounds in the Presence of Titanium Dioxide: Determination of the Efficiency"., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **63**, 99-106 (1992).
- Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J. R.; Cater S. R.; "The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes". *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**(1), 18-26 (1996).
- Sánchez-Brunete, C. et al.; "Determination of Corn Herbicides by GC-MS and GC-NPD in Environmental Samples." *J. of Agricultural and Food Chemistry*, **12**, 321-334 (1994).
- Sánchez-Camazano, M. et al.; "Occurrence of Atrazine Residues in Surface and Groundwater in the province of Salamanca (Spain)." *5th International Workshop on Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects*. Brussels, (1994).
- Sears, F. W.; Zemansky, M. W.; Young, H. D.; "Física Universitaria". *Fondo Educativo Interamericano*, Wilmington, Delaware, USA (1986).
- Serpone, N.; et al.; "Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Phenol, Cresols, and Fluorophenols in TiO₂ Aqueous Suspension". *Adv. Chem. Ser.*, **238**, 281-314 (1993).
- Serpone, N.; "A Decade of Heterogeneous Photocatalysis in our Laboratory: Pure and Applied Studies in Energy Production and Environmental Detoxification". *Res. Chem. Interm.*, **20** (9), 953-992 (1994).
- Serpone, N.; "Brief Introductory Remarks on Heterogeneous Photocatalysis". *Solar Energy Mat. And S. Cells.*, **98**, 369-379 (1995a).

- Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H.; "Exploiting the Interparticle Electron Transfer Process in the Photocatalyzed Oxidation of Phenol, 2-Chlorophenol and Pentachlorophenol: Chemical Evidence for Electron and Hole Transfer between Coupled Semiconductor". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **88**, 247-255 (1995b).
- Serra, F.; Trillas, M.; García, J.; Domènech, X.; "Titanium Dioxide-Photocatalyzed Oxidation of 2,4-Dichlorophenol". *J. Environ. Sci. Health*, **A29(7)**, 1409-1421 (1994).
- Spacek, W.; et al.; "Heterogeneous and Homogeneous Wastewater Treatment Comparison between Photodegradation with TiO₂ and the Photo-Fenton Reaction". *Chemosphere*, **30 (3)**, 477-484 (1995).
- Sturini, M. et al.; "Titanium Dioxide-Photocatalyzed Degradation of some Anilides". *Chemosphere*, **35(5)**, 931-937 (1997).
- Sullivan, J.M.; et al.; "TiO₂ Catalyzed Photo Oxidation of Atrazine in Dilute Aqueous Solutions Under Solar Irradiation: Process Development". *ASME Intern. Solar En. Conf. San Francisco, USA*. March (1994).
- Sun, L.; Bolton, J. R.; "Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO₂ Suspensions". *J. Phys. Chem.* **100**, 4127 (1996).
- Sun, Y.; Pignatello, J. J.; "Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe⁺³/H₂O₂/UV". *Environ. Sci. Technol.* **27(2)**, 304-310 (1993a).
- Sun, Y.; Pignatello, J. J.; "Activation of Hydrogen Peroxide by Iron (III) Chelates for Abiotic Degradation of Herbicides and Insecticides in Water". *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 308-312 (1993b).
- Sun, Y.; Pignatello, J. J.; "Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid". *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2065-2072 (1995).
- Sundstrom, D. W.; Klei, H. E.; *NTIS PB87-149357*, (1986).
- Sundstrom, D. W.; Weir, B. A.; Barber, T. A.; Klei, H. E.; "Destruction of Pollutants and Microorganisms in Water by UV Light and Hydrogen Peroxide Sundstrom". *Water Poll. Res. J. Canada* **27**, 57-58 (1992).
- Tadeo, J. L.; "Herbicidas y Medio Ambiente". *Phytoma-España*, **63**, 131-134 (1994).

- Takeda, N. et al.; "Influence of Carbon Black as on Adsorbent used in TiO₂ Photocatalysis Films on Photodegradation Behaviours of Propyzamide". *J. Catal.*, **177**, 240-246 (1998).
- Tanaka, K.; Hisanaga, T.; Harada, K.; "Efficient Photocatalytic Degradation of Chloral Hydrate in Aqueous Semiconductor Suspension". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **48**, 155-159 (1989).
- Tanaka, K.; Abe, K.; Sheng, C. Y.; Hisanaga, T.; "Photocatalytic Wastewater Treatment Combined with Ozone Pretreatment". *Environ. Sci. Technol.*, **26(12)**, 2534-2536 (1992).
- Tanaka, K.; et al.; "Effects of pH on Photocatalysis of 2,4,6-Trichlorophenol in Aqueous TiO₂ Suspensions". *Wat. Sci. Tech.*, **30(9)**, 47-57 (1994).
- Tanaka, K.; et al.; "Photocatalytic Degradation of 3,4-xyllyl N-methylcarbamato (MPMC) and other Carbamates Pesticides in Aqueous TiO₂ Suspensions". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **144**, 425-430 (1999).
- Taube, H.; *Faraday Soc. Trans.* **53**, 656-665 (1957).
- Tennakone, K.; et al.; "Photomineralization of Carbofuran by TiO₂-supported catalyst". *Wat. Res.* **31(8)**, 1909-1912 (1997).
- Texier, I. et al.; "Solar Photodegradation of Pesticides in Water by Sodium Decatungstate". *J. Phys. IV France 9*, **3**, 289-294 (1999a).
- Texier, I. et al.; "Potencial Applications of Solar Reactions Photocatalysed by the Decatungstate Anion". *J. Phys.*, **96**, 430-436, (1999b).
- Torimoto, T.; Ito, S.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H.; "Effects of Adsorbent Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propyzamide". *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1275-1281 (1996).
- Tothill, I.E.; Turner, A.P.F.; "Developments in bioassay methods for toxicity testing in water treatment" *Trends Anal. Chem.* **15**, 178-187 (1996).
- Travesa, F.; Gutiérrez, M.; "Recogida de Envases Fitosanitarios". *Dossier: Problemática de los envases de fitosanitarios. Phytoma España* **111**, 9-11, agosto/septiembre (1999).
- Trillas, M.; et al.; "Photocatalytic Oxidation of Phenol and 2,4-dichlorophenol over TiO₂". *ASME Intern. Solar En. Conf. San Francisco, USA.* March (1994).

- Trillas, M.; Peral, J.; Domènech, X.; "Redox Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂". *Applied Catalysis B: Environmental*, **5**, 377-387 (1995).
- Trillas, M.; Peral, J.; Domènech, X.; "Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2,4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over Supported TiO₂ in a flow system". *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **67**, 237-242 (1996).
- Tseng, J.M. et al.; "Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation". *Wat. Sci. Tech.*, **23**, 377-387 (1991).
- Turchi, C. S.; Ollis, D. F.; "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack". *J. Cat.*, **122**, 178-192 (1990a).
- Van der Werf, H. M. G.; "Assesing the impact of Pesticides on the Environment". *Agriculture, Ecosystem and Environment*, **60**, 81-96 (1996).
- Venkatadri, R.; Peters, R. W.; "Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis". *Hazardous Waste & Hazardous Materials.*, **10** (2) (1993).
- Vidal, A.; "Degradación Fotocatalítica Contaminantes en Agua: Catalizadores Soportados Sobre Matrices". *IER-CIEMAT. Proy. M8H01*. Diciembre (1991).
- Vidal, A.; "Degradación Fotocatalítica de Lindano en Agua con Radiación Solar". *3º Congreso Intern. de Química de la ANQUE*. Tenerife, Diciembre (1994).
- Viseras, J.; "Plan de Higiene Rural". *Dossier: Problemática de los envases de fitosanitarios. Phytoma España*. **111**, 12-16, agosto/septiembre (1999).
- Wagenet, R. J.; Rao, P.S.C.; "Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling". *Ed. H.H. Cheng, Soil Sciencie Society of America*, 351-399 (1990).
- Walker, A.; "Evaluation of a Simulation Model of Herbicide Movement and Persistence in Soil". *Weed Research*, **27**, 143-152 (1987).
- Wallace, J. L.; Vahadi, B.; Fernandos, J. B.; Boyden, B. H.; *Ozone Sci. Eng.*, **10**, 103-112 (1988).
- Well, M. V.; et al.; "Anovel Nonconcentrating Reactor for Solar Water Detoxification". *J. Sol. En. Eng.*, **119**, 114-119 (1997).

- Wolfe, N. L.; Zeep, R. G.; Gordon, J.A.; Baughman, G.L.; Cline, D.M.; "Kinetics of Chemical Degradation of Malathion in water"; *Env. Sci. Technol.*, **11**(1), 88-93 (1977).
- Wolfrum, E. J. et al.; "Hydrogen Peroxide in Heterogeneous Photocatalysis". *Aquatic and Surface Photochemistry*, Helz, G. R. and Crosby, D. G. (eds.). Lewis Publisher. 451-465 (1994).
- Wolfrum, E.I.; Turchi, S.; "Comments on Reactor Dynamics in the Evaluation of Photocatalytic Oxidation Kinetics". *J. Catal.*, **136**, 626-628 (1992).
- Yue, P. L.; "Modelling of Kinetics and Reactor for Water Purification by Photo-Oxidation". *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1 (1993).
- Zeff J. D.; Leitis, E. (Ultrox International); U. S. US 4, 792, 407 (1988); *Chem. Abst.* **110**, 198 661 (1989).
- Zeff J. D.; Leitis, E. (Ultrox International); U. S. US 4, 849, 114 (1989); *Chem. Abstr.* **112**, 41 929 (1990).
- Zeff, J. D.; Barich, T.; *Water Poll. Res. J. Canada*, **27**, 139-150 (1992).
- Zwiener, C.; Weil, L.; Niesser, R.; "Atrazine and Parathion-Methyl Removal by UV and UV/O₃ in Drinking Water Treatment". *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **85**, 247-264 (1993).

4. RESUMEN DE LAS PUBLICACIONES.

4.- RESUMEN DE LOS ARTÍCULOS CIENTÍFICOS INCLUIDOS EN ESTA TESIS.

A. Ensayos preliminares.

A.1.- “Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species”. Applied Catalysis B: Environmental, 17, 347-356 (1998).

Se han realizado distintos ensayos con agua contaminada con pentaclorofenol (PCP) con objeto de intentar mejorar el rendimiento cuántico del proceso fotocatalítico con TiO_2 mediante la adición de captadores de electrones inorgánicos y, por tanto, elegir el aditivo oxidante inorgánico más indicado. El PCP se ha elegido debido a las siguientes razones:

- Es un compuesto orgánico contaminante y recalcitrante a tratamientos convencionales, ampliamente referenciado.
- Se ha ensayado con él en la PSA en trabajos anteriores.

Se utiliza una planta piloto basada en colectores cilindroparabólicos (heliomanes) por no estar totalmente operativa la planta piloto utilizada en el resto de los trabajos.

En todos los ensayos se utiliza una concentración de TiO_2 de 200 mg L^{-1} , ya que es la concentración a la que se alcanzó la máxima eficiencia fotónica para el PCP, en las mismas condiciones experimentales, en anteriores ensayos [Minero et al., 1996a].

Después de diferentes ensayos con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), oxono ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) y peroxidisulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), como sustancias inorgánicas oxidantes capaces de aumentar la velocidad de degradación del PCP, se llega a que las condiciones óptimas para cada aditivo son:

- 0.1 mM de PCP y TiO_2 sin aditivo, energía necesaria para alcanzar la desaparición del 99 % del TOC, $E_{99 \% \text{ TOC}} = 0.1 \text{ mol de fotones L}^{-1}$; 0.4 mM y TiO_2 sin aditivo, $E_{99 \% \text{ TOC}} = 0.144 \text{ mol de fotones L}^{-1}$.

- 10 mM de H₂O₂ y 0.1 mM de PCP, energía necesaria para alcanzar la desaparición del 99 % del TOC, E_{99 % TOC}= 0.030 mol de fotones L⁻¹ y 3.4 g de H₂O₂ consumido por mmol de PCP mineralizado.
- 10 mM de oxono y 0.4 mM de PCP, E_{99 % TOC}= 0.041 mol de fotones L⁻¹ y 12.2 g de oxono consumido por mmol de PCP mineralizado.
- 10 mM de peroxidisulfato sódico y 0.4 mM de PCP, E_{99 % TOC}=0.034 mol de fotones y 1.8 g de peroxidisulfato consumido por mmol⁻¹ de PCP mineralizado.

Los resultados demuestran que el H₂O₂ no aumenta significativamente la velocidad de la reacción fotocatalítica y, además, el consumo de reactivo es muy alto. En cuanto al oxono, la velocidad de degradación es similar a la del peroxidisulfato pero el consumo de oxidante es mucho más elevado. Por lo que se elige el peroxidisulfato como el mejor oxidante inorgánico de los probados.

Por último, se hacen los primeros ensayos con la mezcla de 10 plaguicidas objeto de esta tesis doctoral, y se comprueba que el uso de peroxidisulfato acelera la velocidad de degradación de la mezcla 5 veces con respecto a los ensayos sin oxidante para una concentración inicial de carbono orgánico total (TOC) de 100 mg L⁻¹.

A.2.- “Pre-industrial experience in solar photocatalytic mineralization of real wastewaters. Application to pesticide container recycling”. *Wat. Sci. Tech.* 40 (4-5), 123-130 (1999).

Este trabajo incluye los primeros resultados obtenidos con la mezcla modelo de plaguicidas en la planta piloto basada en colectores CPC. En los primeros ensayos se estudia el comportamiento de algunos de ellos por separado. Se prueban Scala[®] (pirimetanil), Vydate[®] (oxamilo) y Confidor[®] (imidacloprid). La velocidad de degradación de Confidor y Scala se mejora en un factor de 3 con el uso de una concentración de 10 mM de S₂O₈²⁻; mientras que el Vydate mejora 6 veces la velocidad de degradación.

Para demostrar que el proceso es efectivo cuando se aplica a la mezcla de 10 plaguicidas, se prepara un ensayo con una concentración de $\text{TOC}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ (10% de TOC procedente de cada formulación comercial) de la mezcla y se prueba sin $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 10 mM y con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 10 mM en agua de red (conductividad $\approx 2000 \mu\text{S}$). La velocidad de degradación es 6 veces mayor con el uso de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ que sin él, con agua destilada, y 2 veces más alta con agua destilada que con agua de red (de muy baja calidad).

Con los datos del experimento de agua de red y como primera aproximación, se llega a obtener el dato de una capacidad de tratamiento de $2.6 \text{ kg de plaguicida m}^{-2}$ de superficie de colector año⁻¹.

B.- Tratamiento individualizado de plaguicidas.

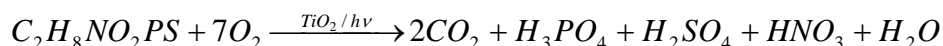
Paralelamente a los trabajos con mezclas de plaguicidas, se ensaya el comportamiento de algunos de los plaguicidas por separado en los siguientes cinco trabajos. Los plaguicidas han sido elegidos en función de: estructuras diversas (organofosforado, carbamato, nitrogenados,...), disponibilidad de cantidad suficiente de producto técnico (cedido por las empresas que lo sintetizan), solubilidad en agua (realizar ensayos a alta concentración) y complejidad estructural (posibilidad de generar productos intermedios difícilmente degradables).

B.1.- “Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Methamidophos”. Chemosphere, 38 (5), 1145-1156 (1999).

La formulación comercial elegida es Tamaron[®] (metamidofos, organofosforado). Se realizan tres tipos de experimentos siempre con una concentración de $\text{TiO}_2 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ y un $\text{TOC}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$:

- Degradación fotocatalítica sólo con TiO_2 y añadiendo después $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 10 mM.
- Degradación fotocatalítica sin $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ durante 11 h.
- Degradación fotocatalítica con 10 mM de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ desde el principio del experimento.

La reacción de mineralización para el metamidofos es:



Cuando se produce la descomposición del metamidofos, se produce un incremento estequiométrico del anión fostato en el agua tratada (1 mol de PO_4^{3-} por mol de metamidofos). Por esta razón, se elige el anión fosfato para evaluar la mineralización de plaguicida. Sin embargo, los aniones sulfato no son un parámetro fiable para realizar un seguimiento de la reacción, ya que se generan iones sulfato durante la descomposición del peroxidisulfato.

No se consigue una significativa mineralización con el uso de catalizador (TiO_2) sin $S_2O_8^{2-}$: sólo el 10 % del TOC_0 (aproximadamente un 36 % del plaguicida) es degradado con 75 kJ L^{-1} de energía acumulada (650 min. de irradiación).

El ensayo con peroxidisulfato supone una mejora correspondiente a un factor de 18 veces en la velocidad de mineralización con respecto al ensayo sin $S_2O_8^{2-}$.

**B.2.- “Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl”.
Solar Energy Materials and Solar Cells, 64, 1-14 (2000).**

En este artículo se ensaya con Vydate L[®] (oxamilo, oxima de carbamato) y se propone un método para evaluar correctamente la eficiencia fotocatalítica del reactor solar basado en la medida de la radiación solar UV. Este método (utilizado en el resto de los artículos contenidos en esta tesis) es válido si se cumplen dos condiciones:

- La velocidad del proceso fotocatalítico es directamente proporcional a la intensidad de radiación.
- El caudal de recirculación en la planta piloto permite que el tiempo de residencia por paso sea suficientemente corto para que una muestra tomada en cualquier parte del sistema sea representativa del total del mismo.

Se realizan varios experimentos para demostrar que las dos condiciones anteriores se cumplen en el dispositivo experimental y para validar la ecuación que se utilizará en todos los trabajos subsiguientes. Esta ecuación es:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$

donde t_n es el tiempo experimental de cada muestra, $Q_{UV,n}$ es la energía acumulada (por unidad de volumen, kJ L^{-1}) incidente en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento, $\overline{UV}_{G,n}$ es el promedio de la irradiación global ultravioleta incidente sobre la superficie del colector para cada período de tiempo (t), A_r es la superficie de los colectores iluminada y V_t es el volumen total del dispositivo experimental.

Además de esto, los experimentos indican que la velocidad de degradación inicial del oxamilo ($r_{Q,0}$) es más baja a pH neutro (1.37 mg kJ^{-1}) que a pH ácido ($\text{pH}=3$, $r_{Q,0}= 2.92 \text{ mg kJ}^{-1}$). En presencia de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (que también hace descender el pH por debajo de 3), la reacción se acelera significativamente ($r_{Q,0}=11.6 \text{ mg kJ}^{-1}$).

La eficiencia del proceso expresada en términos de TOC mineralizado sin el uso de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es de $0.179 \text{ g de TOC por mol de fotones}$ ($0.57 \text{ mg de TOC kJ}^{-1}$), mientras que con el uso de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es $1.29 \text{ g de TOC por mol de fotones}$ ($4.1 \text{ mg de TOC kJ}^{-1}$).

Por lo tanto, el aumento de la velocidad de mineralización de una formulación comercial de oxamilo (Vydate L[®]) es 7 veces mayor utilizando $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ que con el uso de TiO_2 sólo.

B.3.- “Solar photocatalytic decontamination of wastewater from the rinsing of pesticide containers”. J. Phys. IV France, 9, Pr3-277-282 (1999).

En este trabajo el objeto de la experimentación es el estudio del comportamiento ante el proceso fotocatalítico de dos formulaciones comerciales: Match[®] (lufenuron, benzoilurea) y Previcur[®] (propamocarb, carbamato). Una de las formulaciones

(Match[®]) es muy rica en aditivos (5% lufenuron, 21% ciclohexanona, 62% hidrocarburos aromáticos) y por tanto el TOC procede fundamentalmente de los componentes de la formulación, mientras que la otra formulación (Previcur[®]) todo el TOC proviene del principio activo (72.2% propamocarb).

En este trabajo se realiza la primera aproximación al método de Serpone, Sauvé, Koch, Tahiri, Pichat, Piccini, Pelizzetti e Hidaka [“Standardization Protocol of Process Efficiencies and Activation Parameters in Heterogeneous Photocatalysis: Relative Photonic Efficiencies ζ_r ”. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **94**, 191-203 (1996)] que proponen el fenol como sustancia modelo en fotocatalisis con TiO₂. Estos autores (de los más prestigiosos en el campo de la fotocatalisis) proponen comparar siempre los resultados obtenidos en cualquier reactor fotocatalítico con experimentos realizados en el mismo reactor con fenol (20 mg L⁻¹) y TiO₂ (Degussa A.G. P-25). Esto permitirá calcular una eficiencia fotónica relativa para facilitar la comparación con otros sistemas experimentales.

La eficiencia fotónica relativa (ζ_r) se define como:

$\zeta_r = \text{velocidad de degradación del contaminante} / \text{velocidad de degradación del fenol.}$

Asimismo se puede expresar ζ_r respecto a la desaparición del carbono orgánico total (TOC) como $\zeta_{r,TOC}$:

$\zeta_{r,TOC} = \text{velocidad de degradación del TOC del contaminante} / \text{velocidad de degradación del TOC del fenol.}$

En los ensayos sin peroxidisulfato se obtiene una velocidad de degradación del TOC ($r_{Q,TOC}$) para el Previcur[®] de 5.8 $\mu\text{mol kJ}^{-1}$, siendo $\zeta_{r,TOC} = 0.48$. Para el Match se obtiene $r_{Q,TOC} = 8.8 \mu\text{mol kJ}^{-1}$ y $\zeta_{r,TOC} = 0.73$.

En los ensayos con peroxidisulfato los resultados para el Previcur[®] son $r_{Q,TOC} = 28 \mu\text{mol kJ}^{-1}$ y $\zeta_{r,TOC} = 2.33$ y para el Match[®] $r_{Q,TOC} = 78 \mu\text{mol kJ}^{-1}$ y $\zeta_{r,TOC} = 6.50$.

Según los resultados obtenidos, la eficiencia relativa de la mineralización con respecto al TOC se incrementa 5 veces con el Previcur[®] y 9 veces con el Match[®], respecto a las eficiencias relativas del proceso sin peroxidisulfato.

B.4.- “Evaluation of photocatalytic degradation of imidacloprid in industrial water by GC-MS and LC-MS”. Analisis, 26, 245-251 (1998).

El objetivo de este trabajo ha sido evaluar desde el punto de vista de la Química Analítica Avanzada los productos de degradación del imidacloprid (nitrogenado y clorado, sin familia) comercial y puro durante la degradación fotocatalítica. El objetivo principal consistía en detectar algún compuesto especialmente recalcitrante al tratamiento y evaluar las diferencias entre el producto comercial (Confidor[®] LS, 20 % imidacloprid) y el técnico (97.9 % imidacloprid). Para ello se utilizó la siguiente metodología:

- La aplicación de la técnica GC-MS en el modo impacto electrónico (EI) e ionización química (CI) para la evaluación de los productos de degradación generados por la degradación fotocatalítica con TiO₂ de imidacloprid en agua.
- La aplicación de la técnica LC-ionización química a presión atmosférica (APCI)-MS para el seguimiento del imidacloprid y ácido 6-cloronicotínico a lo largo del proceso.
- Proponer un camino de degradación para el imidacloprid bajo fotocatálisis y altos niveles de concentración en agua.
- Evaluar el grado alcanzado de mineralización del imidacloprid.

Se ha ensayado con Confidor[®] LS en agua a una concentración de 50 mg L⁻¹ de imidacloprid, obteniéndose la detección de 5 productos de degradación mediante GC-MS. Tras 450 minutos de irradiación, no se detecta ningún producto de degradación extraíble en acetato de etilo, alcanzándose la completa mineralización después de 700 minutos de irradiación. En estos ensayos no se ha utilizado S₂O₈²⁻ con objeto de obtener concentraciones superiores de productos de degradación y poder evaluarlos más fácilmente.

B.5.- “Photocatalytic pilot scale degradation study of pyrimetamil and of its main degradation products in waters by means of solid-phase extraction followed by gas and liquid chromatography with mass spectrometry detection”. Environ. Sci. & Technol. (2000).

Con objetivos similares a los comentados en el artículo B.4 se estudia la degradación fotocatalítica con TiO₂ y sin peroxidisulfato (por la misma razón argumentada en el artículo B.4) de disoluciones acuosas de pirimetamil técnico (anilinopiridina, 98.2 % de pureza) y la formulación comercial (Scala[®], 40 % pirimetamil). Debido a la disponibilidad de más y mejores técnicas analíticas (y a la mayor especialización de los autores en este campo) este artículo es mucho más completo que el B.4, éste fue la primera aproximación a la aplicación de técnicas analíticas avanzadas de los autores: sin embargo, el B.5 se puede considerar como un modelo a seguir en el futuro debido a la abundante información contenida en el mismo. Esto queda refrendado por la calidad de la revista científica que ha decidido publicarlo.

La degradación completa de pirimetamil se ha alcanzado después de 230 min. de irradiación, en ambos casos (grado técnico y formulación comercial), pero no se ha llegado a la mineralización total ya que al final de los experimentos (907 min. de irradiación) existen unos valores de TOC de 3-4 mg L⁻¹. Se propone (en atención a la bibliografía disponible) la presencia de bajas concentraciones de acetamida y formamida remanentes en la disolución.

Se ha llevado a cabo un estudio cualitativo y cuantitativo de los productos de degradación generados durante el proceso mediante la utilización de GC-MS, utilizando EI y CI como modos de ionización. Asimismo se ha usado la técnica LC-API-MS, con ionización química a presión atmosférica (APCI) y electrospray (ES). Han sido detectados como intermedios de degradación **22** compuestos.

Para evaluar la eficacia del proceso de extracción de esos productos de degradación en disolución acuosa, especialmente para los productos más polares, se ha realizado un estudio de recuperación con pirimetamil y siete de los productos de degradación disponibles en el mercado. Han sido comparadas la extracción líquido-líquido (LLE) y extracción en fase sólida (SPE), con diferentes materiales. Un método de SPE usando

cartuchos de Lichrolut-EN ha sido seleccionado como el más adecuado, aunque se hayan obtenido recuperaciones ≤ 60 % para cuatro de los productos de degradación estudiados (anilina, formamida, 1,3-bencenodiol y 4,6-dimetil-2-pirimidamina).

Se han propuesto dos caminos principales en el proceso de degradación:

- El ataque de los radicales hidroxilo al anillo bencénico y pirimidínico.
- La hidrólisis fotoinducida de la molécula por los enlaces del grupo amino.

También se han realizado pruebas de toxicidad (siendo la primera aproximación del grupo de trabajo a este tema) a muestras de agua sometidas a diferentes tiempos de irradiación. Los resultados indican que los productos de degradación son menos tóxicos para los microorganismos de la prueba utilizada (*photobacterium phosphoreum*) que los compuestos de partida.

C.- Optimización y pre-diseño de la planta de tratamiento.

En estos artículos (complementarios entre sí) queda recogido todo el trabajo realizado con las mezclas de plaguicidas comerciales. Mediante un trabajo sistemático, basado en estudios cinéticos, bajo distintas condiciones experimentales se llega a dimensionar la planta necesaria para el tratamiento del agua de lavado de envases de plaguicidas. Se proponen varias alternativas de tratamiento.

C.1.- “Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. Application to pesticide container recycling”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 25, 31-28 (2000).

La mezcla compleja de los 10 plaguicidas elegidos es probada a diferentes concentraciones iniciales para demostrar la eficacia del proceso. De nuevo las medidas de TOC son utilizadas como parámetro fundamental. Los resultados son comparados con la degradación de fenol bajo las mismas condiciones experimentales y se calcula la eficiencia fotónica relativa al TOC para facilitar la comparación con otros dispositivos experimentales.

Asimismo, para ajustar los datos experimentales se propone un modelo cinético basado en el modelo de Langmuir-Hinshelwood, aunque sin su significado original:

$$r_{Q,0} = \frac{\beta_1 [TOC]_{max}}{\beta_2 + \beta_3 [TOC]_{max}}$$

$$\frac{\beta_3}{\beta_1} = 1.67 \text{kJ mg}^{-1} \quad \frac{\beta_2}{\beta_1} = 5.07 \text{kJ L}^{-1}$$

El caso más favorable en la mezcla de plaguicidas es el de concentración inicial de $TOC \approx 25 \text{ mg L}^{-1}$, la velocidad de degradación es constante a partir de ese valor de concentración inicial y no es razonable trabajar a mayores concentraciones. De este modo, los resultados permiten calcular la superficie de colectores necesarios para tratar 1.5 millones de envases de plaguicidas al año (el consumo aproximado de la zona del poniente almeriense) con las condiciones de irradiación anuales de la PSA. En este caso, se dimensiona la planta para esta concentración inicial y la superficie de colectores varía entre 1000 y 8000 m² (dependiendo si el envase es enjuagado una vez por el agricultor o no).

Todos los ensayos de las mezclas a distintas concentraciones dan eficiencias fotónicas relativas ($\zeta_{r,TOC}$) menores que la unidad, indicando que el proceso es menos eficiente que para 20 mg L⁻¹ de fenol. Esto es razonable si se considera la complejidad de la mezcla.

C.2.- “Optimising solar photocatalytic mineralization of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers”. Master Set: Applied Catalysis B: Environmental 721, 1-12 (2000). Scheduled publication date: Dec 2000; volume/issue: 28/3-4; pages 163-174.

Este trabajo tiene como objetivo optimizar el uso de oxidantes adicionales en el proceso fotocatalítico de la mezcla de 10 plaguicidas comerciales elegidos.

Se vuelve a analizar el uso del H₂O₂ que, aunque no fue exitoso con PCP (ver artículo A.1), puede que sea efectivo con la mezcla de plaguicidas.

En los experimentos con H_2O_2 se observa que el uso de este oxidante incrementa la velocidad de degradación de la mezcla aproximadamente en un factor de 2 con respecto al uso de TiO_2 sin oxidantes adicionales. Sin embargo se observa que el consumo es muy alto (200 mM para bajar el TOC de 110 a 20 mg L^{-1}) y la velocidad de mineralización queda inhibida aproximadamente a un valor de TOC de 20 mg L^{-1} .

En los ensayos con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($\text{TOC}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$), todo el carbono orgánico es transformado en CO_2 . Se incrementa la velocidad de reacción al menos 6 veces con respecto al uso de TiO_2 sin oxidantes adicionales. Esta reducción puede disminuir la superficie del fotorreactor (el elemento más caro de una planta de fotocatalisis) en el mismo factor. El consumo de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es de 0.134 mmol de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /mg de TOC. Por tanto, se descarta de nuevo el H_2O_2 como alternativa.

Seguidamente se ensaya a diferentes concentraciones iniciales de TOC con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y se compara con los ensayos equivalentes con TiO_2 sólo (artículo C.1). Se obtienen dos diferentes efectos con el uso de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:

- La velocidad de reacción se incrementa en un orden de magnitud (con respecto al TiO_2 sin $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) en todas las concentraciones iniciales ensayadas.
- No se produce “efecto de saturación” en los ensayos con alta concentración de TOC inicial. Lo que permite trabajar con un amplio rango de concentraciones iniciales de TOC sin pérdida de eficiencia.

Posteriormente se realizan varios ensayos para intentar mejorar la eficacia del proceso incrementando la velocidad de reacción y/o reduciendo el consumo del oxidante. Los resultados demuestran que la concentración inicial de oxidante (en el rango ensayado, 5-10-20 mM de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) no afecta ni a la eficiencia de degradación ni al consumo de oxidante.

Se observa que el consumo de peroxidisulfato está siempre relacionado con la concentración de TOC. Cuando el TOC ha sido destruido, el consumo de oxidante es claramente más lento. Este efecto tiene una enorme importancia para la operación de plantas fotocatalíticas cuando se usa peroxidisulfato. La velocidad de producción de sulfatos puede ser usada para decidir el momento en el cual los compuestos orgánicos

están mineralizados. El análisis de TOC no es una técnica barata, sin embargo, las herramientas analíticas para el análisis de sulfatos son muy baratas y podrían ser instaladas en línea. Esto es importante para la automatización de la planta y la reducción de los costes de operación.

También se han llevado a cabo ensayos para dilucidar la conveniencia o no de la reutilización del catalizador y del agua descontaminada. Se llega a la conclusión que el catalizador puede ser reutilizado al menos 9 veces, sin embargo, si se reutiliza el agua descontaminada existe una progresiva pérdida de eficacia.

Según se comentó en el artículo C.1, sin $S_2O_8^{2-}$ la superficie de colectores varía entre 1000 y 8000 m², pero si se utiliza $S_2O_8^{2-}$ esta superficie se reduce a 170-1300 m², dependiendo de las mismas condiciones del caso anterior.

C.3.- “Techno-economical assesment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors”. J. Phys. IV France, 9, Pr3-259-264 (1999).

Este trabajo, está enfocado al análisis técnico-económico comparativo entre los métodos TiO_2 -Peroxidisulfato y Foto-Fenton para la descontaminación solar de aguas contaminadas con plaguicidas desde un punto de vista industrial y considerando el sistema fotocatalítico acoplado a una planta de reciclado del plástico de envases de plaguicidas. Pretende ser una primera aproximación a los cálculos económicos necesarios para conocer los costes de tratamiento y, además, plantear una comparación con un método fotocatalítico (susceptible de ser aplicado también mediante energía solar) distinto como el Foto-Fenton.

Las conclusiones que se obtienen son:

- Ambos métodos (TiO_2 - $S_2O_8^{2-}$ y Foto-Fenton) son válidos para la descontaminación de agua contaminada con plaguicidas.
- La velocidad de degradación inicial es más rápida con el método Foto-Fenton, pero se hace significativamente más lenta cuando se alcanza un 90 % de degradación. Es más, al parecer hay ciertos plaguicidas que son muy recalcitrantes a este tratamiento. Sin embargo, TiO_2 - $S_2O_8^{2-}$ puede mineralizar el 100 % de los plaguicidas probados.

El tratamiento con $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ permite reciclar el agua para subsiguientes lavados de envases. La acumulación de algunos plaguicidas (no degradables mediante Foto-Fenton) puede suponer un serio problema para la aplicabilidad de Foto-Fenton en este caso.

- El coste estimado para el método Foto-Fenton es aproximadamente un 30% más barato que para el método $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ con las hipótesis asumidas.
- El coste del método $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ ha sido estimado considerando la reutilización de agua y catalizador. También se ha demostrado la viabilidad con agua de red de baja calidad. No se ha probado el método Foto-Fenton con agua de red.

