

***DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES  
MEDIANTE TiO<sub>2</sub> INMOVILIZADO E IRRADIACIÓN  
SOLAR***

**Manuel Ignacio Maldonado Rubio**

**Silvia Suárez Gil**

**Noelia Miranda García**



# ÍNDICE

---



## TABLA DE CONTENIDOS

<b>RESUMEN</b>	<b>III</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
<b>1.1 CONSIDERACIONES AMBIENTALES: ESCASEZ Y CONTAMINACIÓN DEL AGUA</b>	<b>7</b>
1.1.1 EUROPA: PROBLEMA HÍDRICO	13
1.1.2 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL EN ESPAÑA	17
<b>1.2 CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EN EL MEDIO AMBIENTE</b>	<b>18</b>
1.2.1 COMPUESTOS FARMACÉUTICOS Y DE CUIDADO PERSONAL (PPCPs) Y HORMONAS	20
1.2.2 PRINCIPALES RUTAS DE ENTRADA DE LOS PPCPs EN EL MEDIO AMBIENTE	28
<b>1.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN</b>	<b>36</b>
1.3.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	41
1.3.2 VENTAJAS TECNOLÓGICAS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	44
<b>1.4 EL ÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR</b>	<b>45</b>
1.4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA	47
1.4.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO	49
1.4.3 MATERIALES UTILIZADOS COMO SUSTRATOS	50
<b>1.5 FUNDAMENTOS SOL-GEL</b>	<b>55</b>
1.5.1 IMPREGNACIÓN POR INMERSIÓN	57
1.5.2 SECADO Y TRATAMIENTO TÉRMICO	59
<b>1.6 FOTOCATALIZADORES INMOVILIZADOS</b>	<b>59</b>
<b>1.7 FOTORREACTORES</b>	<b>61</b>
<b>1.8 PROYECTO CONSOLIDER-TRAGUA</b>	<b>69</b>
<b>1.9 REFERENCIAS</b>	<b>73</b>
<b>2 EXPERIMENTAL</b>	<b>99</b>
<b>2.1 CONTAMINANTES SELECCIONADOS</b>	<b>99</b>
<b>2.2 AGUA MODELO Y AGUA REAL</b>	<b>104</b>
<b>2.3 PREPARACIÓN DE LOS PATRONES ANALÍTICOS</b>	<b>106</b>
<b>2.4 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR</b>	<b>106</b>
<b>2.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS</b>	<b>109</b>
2.5.1 CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD).	109
2.5.2 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ULTRA RESOLUCIÓN (UPLC/UV-DAD)	111
2.5.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	115

2.5.4	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N <sub>2</sub>	118
2.5.5	TERMOGRAVIMETRÍA Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (TAG-DTA)	119
2.5.6	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	119
2.5.7	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	121
<b>2.6</b>	<b>ENSAYOS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA</b>	<b>122</b>
2.6.1	SIMULADOR SOLAR	122
2.6.2	PLANTA PILOTO PARA TRATAMIENTO DE AGUAS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR	124
2.6.3	MEDIDA DE LA RADIACIÓN UV	127
2.6.4	ENSAYO BASADO EN LA BIOLUMINISCENCIA DE LA BACTERIA MARINA VIBRIO FISCHERI (BIOFIX <sup>®</sup> LUMI) (UNE_EN_ISO-11348_1998)	129
<b>2.7</b>	<b>ENSAYO DE DESINFECCIÓN</b>	<b>132</b>
<b>2.8</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>135</b>
<b>3</b>	<b>SELECCIÓN DEL CATALIZADOR. ESTUDIOS PREVIOS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN</b>	<b>139</b>
<b>3.1</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>139</b>
<b>3.2</b>	<b>DISEÑO EXPERIMENTAL</b>	<b>140</b>
<b>3.3</b>	<b>SELECCIÓN DEL SISTEMA INMOVILIZADO</b>	<b>141</b>
3.3.1	ESTUDIO PRELIMINAR DEL FOTOCATALIZADOR SOBRE DIFERENTES SUSTRATOS	141
3.3.2	RESULTADOS DE FOTODEGRADACIÓN DE FENOL, ÁCIDO NALIDÍXICO Y FLUMEQUINA	145
3.3.3	RESULTADOS DE FOTODEGRADACIÓN DE 15 CONTAMINANTES EMERGENTES	151
<b>3.4</b>	<b>CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL FOTOCATALIZADOR SELECCIONADO</b>	<b>154</b>
<b>3.5</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>167</b>
<b>4</b>	<b>DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES A BAJA CONCENTRACIÓN EN AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES</b>	<b>175</b>
<b>4.1</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>175</b>
<b>4.2</b>	<b>DISEÑO EXPERIMENTAL</b>	<b>175</b>
<b>4.3</b>	<b>DEGRADACIÓN DE MICROCONTAMINANTES EN AGUA</b>	<b>176</b>
4.3.1	DEGRADACIÓN DE LOS CÉS CON EL CATALIZADOR INMOVILIZADO EN AGUA DESTILADA	177
4.3.2	DEGRADACIÓN DE LOS CÉS CON EL CATALIZADOR INMOVILIZADO EN MATRIZ DE AGUA SINTÉTICA (SW)	182
4.3.3	DEGRADACIÓN DE LOS CÉS CON EL CATALIZADOR INMOVILIZADO EN AGUA SIMULADA DE EFLUENTE (SE).	184
4.3.4	DEGRADACIÓN DE LOS CÉS CON EL CATALIZADOR INMOVILIZADO EN EFLUENTE REAL DE EDAR (RE)	188
<b>4.4</b>	<b>EVALUACIÓN DE LA DESINFECCIÓN CON EL FOTOCATALIZADOR</b>	<b>194</b>

<b>4.5</b>	<b>EVALUACIÓN DE LA TOXICIDAD CON <i>VIBRIO FISHERI</i></b>	<b>200</b>
<b>4.6</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>201</b>
<b>5</b>	<b>TRATAMIENTOS DE REGENERACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR</b>	<b>207</b>
<b>5.1.</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>207</b>
<b>5.2.</b>	<b>DISEÑO EXPERIMENTAL</b>	<b>208</b>
<b>5.3.</b>	<b>VARIACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD CON EL NÚMERO DE CICLOS.</b>	<b>208</b>
<b>5.4.</b>	<b>ESTRATEGIAS DE REGENERACIÓN</b>	<b>212</b>
<b>5.4.1.</b>	<b>ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)</b>	<b>216</b>
<b>5.5.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>229</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>235</b>
	<b>GLOSARIO</b>	<b>243</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Principales riesgos y limitaciones del agua reutilizada en función de su uso.....	15
<b>Tabla 1.2</b> Grupos de contaminantes emergentes encontrados en el medio ambiente .....	20
<b>Tabla 1.3</b> Concentraciones de los PPCPs más detectados en el medio ambiente acuático en diferentes países del mundo.....	23
<b>Tabla 1.4</b> Concentraciones medias y máximas y porcentajes de eliminación de los fármacos en efluentes de EDARs de diferentes países del mundo. ....	29
<b>Tabla 1.5</b> Potenciales de oxidación de diferentes especies oxidantes en agua.....	37
<b>Tabla 1.6</b> Energía de salto de banda de algunos semiconductores.....	43
<b>Tabla 1.7</b> Técnicas de inmovilización más utilizadas.....	51
<b>Tabla 1.8</b> Comparación cualitativa entre reactores PTC y reactores sin concentración para aplicaciones fotocatalíticas, usando TiO <sub>2</sub> y luz solar y ventajas de los reactores Cilindro Parabólicos Compuestos (CPCs) .....	63
<b>Tabla 2.1</b> Descripción de los 15 compuestos seleccionados .....	99
<b>Tabla 2.2</b> Composición del agua sintética (SW).....	104
<b>Tabla 2.3</b> Composición del agua residual simulada (SE).....	105
<b>Tabla 2.4</b> Principales características del efluente de agua residual real utilizada .....	105
<b>Tabla 2.5</b> Parámetros cromatográficos de los contaminantes modelo con el método elegido. ...	115
<b>Tabla 2.6</b> Características de cada prototipo de foto-reactor CPC para aplicaciones de fotocatálisis solar.....	125
<b>Tabla 3.1</b> Características de los soportes empleados.....	144
<b>Tabla 3.2</b> Propiedades de textura y tamaño de cristal.....	155
<b>Tabla 4.1</b> Cinéticas de primer orden y tiempo de iluminación para un 90% de degradación de cada CE con TiO <sub>2</sub> en suspensión (5 mg L <sup>-1</sup> ) y TiO <sub>2</sub> inmovilizado (1 <sup>er</sup> y 5 <sup>o</sup> ciclo).....	179
<b>Tabla 4.2</b> Cinéticas de primer orden con t <sub>30w</sub> para el 90% de degradación de los 15 CEs con TiO <sub>2</sub> inmovilizado en un efluente real de EDAR (RE) .....	190



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Suministro mundial de agua dulce (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – FAO, 2009).....	8
<b>Figura 1.2</b> Recursos mundiales de agua dulce: cantidad y distribución por regiones (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – UNESCO, 1999) .....	9
<b>Figura 1.3</b> Evolución del consumo de agua, retirada y consumida por sector (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – UNESCO, 1999).....	10
<b>Figura 1.4</b> Ciclo de agua dulce y agua residual (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – WHO, UNESCO, FAO, IWMI).....	11
<b>Figura 1.5</b> Contaminantes presentes en el agua residual (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – UNEP, Grid Arendal).....	12
<b>Figura 1.6</b> Recursos hídricos en Europa (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – dobris report, mapa 5.1) .....	14
<b>Figura 1.7</b> Origen y rutas de entrada de los fármacos en el medio ambiente [adaptada de Petrović y cols., 2003]. .....	36
<b>Figura 1.8</b> Procesos de oxidación avanzada más habituales.....	39
<b>Figura 1.9</b> Esquema de los diferentes procesos de oxidación avanzada.....	40
<b>Figura 1.10</b> Representación esquemática del proceso de fotocatalisis heterogénea en una partícula de TiO <sub>2</sub> (adaptada de Herrmann, 1999). .....	42
<b>Figura 1.11</b> Publicaciones relacionadas con el proceso de fotocatalisis con TiO <sub>2</sub> entre 2000 y junio de 2014 (Fuente: www.scopus.com; palabras clave utilizadas en la búsqueda: ("TiO <sub>2</sub> photocatalysis, immobilized photocatalyst, emerging contaminants, water treatment"). .....	46
<b>Figura 1.12</b> Estructura cristalina del TiO <sub>2</sub> en fase anatasa. ....	48
<b>Figura 1.13</b> Variación del porcentaje de átomos superficiales en función del diámetro de cristal para el TiO <sub>2</sub> anatasa. ....	50
<b>Figura 1.14</b> Espectro de transmitancia UV-visible de un vidrio borosilicato (línea negra) y recubierto de una capa (línea roja) y cinco capas (línea azul) de TiO <sub>2</sub> .....	53
<b>Figura 1.15</b> Etapas del proceso de dip-coating: inmersión, elevación, deposición, evaporación y drenaje. [Brinker y col., 1991].....	58
<b>Figura 1.16</b> Colectores sin concentración utilizados para degradación de contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea (izquierda) y foto Fenton (derecha), desarrollados en la PSA.....	62

<b>Figura 1.17</b>	Conceptos de diseño para reactores fotocatalíticos solares utilizados en el tratamiento de aguas (a) sin concentración (sistema de un sol), (b) con concentración (cilíndrico-parabólico, PTC), y (c) captador parabólico-compuesto (CPC).....	64
<b>Figura 1.18</b>	Dibujo esquemático del recorrido de los fotones en un CPC estando el sol situado en el cenit.....	65
<b>Figura 1.19</b>	Dibujo esquemático de un CPC con un semi-ángulo de la aceptación de 90°. ....	66
<b>Figura 1.20</b>	CPC utilizado para aplicaciones solares de fotocátalisis, instalado en la PSA.....	66
<b>Figura 2.1</b>	Esquema de preparación del sol de TiO <sub>2</sub> .....	108
<b>Figura 2.2</b>	Rampa de calcinación utilizada para la preparación del fotocatalizador inmovilizado. ....	109
<b>Figure 2.3</b>	Aspecto final de las esferas tras depositar el catalizador. ....	109
<b>Figura 2.4</b>	Fotografía del Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu TOC-VCSN.....	111
<b>Figura 2.5</b>	Fotografía del sistema UPLC – UV (Agilent 1200).....	112
<b>Figura 2.6</b>	Fotografía del Microscopio Hitachi S-3400.....	120
<b>Figura 2.7</b>	Espectro de emisión generado por el simulador solar entre 250 a 600 nm .....	122
<b>Figura 2.8</b>	Fotografía del simulador solar SUNTEST XLS + instalado en el laboratorio de la PSA .	123
<b>Figura 2.9</b>	Fotografía del fotorreactor CPC con capacidad para tratar 35 L de agua (izquierda). En el detalle, fotografía de los tubos de un módulo de CPC (derecha, superior) y fotografía del tanque y bomba de recirculación (derecha, inferior) .....	126
<b>Figura 2.10</b>	Fotografía del fotorreactor CPC utilizado para los ensayos fotocatalíticos con el sistema inmovilizado: vista general del CPC (derecha); vista en detalle del tubo relleno con esferas de vidrio (izquierda).....	126
<b>Figura 2.11</b>	Fotografía del radiómetro de UV global empleado en los ensayos realizados en la Plataforma Solar de Almería.....	128
<b>Figura 2.12</b>	Imagen de bacterias de la especie <i>Vibrio fischeri</i> .....	130
<b>Figura 2.13</b>	Imagen de la técnica de recuento de placas. A la izquierda, placa dividida en cuatro secciones con las 4 diluciones. A la derecha, placa por dispersión.....	134
<b>Figura 3.1</b>	Fotografías de los diferentes sustratos seleccionados recubiertos con óxido de titanio: a) Anillos Rasching; b) Esferas de vidrio; c) Láminas de acero inoxidable-anodizado; d) Placas cerámicas basadas en SiMgOx:TiO <sub>2</sub> (relación 1:1).....	144

<b>Figura 3.2</b> Degradación de fenol con el tiempo en función del soporte utilizado. ....	146
<b>Figura 3.3</b> Resultados de degradación de fenol vs $t_{30w}$ en función del número de ciclos.....	149
<b>Figura 3.4</b> Eficiencia de las esferas de vidrio frente a diferentes compuestos para el primer ciclo de reacción.....	150
<b>Figura 3.5</b> Adsorción de los 15 CEs en el simulador solar bajo oscuridad.....	150
<b>Figura 3.6</b> Degradación de 15 CEs en agua destilada en el simulador solar (izquierda) un 1 <sup>er</sup> ciclo, (derecha) un 2 <sup>o</sup> ciclo en el simulador solar. ....	153
<b>Figura 3.7</b> Curvas obtenidas por a) análisis termogravimétrico y b) análisis térmico diferencial para el xerogel modificado y los materiales de referencia (xerogel y TiO <sub>2</sub> P25).....	156
<b>Figura 3.8</b> Difractogramas de rayos X del xerogel sintetizado preparado con TiO <sub>2</sub> -P25 y los materiales de referencia tratados a 100°C y 400°C. Fase anatasa-TiO <sub>2</sub> (101), fase rutilo-TiO <sub>2</sub> (110) y fase brookita TiO <sub>2</sub> (121).....	158
<b>Figura 3.9</b> Esquema de la distribución de partículas de titanio en la superficie del fotocatalizador inmovilizado. ....	160
<b>Figura 3.10</b> a) Isotermas de adsorción – desorción de N <sub>2</sub> y b) Distribución del tamaño de poro para los materiales de referencia y el xerogel modificado. ....	161
<b>Figura 3.11</b> Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido SEM de la superficie del catalizador antes (a) y después de su uso (b).....	164
<b>Figura 4.1</b> Degradación de 15 CEs a una concentración inicial de 100 µg L <sup>-1</sup> en agua destilada durante un 1 <sup>er</sup> (izquierda) y 5 <sup>o</sup> (derecha) ciclo de tratamiento, con el sistema inmovilizado.....	177
<b>Figura 4.2</b> Degradación de 15 CEs a una concentración inicial de 100 µg L <sup>-1</sup> con 5 mg L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> en suspensión en agua destilada. ....	181
<b>Figura 4.3</b> Degradación de 15 CEs a una concentración de 100 µg L <sup>-1</sup> en agua simulada de red (SW) durante un 1 <sup>er</sup> (izquierda) y 5 <sup>o</sup> (derecha) ciclo de tratamiento.....	183
<b>Figura 4.4</b> Degradación de 15 CEs a una concentración de 100 µg L <sup>-1</sup> con TiO <sub>2</sub> inmovilizado en agua simulada de efluente (SE) de EDAR durante el 1 <sup>er</sup> (izquierda) y 5 <sup>o</sup> (derecha) ciclo de tratamiento. ....	185
<b>Figura 4.5</b> Degradación de 15 CEs a una concentración inicial de 100 µg L <sup>-1</sup> con 5 mg L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> en suspensión y pH = 7.79 en agua simulada de efluente. ....	187
<b>Figura 4.6</b> Degradación de 15 ECs a una concentración inicial de 100 µg L <sup>-1</sup> , TiO <sub>2</sub> inmovilizado en efluente real de EDAR durante durante el 1 <sup>er</sup> (izquierda) y el quinto ciclo de tratamiento. ....	188

<b>Figura 4.7</b> Degradación de 15 CEs a una concentración inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ con $5 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2$ en suspensión y $\text{pH} = 7.94$ en efluente real de EDAR.....	191
<b>Figura 4.8</b> Diagrama de barras: comparativa entre 1 <sup>er</sup> ciclo, 5 <sup>o</sup> ciclo de fotocatalizador inmovilizado y $\text{TiO}_2$ en suspensión en función de los CEs. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 0.1</b> Comparativa de los resultados obtenidos para la eliminación de los CEs en función de la naturaleza de la matriz de agua utilizada.....	193
<b>Figura 4.10</b> Cinéticas de degradación de E. Colli: (Linea negra) Desinfección solar, SODIS, (Linea roja); Desinfección con $\text{TiO}_2$ inmovilizado. ....	195
<b>Figura 4.11</b> Fotografía tomada durante el ensayo de desinfección con luz solar.....	197
<b>Figura 4.12</b> Cinéticas de degradación de E- Coli mediante luz solar: (■) $\text{TiO}_2$ inmovilizado,(●) proceso SODIS y (▲) suspensión de $\text{TiO}_2$ .(□, ○, △) puntos de control.....	198
<b>Figura 5.1</b> Evolución de la concentración relativa de los CEs (representado por $C/C_0$ ) con el número de ciclos a $t_{30W} = 30$ min. $C_0 = 100 \text{ g L}^{-1}$ para cada contaminante. ....	210
<b>Figura 5.2</b> Comparación de los resultados obtenidos para los diferentes procesos de regeneración para acetaminofeno, antipirina, atrazina, cafeína, y carbamazapina a $t_{30W} = 90$ min (respecto al fotocatalizador utilizado en el 5 <sup>o</sup> ciclo), $C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada contaminante.....	214
<b>Figura 5.3</b> Comparación de los resultados obtenidos para los diferentes tratamientos de regeneración para: hidroxibifenilo, ibuprofeno, isoproturon, keteroloc y sulfametoxazol a $t_{30W} = 60$ min (respecto al fotocatalizador utilizado en el 5 <sup>o</sup> ciclo). ....	215
<b>Figura 5.4</b> Comparación de los resultados obtenidos para los diferentes tratamientos de regeneración para: diclofénaco, flumequina, ofloxacino, progesterona y ticlosan $t_{30W} = 30$ min (respecto al fotocatalizador usado).....	216
<b>Figura 5.5</b> Espectros XPS de los niveles internos del Ti2p (izquierda) y O1s (derecha) para el fotocatalizador usado y después de los diferentes tratamientos de regeneración.....	217
<b>Figura 5.6</b> Comparación de los espectros XPS de los niveles internos del Ti2p, O1s, S2p y P2p para el fotocatalizador sin usar y usado en reacción. ....	220
<b>Figura 5.7</b> Espectros XPS de los niveles internos para el F1s, S2p, N1s, P2p y Cl2p del fotocatalizador usado y tras los diferentes procesos de regeneración (calcínación, $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y $\text{NaOH}$ ).....	222

---

# RESUMEN

---



---

## RESUMEN

---

Al comienzo del siglo XXI, el mundo se enfrentaba a una crisis global de agua, tanto en calidad como en cantidad, causada por el crecimiento de la población, la rápida industrialización y la mala gestión en el uso del agua. A lo largo del siglo, a estos parámetros se le sumó el aumento incontrolado del uso de agua en diferentes sectores como el agrícola, el doméstico y el industrial, que derivó en una contaminación creciente de las aguas asociado al grave problema de escasez de agua. El uso de sustancias no reguladas como fármacos, detergentes, productos de uso personal, tensioactivos, plaguicidas, retardantes de llamas y aditivos, a niveles de baja concentración, contribuyen a la contaminación del agua junto con otros contaminantes como son los metales. Entre estos contaminantes, se encuentran los denominados, contaminantes emergentes (CEs), cuya principal característica es que no son biodegradables mediante los tratamientos convencionales llevados a cabo en las depuradoras de aguas residuales.

En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) se han descrito como métodos efectivos para la eliminación de un amplio número de contaminantes persistentes. No obstante, los PAO presentan la desventaja de ser relativamente caros puesto que requieren un consumo elevado de reactivos y de energía. Para eliminar esta última desventaja y conseguir una reducción en el consumo energético, se encuentra la utilización de PAO compatibles con el uso de la energía solar. De esta manera la I+D (Investigación y Desarrollo) en este campo está cada vez más focalizada en aquellos procesos que se pueden llevar a cabo con luz solar, como el foto – Fenton y la fotocatalisis heterogénea, puesto que se ha demostrado la eficiencia de ambos procesos en la degradación de contaminantes en aguas residuales. Dentro de la fotocatalisis heterogénea utilizando como semiconductor el  $\text{TiO}_2$ , la forma más sencilla de utilizar estos sistemas es mediante un sólido en suspensión. Aunque el  $\text{TiO}_2$  en suspensión es, por lo general, considerado más eficiente en la degradación fotocatalítica, la utilización de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado resulta más práctica por su fácil separación del agua tratada. En este sentido, mientras que la aplicación de  $\text{TiO}_2$  en suspensión suele ir acompañada de complicaciones derivadas de la necesidad de la filtración de las partículas de  $\text{TiO}_2$  del efluente tratado, el reciclado de suspensiones ha

demostrado ser difícil y poco rentable. El uso de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado no sólo hace innecesaria la posterior separación de las partículas del óxido del agua tratada, sino que permite una reutilización del catalizador, justificándose así el interés creciente por la preparación de este tipo de sistemas.

Este estudio surge de la necesidad de diseñar un sistema fotocatalítico inmovilizado, eficiente para el tratamiento de contaminantes emergentes, utilizando energía solar como fuente de excitación. Para ello se han planteado el diseño de un sistema de lecho fijo basado en un fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado sobre un soporte, alojado en el interior de un reactor tubular acoplado a un captador parabólico compuesto (CPC), que permita la degradación de los contaminantes emergentes presentes en el efluente de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR). Además, de forma paralela se pretende mejorar las condiciones microbiológicas del agua tratada (desinfección), puesto que los radicales hidroxilo tienen carácter bactericida. Por último, se ha planteado estudiar diferentes estrategias de regeneración del sistema fotocatalítico, con el fin de aumentar la vida útil del material. Entre las estrategias de regeneración se han seleccionado diferentes procesos como el tratamiento térmico, el tratamiento con peróxido de hidrógeno, la combinación de peróxido de hidrógeno e irradiación UV, y la utilización de bases como el hidróxido sódico y el hidróxido amónico.

Este trabajo comienza con el estudio y selección de una mezcla de 15 contaminantes emergentes de más de 80 contaminantes presentes en efluentes de EDARs y una concentración de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , tratados en diferentes matrices (agua destilada, agua sintética, agua simulada de efluente y agua real de efluente). La preparación de fotocatalizadores soportados basados en  $\text{TiO}_2$ , sintetizado mediante la metodología sol-gel, inmovilizado sobre diferentes soportes y la consecuente evaluación de los mismos en la degradación de los compuestos modelo seleccionados, ha sido otra parte importante de este trabajo.

Todos los experimentos de fotocátalisis se realizaron en una planta piloto (especialmente diseñada para el tratamiento de aguas residuales mediante fotocátalisis solar) basados en sistemas de captadores solares del tipo parabólico compuestos (CPC). Los resultados obtenidos indicaron las mejores propiedades del sistema basado en esferas de vidrio transparentes a la radiación cubiertas con una película de óxido de titanio, respecto a otros sustratos como láminas de aluminio o sistemas híbridos basados en silicato de magnesio y óxido de titanio. Así mismo se ha observado una fuerte influencia de la naturaleza del agua en la eficiencia fotocatalítica. En el



---

caso de trabajar en una matriz de agua destilada, los porcentajes de degradación fueron superiores al 90%, alrededor de un 80% cuando la matriz se complica con la adición de sales minerales y en torno al 70% cuando se trabaja en una matriz que simula a un efluente real de una EDAR. El estudio realizado con la utilización de agua real permitió obtener resultados muy satisfactorios, alcanzándose hasta un 60% de degradación de los contaminantes seleccionados.

En cuanto a los resultados obtenidos en la capacidad de desinfección del tratamiento fotocatalítico, la carga bacteriana se ha evaluado mediante recuento de bacterias totales y coliformes totales. Los resultados mostraron un 90% de degradación bacteriana, aunque el sistema no mostró una mejora significativa respecto al sistema de  $\text{TiO}_2$  en suspensión.

Como parte final de este trabajo y como consecuencia de la pérdida parcial de actividad fotocatalítica observada con el número de ciclos de tratamiento, se ha estudiado diferentes estrategias de regeneración, observándose que el tratamiento térmico a alta temperatura, así como la regeneración utilizando peróxido de hidrógeno junto con radiación UV mostraron los mejores resultados, aumentando sensiblemente la eficiencia en la degradación de un alto porcentaje de compuestos.



---

## **OBJETIVOS**

---



---

## OBJETIVOS

---

El principal objetivo de este trabajo se centra en la síntesis de un fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado sobre un soporte transparente a la radiación UV, acoplado a un captador parabólico compuesto que permita la degradación de los contaminantes emergentes presentes en el efluente de una EDAR mediante la utilización de radiación solar. Además, se pretende mejorar las condiciones microbiológicas del sistema a tratar, y estudiar el tiempo de vida del catalizador, así como las posibles estrategias de regeneración, que permitan recuperar la posible pérdida de actividad del sistema fotocatalítico tras su utilización durante ciclos consecutivos de tratamiento. Para alcanzar los objetivos propuestos, se ha procedido de la siguiente manera:

- 1) Selección de quince contaminantes modelos de una lista de más de 80 contaminantes frecuentemente detectados en un efluente de EDAR, desarrollando un método rápido y fiable para su determinación a baja concentración con un sistema UPLC-HPLC.
- 2) Síntesis de diferentes fotocatalizadores soportados basados en  $\text{TiO}_2$  sintetizado mediante la metodología sol-gel, utilizando diferentes soportes y evaluando posteriormente la eficiencia de cada fotocatalizador, seleccionando el fotocatalizador óptimo para este tipo de tratamientos.
- 3) Caracterización de las propiedades del fotocatalizador óptimo desarrollado mediante diferentes técnicas de análisis.
- 4) Estudio de la degradación de los 15 CEs seleccionados con el fotocatalizador finalmente elegido en diferentes matrices (agua desionizada, agua simulada de red, agua simulada de efluente de EDAR y agua real de efluente) y la evaluación del impacto de cada tipo de agua en el comportamiento de cada contaminante así como en la actividad del fotocatalizador.
- 5) Evaluación de la eficiencia de la desinfección cuando se trabaja con fotocatalizadores inmovilizados.
- 6) Estudio y evaluación de la variación de la actividad fotocatalítica con el número de usos del catalizador. Evaluar el efecto de diferentes estrategias de regeneración del fotocatalizador

para aumentar el tiempo de vida del sistema fotocatalítico y por tanto el número de ciclos de tratamiento.

# **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN**

---





---

# 1 Introducción

## 1.1 Consideraciones ambientales: Escasez y contaminación del agua

El agua es crucial para todos los aspectos de la vida, siendo la característica definitoria de nuestro planeta. El 97.5 % de toda el agua se encuentra en los océanos, del resto del agua sólo el 1% es accesible para la extracción y uso (**Figura 1.1**). Al comienzo del siglo XXI, el mundo se enfrentaba a una crisis global de agua, tanto de su cantidad como de su calidad, causada por el crecimiento continuo de la población, la rápida industrialización, un aumento en la producción de alimentos, el aumento del nivel de vida y las estrategias limitadas de reutilización del agua que agravan la escasez de los recursos hídricos [PNUD, 2006].

A lo largo de la historia, el ser humano ha tenido acceso ilimitado al agua potable aprovechando su potencial como recurso productivo. Aunque el acceso al agua es una necesidad y un derecho indispensable y fundamental, hoy día más de 1.000 millones de personas se ven privadas de ella, 2.600 millones de personas no tienen acceso a una red de saneamiento y más de 1.800 millones de niños mueren a causa de enfermedades causadas por el consumo de agua contaminada.

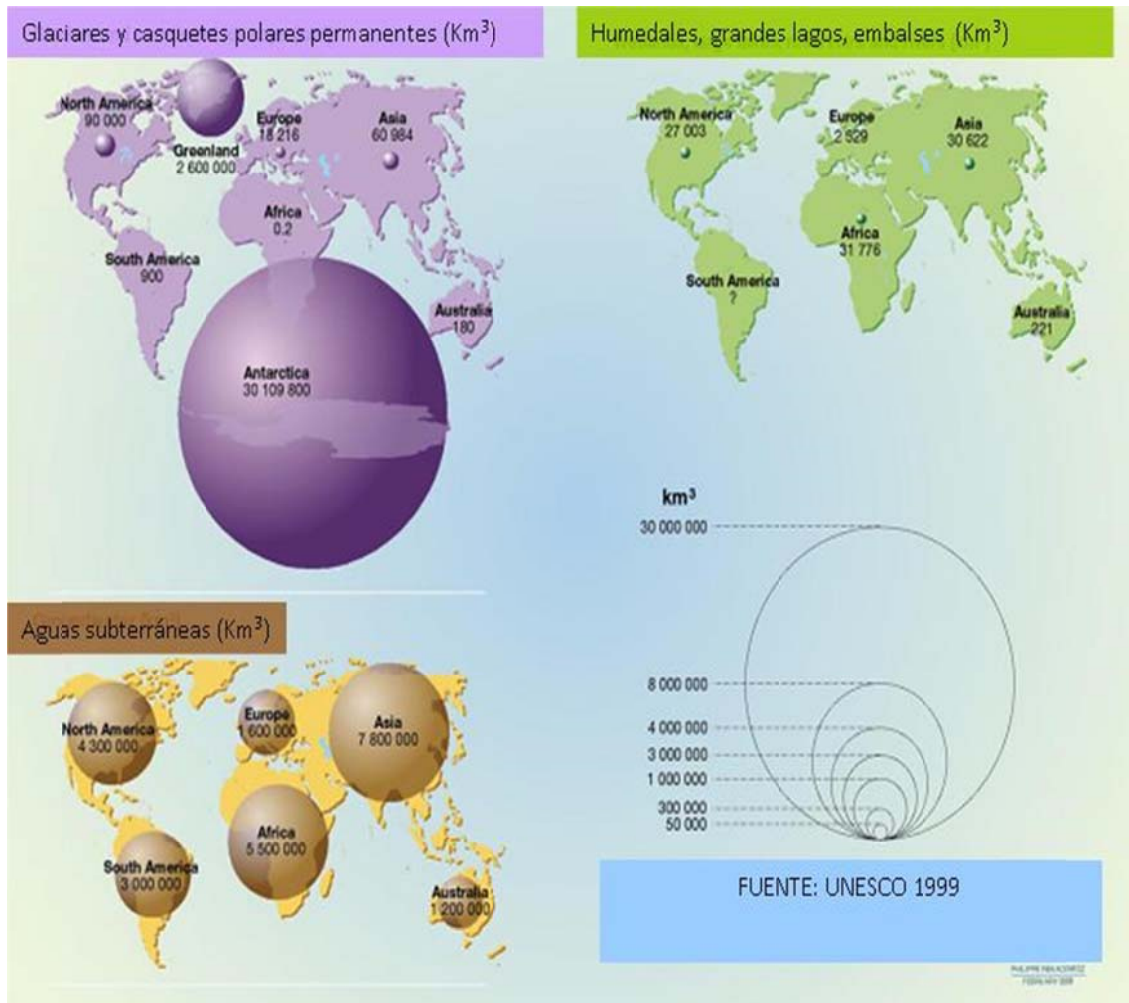
El ciclo del agua está estrechamente relacionado con su distribución y la disponibilidad de la misma en las distintas regiones del planeta. La gran diferencia entre recursos hídricos que se encuentran en nuestro planeta, está establecida por las condiciones geográficas y climáticas, distribuyéndose de forma desigual, dependiendo de la latitud y altitud.



**Figura 1.1** Suministro mundial de agua dulce (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – FAO, 2009).

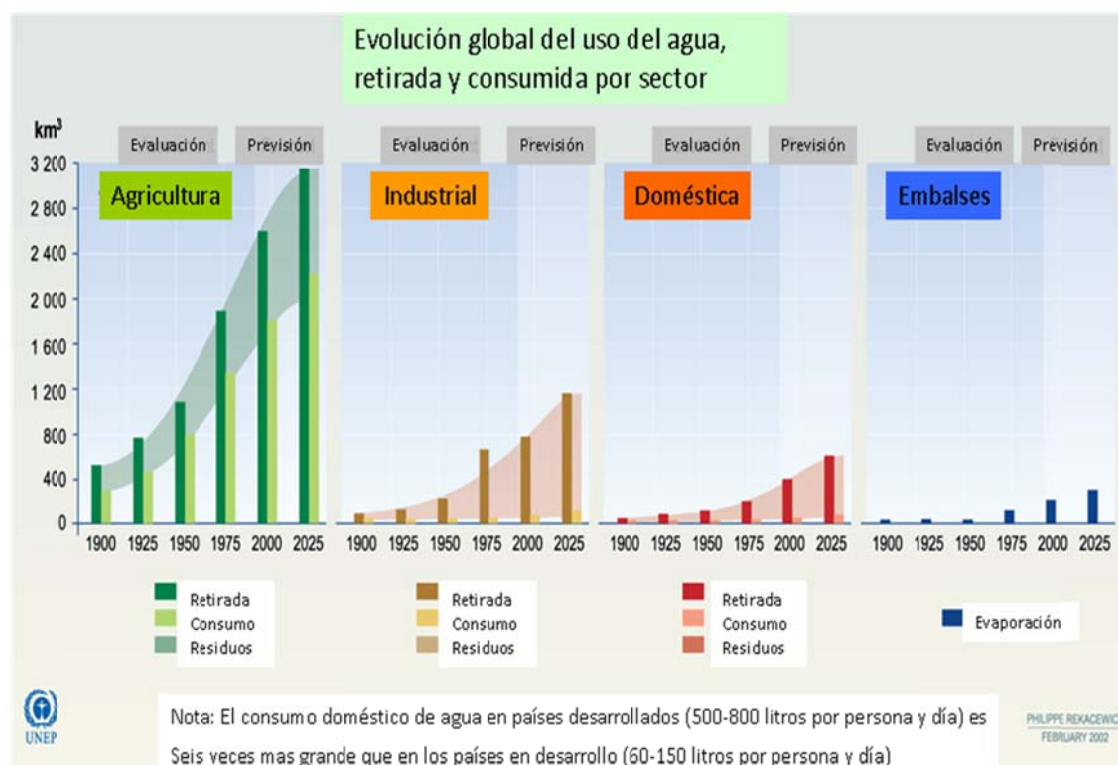
Los glaciares y casquetes polares contienen aproximadamente el 70% del agua dulce del mundo, pero las aguas subterráneas es la fuente más abundante y fácilmente disponible de agua dulce. La **Figura 1.2** ilustra la cantidad (en  $\text{Km}^3$ ) y la distribución de los recursos mundiales de agua dulce en los glaciares y casquetes de hielo permanentes, aguas subterráneas, humedales, grandes lagos, embalses y ríos.

Los recursos hídricos están directamente relacionados con el desarrollo económico de un país. más, los recursos hídricos están directamente relacionados con el desarrollo económico de un país.



**Figura 1.2** Recursos mundiales de agua dulce: cantidad y distribución por regiones (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – UNESCO, 1999).

A lo largo del último siglo, el uso del agua ha aumentado en los sectores agrícola, doméstico e industrial; la evaporación de los embalses (aunque ésta a un ritmo más lento) es otro factor que afecta o contribuye a la disminución progresiva del agua, relacionada con el calentamiento global que sufre nuestro planeta. Las proyecciones indican que tanto el uso global del agua como la evaporación seguirán aumentando, como se observa en la **Figura 1.3**.



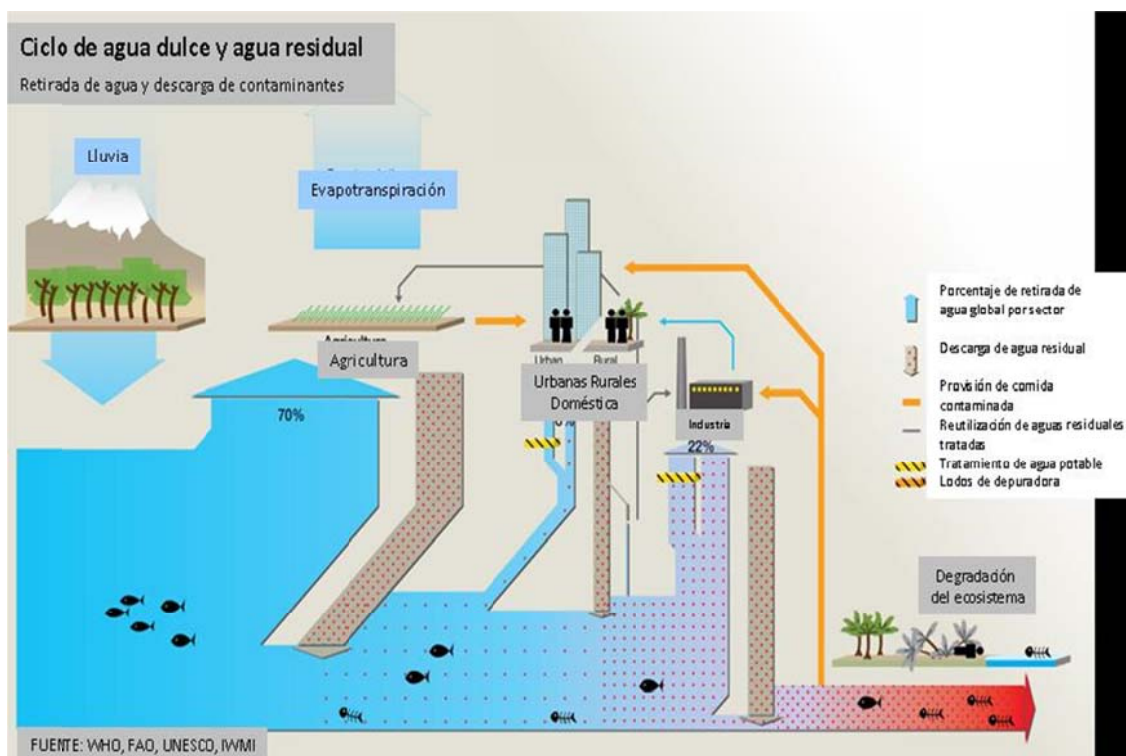
FUENTE: UNESCO, 1999

**Figura 1.3** Evolución del consumo de agua, retirada y consumida por sector (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – UNESCO, 1999).

Al grave problema de la creciente escasez de agua, hay que sumarle la contaminación de las aguas procedentes de aguas residuales, puesto que cada año se vierten a los ríos, mares, y océanos más de 500 millones de toneladas de aguas residuales.

El manejo de aguas residuales tiene un impacto directo sobre la diversidad biológica de los ecosistemas acuáticos y una amplia gama de sectores de desarrollo urbano e industrial dependen de ellos. Es esencial que se realice una buena gestión de las aguas residuales, considerándose como parte integral de la gestión de los recursos hídricos. Como se ha comentado previamente según el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo PNUD [PNUD, 2006] el acceso al agua potable es un derecho humano, sin embargo, el derecho a contaminar y descarga del agua contaminada en el medio ambiente, no lo es. Cuando el agua discurre a través del sistema hidrológico de la montaña hasta el mar, se realizan actividades de toma de agua para el abastecimiento tanto agrícola, industrial como municipal (**Figura 1.4**). Sin embargo, no se realizan

actividades de retorno del agua captada. Entre el 80-90 % de todas las aguas residuales generadas en los países en desarrollo, se descargan directamente en aguas superficiales [ONU Water, 2008], convirtiéndose en una fuente de contaminación del medio ambiente.



**Figura 1.4** Ciclo de agua dulce y agua residual (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – WHO, UNESCO, FAO, IWMI).

Las aguas residuales pueden estar contaminadas con diferentes componentes (**Figura 1.5**): agentes patógenos, compuestos orgánicos e inorgánicos nutrientes, materia orgánica y metales pesados.

Actualmente, además de estos contaminantes se ha detectado la presencia de contaminantes persistentes procedentes de la actividad industrial y doméstica. Entre estos contaminantes nos encontramos fármacos, hormonas, productos de cuidado personal, entre otros. La mayor parte de estos compuestos no se eliminan en los tratamientos de agua convencionales, son bioacumulativos -aumentando su concentración con el tiempo -, afectando así al ecosistema. Estos contaminantes a baja concentración se les conoce como contaminantes emergentes (CEs) [Barceló y col., 2003; Richardson, 2008].

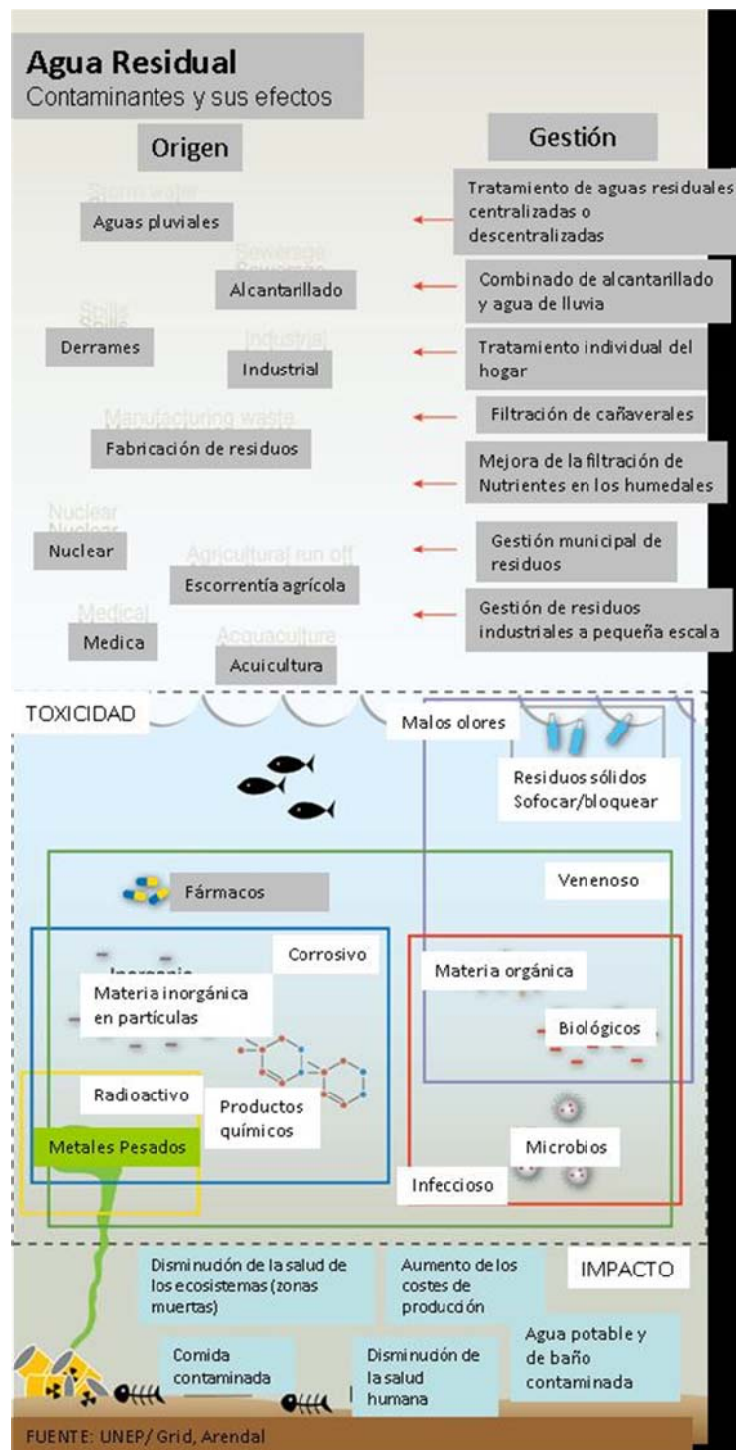


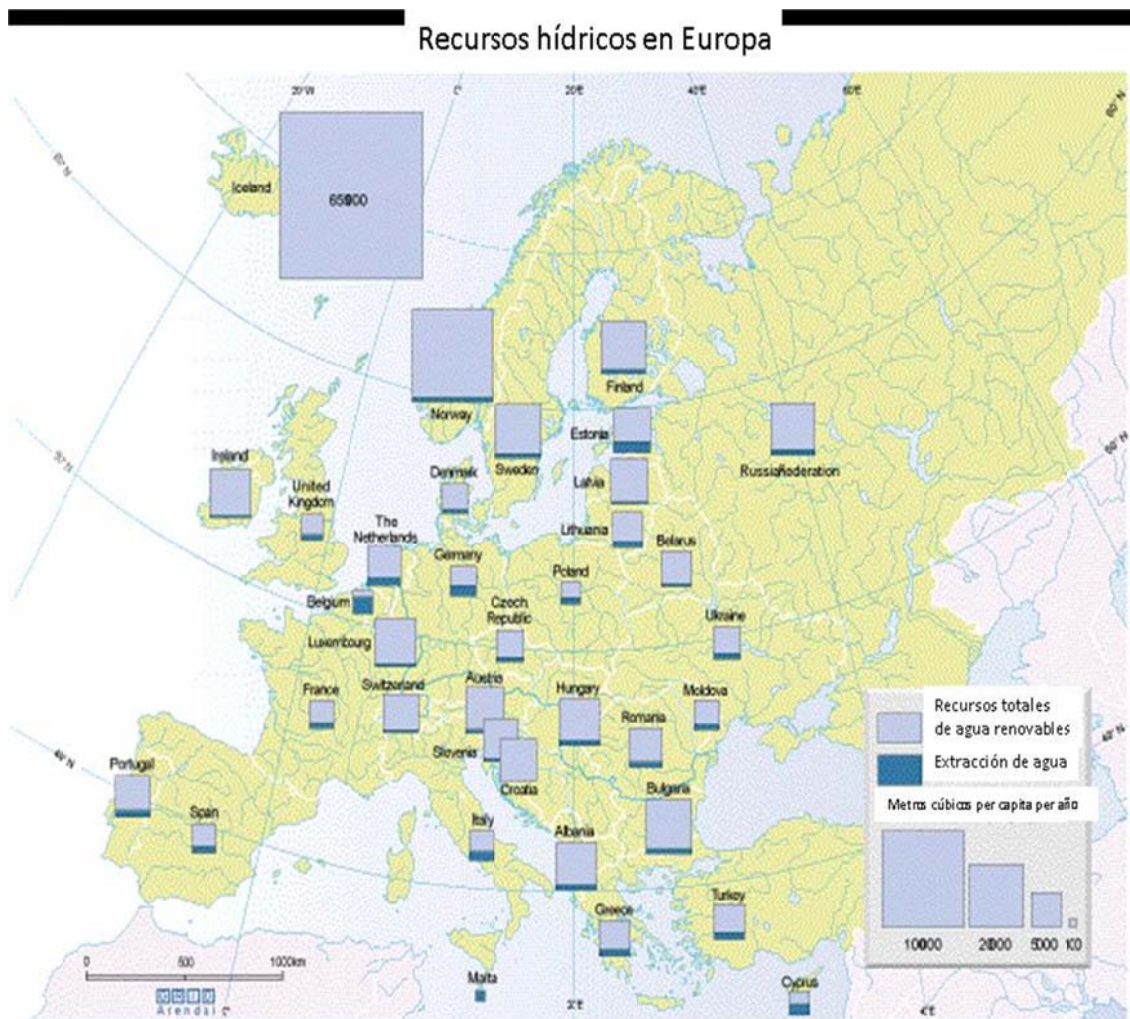
Figura 1.5 Contaminantes presentes en el agua residual (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – UNEP, Grid Arendal).

---

### 1.1.1 *Europa: problema hídrico*

Europa siempre ha presentado una gran cantidad de recursos hídricos en comparación con otras regiones del mundo y ha considerado al agua como un producto público inagotable. Sin embargo, en las últimas décadas, este hecho se ha ido cuestionando debido a un consumo de agua exponencial, que ha hecho que se replantee el escenario de la problemática del agua. Aproximadamente la mitad de los países europeos, que representan el 70% de la población, se enfrentan hoy día a problemas de estrés hídrico [Hochstrat y col., 2005].

El índice de estrés hídrico de un país es un concepto basado en las necesidades mínimas de agua per cápita, que permite mantener la calidad de vida en regiones moderadamente desarrolladas y situadas en zona áridas. Se puede definir como la relación entre la retirada de agua y los recursos renovables de agua dulce. Sirve como un indicador aproximado de la presión ejercida sobre los recursos hídricos. Con valores inferiores al 10%, el estrés hídrico se considera bajo. Un rango entre el 10-20 % indica que la disponibilidad del agua se está convirtiendo en un obstáculo en el desarrollo y que se necesitan importantes inversiones para asegurar el abastecimiento. Un estrés hídrico por encima del 20 % supone que se necesitan esfuerzos de gestión para equilibrar la oferta y la demanda y una gran cantidad de acciones para resolver la situación. En la **Figura 1.6** se clasifica a los países europeos en función de su estrés hídrico.



**Figura 1.6** Recursos hídricos en Europa (adaptada de la librería de mapas y gráficos de la UNEP/GRID – dobris report, mapa 5.1).

La Directiva Marco del Agua (siglas en inglés, WFD) [Directiva Marco del Agua 2000/60/EC] plantea medidas para asegurar una gestión sostenible del agua. Se espera que la gestión integrada de los recursos hídricos como explica la WFD, favorezca la regeneración y reutilización de aguas residuales en una mayor escala, para aumentar el suministro de agua a la vez que disminuye el impacto de las actividades humanas en el medio ambiente. Hochstrat y col. estiman que en el intervalo de tiempo transcurrido desde el año 2000 (año de emisión de la WFD) y el año 2025, la utilización directa de efluentes de agua residual municipal tratados podrá alcanzar el doble, pasando actualmente de los 750 Mm<sup>3</sup>/año a 1.540-4,000 Mm<sup>3</sup>/año [Hochstrat y col., 2006].



Los beneficios del agua reutilizada para la industria, incluyen una fuente de agua adicional y fiable para aumentar o sustituir a los suministros actuales de agua dulce, una reducción de la cantidad de agua consumida de la red y una disminución de la generación de aguas residuales y de los costes asociados al tratamiento de aguas residuales.

Dentro de los objetivos para la reutilización de agua, se pueden encontrar cinco campos de aplicación [Bixio y col., 2005]: (i) Riego agrícola (agricultura de riego), (ii) usos urbanos, recreativos y medioambientales, incluyendo recarga de acuíferos, (iii) agua de proceso para la industria, (iv) producción directa o indirecta de agua potable, y (v) combinación de estas categorías.

En la **Tabla 1.1** se muestra los principales riesgos y limitaciones que presenta el agua reutilizada en función del uso.

**Tabla 1.1** Principales riesgos y limitaciones del agua reutilizada en función de su uso [Bixio y col., 2005].

Agricultura	Urbana	Industrial	Medioambiental
Presencia de patógenos, posible contaminación del suelo y acuíferos, salinidad, toxicidad, aceptabilidad del producto en el mercado.	Crecimiento bacteriano, limo y formación de incrustaciones, espumas, corrosión, deposición/obstrucción, tinción.	Presencia de patógenos, corrosión, deposición/obstrucción del sistema de distribución, riesgos relacionados con la posible concesión con el suministro de agua potable.	Presencia de patógenos, posible contaminación de acuíferos, eutrofización.

La reutilización de aguas residuales en los últimos años ha pasado de ser un método básico de eliminación de aguas residuales sin tratamiento, a una técnica ingenieril para la mejora de la calidad de aguas residuales y especialmente en regiones de escasez de agua en todo el mundo incluyendo Europa. El aumento de la severidad y frecuencia de las sequías en las dos últimas décadas, hace que un uso sostenible de los recursos hídricos sea de vital importancia.

Mediante la promulgación de la Directiva Marco del Agua [Directiva Marco del Agua 2000/60/EC], la Unión Europea estableció una política ambiental que tiene por objeto

lograr un buen estado de las aguas superficiales y subterráneas tanto en calidad como en cantidad. Esta promoción de desarrollo sostenible, favorece la regeneración y reutilización de aguas residuales como una opción viable en la gestión integrada del agua.

Las estimaciones de potencial de reutilización de aguas residuales se presentan en la literatura, pero sin ninguna referencia a cuantificación y sin métodos aplicados para obtener la valoración [Barbagallo y col., 2001; MMA, 2000]. Por lo expuesto anteriormente, queda claro que, hoy día, el agua es el más importante de los recursos naturales en riesgo a nivel mundial, por lo que numerosos grupos de investigación han descrito los retos de futuro que debemos garantizar. Estos se pueden resumir en:

- Garantizar la calidad y el acceso del agua.
- Garantizar la cantidad y seguridad del agua.
- Controlar los contaminantes emergentes y sus riesgos para la salud.
- Satisfacer las necesidades de infraestructura para las comunidades en crecimiento, en particular, el acceso a saneamiento.
- Proteger medioambiental y ecológicamente los servicios del agua.
- Permitir el futuro crecimiento y valor del agua.

La industria del agua residual debe comenzar por centrarse en la gestión integrada del uso del agua para garantizar la sostenibilidad de la calidad y cantidad del agua para generaciones futuras. Según esto, las aguas residuales municipales incluyendo las aguas pluviales se pueden considerar como una fuente alternativa de agua si se trata adecuadamente para el uso destinado. La Directiva de Tratamiento de aguas residuales urbanas (91/271/EEC) y la Directiva Marco del Agua [Directiva Marco del Agua 2000/60/EC] establecen y promueven las “medidas de reutilización” y la “recarga artificial”. Estas medidas complementarias se pueden aplicar para alcanzar los objetivos medioambientales fijados (aguas superficiales y subterráneas), que ayudan a mitigar el aumento evidente de estrés hídrico que está surgiendo en muchas regiones de Europa, así como la escasez y degradación de la calidad del agua. La propuesta de aplicación de recuperación de agua integrada en la gestión de los recursos está impulsada por la sostenibilidad mundial, el coste económico y el cambio climático.

---

Según Bixio y col, el entorno socio-cultural conduce y determina la conveniencia de soluciones técnicas [Bixio y col., 2005].

### 1.1.2 ***Problemática ambiental en España***

España tiene unas tasas de explotación de agua (consumo anual/recursos) superiores al 30%, lo que nos convierte en el país europeo (excluidos Malta y Chipre) con mayor déficit hídrico. Según el Centro de Investigaciones Sociológicas (CIS), en nuestro país la escasez de agua se plantea como un problema, actual y de futuro, que afecta a un 96.5% de los españoles. La distribución aproximada de consumos es 65% para uso agrícola, 20% para uso industrial y 15% para uso doméstico.

La gestión sostenible del agua tiene como uno de sus pilares básicos la reutilización. Si bien España es uno de los países europeos que más agua reutiliza, son cantidades poco significativas y no se llega a reutilizar más del 5% del volumen de aguas residuales recogidas [Hochstrat y col., 2005]. Según estudios recientes realizados en nuestro país, el potencial de reutilización de agua es alrededor de 10 veces superior al nivel actual. Las causas de la escasa reutilización de agua son diversas, siendo las más importantes:

1. El no disponer de protocolos de tratamiento para las aguas generadas en Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs).
2. La no existencia de criterios claros para elegir tecnologías en los tratamientos avanzados.
3. La falta de indicadores de calidad de las aguas, de aceptación generalizada en función de su uso posterior.
4. La carencia de instrumentos o medidas técnicas que permitan establecer las ventajas económicas y sociales de la reutilización.

Las EDARs son una fuente importante de agua para aumentar el potencial de reutilización. Sin embargo, las exigencias de calidad del agua reutilizable [Díaz-Cruz y Barceló, 2008; Rose, 2007; Wintgens y col., 2008] obligan a que no contengan contaminantes tóxicos que no hayan sido eliminados mediante el tratamiento convencional [Radjenovic y col., 2007; Teske y Arnold, 2008]. En este sentido cabe destacar la preocupación por la existencia de concentraciones cada vez más elevadas

de contaminantes, tales como productos farmacéuticos, antisépticos y de cuidado personal, debido a sus efectos potencialmente nocivos sobre la salud [Petrovic y col., 2003; Richardson, 2007]. Muchos de estos compuestos, considerados contaminantes emergentes, no son biodegradables, por lo que su presencia es común en los efluentes de EDARs [Hernando y col., 2007; Kasprzyk-Hordern y col., 2008; Richardson, 2008] y se ha constatado su presencia en el rango de concentración de 0.1 hasta 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  [Gómez y col., 2007; Martínez-Bueno y col., 2007]. Por lo tanto, es necesario eliminarlos para que el agua pueda ser reutilizada [Radjenovic y col., 2007; Teske y Arnold, 2008].

## **1.2 Contaminantes emergentes presentes en el medio ambiente**

Durante los últimos 30 años, el hombre ha desarrollado un amplio rango de compuestos para su uso en la industria, la agricultura, y productos de consumo. Además, las actividades antropogénicas generan una importante cantidad de productos o subproductos derivados de los procesos industriales, nocivos para el medio ambiente y el hombre, generando una fuerte preocupación medioambiental [Petrovic y Barceló, 2006]. Entre estos se encuentran los contaminantes denominados “contaminantes convencionales”, como los plaguicidas y una gran cantidad de productos químicos industriales. Los contaminantes convencionales (CC) representan sólo un pequeño porcentaje del total de productos químicos que se pueden detectar en el medio ambiente [Daughton y Ternes, 1999], ya que una gran diversidad de compuestos de diferente origen son sintetizados cada año y liberados al medio ambiente con consecuencias imprevistas.

Los “contaminantes emergentes” (CEs) se pueden denominar como otra serie de contaminantes cuyas propiedades o características se centran en si son persistentes o si presentan efectos potencialmente nocivos para el ser humano o el medio ambiente [Richardson, 2007]. A menudo, los contaminantes emergentes han estado presentes en el ambiente durante largos periodos de tiempo (en algunos casos décadas), y han

---

sido descubiertos gracias a una amplia búsqueda de posibles contaminantes, o a través del uso de nuevas tecnologías, que han permitido su detección y cuantificación. [Gómez y col., 2009; Hogenboom y col., 2009; Petrovic y Barceló, 2006; Pietrogrande y Basaglia, 2007]. Barceló y col. [Barceló y col., 2003] hacen hincapié en que el término “contaminante emergente” no se refiere necesariamente a “nueva sustancia”, como por ejemplo, compuestos recientemente introducidos y sus productos de degradación y/o metabolitos o subproductos, sino que también se refiere a compuestos, incluyendo compuestos naturales, no reconocidos anteriormente y que presentan efectos adversos sobre los ecosistemas. “Contaminantes emergentes”, por consiguiente, se pueden definir como los contaminantes que actualmente no se incluyen en los programas de vigilancia rutinaria y los cuales pueden ser candidatos para una futura regulación, dependiendo de estudios de su (eco) toxicidad, efectos potenciales para la salud, percepción pública y los datos de seguimiento que revelan su presencia en diferentes regiones medioambientales. Varios grupos de compuestos han surgido con especial relevancia:

- toxinas de algas y cianobacterias
- subproductos de desinfección
- aditivos de la gasolina
- hormonas y compuestos endocrinos disruptores
- compuestos organometálicos
- compuestos perfluorinados
- productos farmacéuticos y de cuidado personal
- surfactantes y sus metabolitos
- pesticidas y sus derivados

En la **Tabla 1.2** se resumen estos grupos con algunos ejemplos de los contaminantes emergentes más relevantes según Barceló y col. La mayoría de estos contaminantes han sido detectados en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, así como en aguas superficiales, subterráneas y potabilizadas.

**Tabla 1.2** Grupos de contaminantes emergentes encontrados en el medio ambiente [Barceló y col., 2003].

Contaminantes Emergentes	
Grupos de Compuestos	Ejemplos
<b>Productos Farmacéuticos</b>	
Antibióticos (de uso humano y veterinario)	Trimetoprim, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol
Analgésicos y anti-inflamatorios	Codeína, ibuprofeno, acetaminofeno, ácido acetil salicílico, diclofénaco, fenoprofen
Fármacos psiquiátricos	Diazepan
Anti-epilépticos	Carbamazepina
Reguladores de lípidos	Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
$\beta$ -bloqueadores	Metoprolol, propranolol, timolol
Contraste de Rayos-X	Iopromide, iopamidol, diatrizoato
<b>Esteroides y hormonas (anticonceptivos)</b>	
	Estradiol, estrona, estriol, dietilbestrol
<b>Productos de higiene personal</b>	
Fragancias	Nitro, policíclic y macrocíclic almizcle
Compuestos activos de cremas solares	Benzofenona
Repelentes de insectos	N,N-dietiltoluamida
<b>Antisépticos</b>	
	Triclosan, clorofeoe
<b>Detergentes y sus metabolitos</b>	
	Etoxilatos de Alquilfenol, alquilfenoles (nonilfenol y octilfenol), carboxilatos de alquilfenol
<b>Retardadores de llama</b>	
	Difenil éteres polibromados (PBDEs), bisfenol A tetrabromo, Tris(2-cloroetil)fosfato
<b>Aditivos industriales</b>	
	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos.
<b>Aditivos de gasolinas</b>	
	Diaquí éteres, metil-ter-butí éter (MTBE)
<b>Subproductos de desinfectantes</b>	
	Bromoácidos, bromoacetónitrilos, bromoaldehídos, cianoformaldehídos

### 1.2.1 *Compuestos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs) y hormonas*

Los compuestos farmacéuticos y de cuidado personal (*Pharmaceuticals and Personal Care Products* PPCPs) constituyen un amplio grupo de compuestos consumidos en las sociedades modernas, incluyendo fármacos (antibióticos, tranquilizantes, antiepilépticos, etc.), hormonas (naturales y sintéticas), compuestos utilizados como

---

contraste en los análisis de rayos X, fragancias, etc., cuyos efectos en el medioambiente no se han considerado hasta la actualidad. Cuando estas sustancias son descargadas libremente al ambiente, pueden causar impacto en los organismos acuáticos y terrestres [Fent y col., 2006; Suárez y col., 2008], ya que han sido desarrollados específicamente para producir efectos biológicos a muy bajas concentraciones, siendo, algunos de ellos, bioacumulativos. Después de su ingesta, los fármacos son generalmente absorbidos por el organismo y sometidos a reacciones metabólicas, donde la estructura química de la molécula activa es modificada. Se pueden distinguir dos fases metabólicas:

Fase i, donde tienen lugar reacciones de hidrólisis, oxidación, reducción, alquilación y deaquilación.

Fase ii, donde se conjugan, principalmente glucoronidos y sulfonatos, a fin de mejorar la excreción [Cunningham, 2009]. Sin embargo, una fracción insignificante del compuesto de origen deja el organismo sin metabolizar mediante vías urinarias o mediante heces. Existe una gran variedad de estructuras químicas de estos microcontaminantes y las concentraciones muy bajas a las que están presentes en el medio ambiente ( $\mu\text{g L}^{-1}$  o  $\text{ng L}^{-1}$ ), obligan a realizar un considerable esfuerzo para desarrollar metodologías que permitan detectar y cuantificar a estos compuestos. Además es necesario estudiar sus propiedades químicas y su incidencia en el ecosistema. Los métodos analíticos están basados en cromatografía líquida o gaseosa (GC o LC) acopladas a espectrometría de masas (MS/MS), técnicas analíticas muy costosas, que requieren una gran cantidad de tiempo, dedicación y elevada experiencia. En este camino, un número cada vez mayor de compuestos bioactivos están siendo detectados tanto en sólidos como en líquidos a concentraciones de hasta varios  $\mu\text{g L}^{-1}$  y  $\mu\text{g (g SS)}^{-1}$ , respectivamente [Kanda y col., 2003; Ternes 1998; Ternes and Joss, 2008].

Los PPCPs proceden tanto de las aguas residuales domésticas, hospitalarias o descargas industriales, llegando a la planta de tratamiento de aguas residuales (EDAR). El tratamiento de aguas residuales conlleva la separación de la fracción disuelta y los sólidos presentes (fangos primarios y secundarios). Esta partición es especialmente relevante para los compuestos lipofílicos. Por lo tanto, la liberación de PPCPs no

biodegradables se producirá no solo con el efluente final de la planta, sino también dentro de la descarga de los lodos.

Los fármacos y sus metabolitos pueden entrar en los suministros de agua y cadena alimentaria, y por lo tanto es necesario evaluar el impacto en el ecosistema y en la salud humana [Bound y Voulvoulis, 2006]. Los datos disponibles referentes a la toxicidad de los PPCPs [Flippin y col., 2007; Sanderson y Thomsen, 2009; Santos y col., 2010] indican que no es de esperar efectos agudos sobre los organismos acuáticos, excepto en casos puntuales como derrames incontrolados de efluentes tóxicos [Fent y col., 2006]. Además, se debería considerar que estos compuestos suelen estar presentes en matrices complejas, lo cual produce efectos sinérgicos y que las condiciones ambientales como la temperatura, la humedad y la radiación solar pueden provocar reacciones entre ellos.

Los compuestos farmacéuticos más representativos, constituidos por compuestos de uso humano y veterinario [Klavariori y col., 2009], detectados en aguas residuales urbanas son: los antibióticos, los reguladores de lípidos, los anti-inflamatorios, los antiepilépticos, los tranquilizantes, los antidepresivos y los compuestos utilizados como contraste en el análisis de rayos X. Las hormonas más comunes son los estrógenos naturales, estrona y  $17\beta$ -estradiol, así como los anticonceptivos  $17\alpha$ -etinilestradiol. Los ingredientes cosméticos más habituales son las fragancias policíclicas, galaxolide, tonalide y celestolide. Se usan diferentes abreviaciones para citar todos o parte de estos compuestos, además de PPCPs, se pueden encontrar PhACs (*pharmaceutically active compounds* o compuestos farmacéuticamente activos). Las concentraciones de los diferentes productos farmacéuticos que están presentes en efluentes y aguas superficiales obtenidas de la literatura se han resumido en la **Tabla 1.3**.



**Tabla 1.3** Concentraciones de los PPCPs más detectados en el medio ambiente acuático en diferentes países del mundo.

Fármacos	Concentración		Referencias
	Media (min.-máx., ng L <sup>-1</sup> )	Localización	
<b>Antiflamatorios/ Analgésicos</b>			
Ibuprofeno	(<L.D.-80)	Ríos, Suiza	Tixier, 2003
	(7-12)	Lago, Suiza	Tixier, 2003
	200	Corrientes, EE.UU	Kolpin, 2002
	70	Ríos, Alemania	Ternes, 1998
	(<L.D.-674)	Canales, EE. UU	Boyd, 2004
	(<L.D.-34)	Río, EE. UU	Zhang, 2007
	(<L.D.-928)	Estuarios, R. Unido	Thomas, 2004
	(<L.D.-200)	Pozos, Berlin	Heberer, 2001
	60 (L.D.-150)	Río, España	Gros, 2006
	28 (11-38)	Lagos/rios, Corea del Sur	Kim, 2007
	13 (<L.D.-17)	Río, Italia	Zuccato, 2005
	113	Río, EE.UU	Yu y Chu, 2009
	685	Río, China	Zhao, 2009
	1417	Río, China	Peng, 2008
	6.3-2784	Río, España	Fernández, 2010
	20 (L.D.-7.5)	Río, España	Kuster, 2008
	30	Ríos, Taiwan	Chen, 2008
23	Ríos, Corea del Sur	Yoon, 2010	
2383	Ríos, Luxemburgo	Pailler, 2009	
5-100	Aguas superficiales, R. Unido	Kasprzyk-Hordern, 2008	
Acetaminofeno	110	Corrientes, EE.UU	Kolpin, 2002
	(25-65)	Río, EE. UU	Zhang, 2007
	20 (<L.D.-110)	Río, Japón	Nakada, 2007
	42 (<L.D.-250)	Río, España	Gros, 2006
	33 (4-73)	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007
	13 (<L.D.-66)	Ríos, Alemania	Wiegel, 2004
0.1-43.3	Río, España	Fernández, 2010	
Naproxen	(<L.D.-50)	Río, Brasil	Stumpf, 1999

	(<L.D.-380)	Ríos, Suiza	Tixier, 2003
	4-10	Lago, Suiza	Tixier, 2003
	70	Ríos, Alemania	Ternes, 1998
	(<L.D.-145)	Canales, EE. UU	Boyd, 2004
	(<L.D.-135)	Río, EE. UU	Zhang, 2007
	33 (L.D.-50)	Río, España	Gros, 2006
	11 (2-18)	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007
	5 (L.D.-32)	Ríos, Alemania	Wiegel, 2004
	1.8-640.4	Río, España	Fernández, 2010
	57	Ríos, Corea del Sur	Yoon, 2010
	17-146	Aguas superficiales, R. Unido	Kasprzyk-Hordern, 2008
Diclofenaco	(<L.D.-195)	Estuarios, R. Unido	Thomas, 2004
	2.2 (<L.D.-3.3)	Río, Japón	Nakada, 2007
	(<L.D.-380)	Pozos, Berlin	Heberer, 2001
	29 (<L.D.-60)	Río, España	Gros, 2006
	3 (1-7)	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007
	27 (<L.D.-69)	Ríos, Alemania	Wiegel, 2004
	150	Río, China	Zhao, 2009
	0.7-156	Río, España	Fernández, 2010
	20 (L.D.-7.5)	Río, España	Kuster, 2008
	50	Ríos, Taiwan	Chen, 2008
	15	Ríos, Corea del Sur	Yoon, 2010
	55	Ríos, Luxemburgo	Pailler, 2009
	9-40	Aguas superficiales, R. Unido	Kasprzyk-Hordern, 2008
Indometacin	11 (<L.D.-16)	Río, Japón	Nakada, 2007
	(<L.D.-10)	Río, España	Gros, 2006
Codeína	(17-123)	Lago, EE. UU	Snyder, 2001
	40 (<L.D.-54)	Ríos, Rumania	Moldovan, 2006
<b>Betabloqueantes</b>			
Propranolol	(<L.D.-56)	Estuarios, R. Unido	Thomas, 2004
	0.1-7.3	Río, España	Fernández, 2010
Atenolol	8 (<L.D.-46)	Río, Japón	Nakada, 2007
	72 (<L.D.-250)	Río, España	Gros, 2006
	17 (<L.D.-41)	Río, Italia	Zuccato, 2005

	1.9-334.3	Río, España	Fernández, 2010
	45.3 (L.D.-17)	Río, España	Kuster, 2009
	83	Ríos, Corea del Sur	Yoon, 2010
	42-560	Aguas superficiales, R. Unido	Kasprzyk-Hordern, 2008
<b>Antiepiléptico</b>			
Carbamazepina	(10-320)	Ríos, Suiza	Tixier, 2003
	(30-55)	Lago, Suiza	Tixier, 2003
	250	Ríos, Alemania	Ternes, 1998
	(43-114)	Río, EE. UU	Zhang, 2007
	(<L.D.-570)	Subterránea, Alemania	Ternes, 2007
	(14-35)	Lago, EE. UU	Snyder, 2001
	30 (<L.D.-110)	Río, España	Gros, 2006
	25 (5-61)	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007
	0.3-104	Río, España	Fernández, 2010
	120	Ríos, Taiwán	Chen, 2008
44	Ríos, Corea del Sur	Yoon, 2010	
<b>Tranquilizante</b>			
Diazepam	(3-62)	Lago, EE. UU	Snyder, 2001
	31 (<L.D.-34)	Ríos, Rumania	Moldovan, 2006
	0.38	Ríos, Corea del Sur	Yoon, 2010
<b>Hormonas</b>			
Estrona	27	Corrientes, EE.UU	Kolpin, 2002
	(<L.D.-5)	Río, EE. UU	Zhang, 2007
	24	Acuífero, Australia	Overacre, 2006
	4 (2-5)	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007
	0.64 (L.D.-0.24)	Río, España	Kuster, 2008
	1.6	Ríos, Corea del Sur	Yoon, 2010
	27	Ríos, Luxemburgo	Pailler, 2009
17β-estradiol	9	Corrientes, EE. UU	Kolpin, 2002
	(<L.D.-5)	Río, EE. UU	Zhang, 2007
17α-etinilestradiol	73	Corrientes, EE.UU	Kolpin, 2002
<b>Antibióticos</b>			
Trimetoprim	(<L.D.-569)	Estuarios, R. Unido	Thomas, 2004
	11 (<L.D.-20)	Río, España	Gros, 2006
	4 (3-5)	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007

	27	Ríos, Francia	Tamtam, 2008
	8.9	Ríos, Corea del Sur	Yoon, 2010
	2-120	Aguas superficiales, R. Unido	Kasprzyk-Hordern, 2008
Sulfametoxazol	38(<L.D.-160)	Río, Japón	Nakada, 2007
	(<L.D.-110)	Subterránea, Alemania	Ternes, 2007
	20 (2-36)	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007
	0.1-23.7	Río, España	Fernández, 2010
	69	Ríos, Francia	Tamtam, 2008
	31	Ríos, Corea del Sur	Yoon, 2010
	22	Ríos, Luxemburgo	Pailler, 2009
	0.5-2	Aguas superficiales, R. Unido	Kasprzyk-Hordern, 2008
Eritromicina	17 (<L.D.-30)	Río, España	Gros, 2006
	3 (2-5)	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007
	3 (<L.D.-16)	Río, Italia	Zuccato, 2005
Flumequina	13	Ríos, Francia	Tamtam, 2008
<b>Contrastes de radiología</b>			
Diatrizoato	(1600-9600)	Subterránea, Alemania	Ternes, 2007
Iopromide	134 (20-361)	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007
<b>Diuréticos</b>			
Furosemida	15 (<L.D.-21)	Río, Japón	Nakada, 2007
	4 (<L.D.-67)	Río, Italia	Zuccato, 2005
<b>Protector gástrico</b>			
Ranitidina	1.3 (<L.D.-4)	Río, Italia	Zuccato, 2005
	<3-39	Aguas superficiales, R. Unido	Kasprzyk-Hordern, 2008
<b>Anticoagulante</b>			
Pentoxifilina	(5-50)	Lago, EE. UU	Snyder, 2001
	1.6	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007
	239 (<L.D.-299)	Ríos, Rumania	Moldovan, 2006
<b>Metabolitos</b>			
Acido clofíbrico	(<L.D.-30)	Río, Brasil	Stumpf, 1999
	(<L.D.-19)	Mar del norte	Weigel, 2002

	(<L.D.-30)	Ríos, Suiza	Tixier, 2003
	(6-8)	Lago, Suiza	Tixier, 2003
	66	Ríos, Alemania	Ternes, 1998
	(3-27)	Río, EE. UU	Zhang, 2007
	(<L.D.-111)	Estuarios, R. Unido	Thomas, 2004
	(<L.D.-7300)	Pozos, Berlin	Heberer, 2001
	(<L.D.-170)	Agua potable, Berlin	Heberer, 2001
	11 (10-20)	Río, España	Gros, 2006
	17	Río, China	Zhao, 2009
	248	Río, China	Peng, 2008
	20 (L.D.-7.5)	Río, España	Kuster, 2008
Ácido salicílico	(<L.D.-1225)	Pozos, Berlin	Heberer, 2001
	2098	Río, China	Peng, 2008
	0.1-63.1	Río, España	Fernández, 2010
	0.3-302	Aguas superficiales, R. Unido	Kasprzyk-Hordern, 2008
4-Formilaminoantipirina	272 (103-510)	Ríos, Rumania	Moldovan, 2006
	227 (<L.D.-707)	Ríos, Alemania	Wiegel, 2004
4-Acetilaminoantipirina	992 (312-1560)	Ríos, Rumania	Moldovan, 2006
	234 (64-698)	Ríos, Alemania	Wiegel, 2004
<b>Otros</b>			
Cafeína	(2-16)	Mar del norte	Weigel, 2002
	81	Corrientes, EE.UU	Kolpin, 2002
	(<L.D.-38)	Río, EE. UU	Zhang, 2007
	342(<L.D.-2100)	Río, Japón	Nakada, 2007
	(10-47)	Lago, EE. UU	Snyder, 2001
	105 (3-194)	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim, 2007
	3480 (428-9700)	Ríos, Rumania	Moldovan, 2006
	12.2-415.7	Río, España	Fernández, 2010
	94	Ríos. Corea del Sur	Yoon, 2010

Se puede observar que la concentración de compuestos farmacéuticos generalmente decrece de las plantas de tratamiento de agua residual a los cuerpos de agua dulce. En ríos, la atenuación natural puede ser causada mediante biotransformación, fotólisis, sorción, volatilización y dispersión, o una combinación de estos [Gurr y Reinhard,

2006]. Las concentraciones de efluentes oscilan ampliamente, probablemente debido a las diferencias regionales y la eficiencia de los diferentes tratamientos de aguas residuales.

### 1.2.2 *Principales rutas de entrada de los PPCPs en el medio ambiente*

La principal ruta de entrada de PPCPs al medio ambiente tiene lugar a través de las aguas residuales urbanas no tratadas y los efluentes procedentes de las plantas depuradoras de aguas residuales (EDARs). Esto es debido a que la mayoría de estas EDARs no están diseñadas para tratar este tipo de contaminantes y, por lo tanto, una alta proporción de los mismos y de sus metabolitos son descargados al medio [Gómez y col., 2007; Martínez-Bueno y col., 2007]. En los últimos años, y especialmente después de las tecnologías avanzadas de detección, tales como GC-MS [Fatta y col., 2007] muchos de estos fármacos han sido detectados y cuantificados [Klavariori y col., 2009]. Así, la concentración de estos compuestos varía en un rango entre los  $\text{ng L}^{-1}$  a los  $\mu\text{g L}^{-1}$  confirmando la ineficacia de los tratamientos convencionales empleados por las depuradoras para degradar estos compuestos y que pone de manifiesto el carácter persistente y no biodegradable de estos microcontaminantes.

Generalmente, el porcentaje de eliminación de estos contaminantes en las EDARs depende de las propiedades físico-químicas de cada compuesto y del tratamiento específico aplicado en la planta depuradora. Como se observa en la **Tabla 1.4**, los porcentajes de eliminación varían desde valores próximos al 100% hasta valores inferiores a cero. Este último dato indica que se produce un incremento de la concentración media de los contaminantes en los efluentes con respecto a los influentes [Antignac y col., 2005; Roberts y Thomas, 2006].

**Tabla 1.4** Concentraciones medias y máximas y porcentajes de eliminación de los fármacos en efluentes de EDARs de diferentes países del mundo.

Fármacos	Efluente EDAR	Porcentaje	País	Referencias
	Conc.(ng L <sup>-1</sup> ) media-máxima	Eliminación (%)		
<b>Analgésicos/ antiinflamatorios</b>				
Diclofenaco	900-2200	59	España	Gómez, 2007
	270-598	72	Reino Unido	Roberts, 2006
	194-748	< 0	Canada	Lishman, 2006
	680-5500	-	F, G, I, S	Andreozzi,
	60-80	-	EE.UU	2003
	23	-	Corea	Sedlak, 2005
	743-2478	-	Irlanda	Sim, 2009
	318	-	China	Lacey, 2008
Ibuprofeno	8.3-47.2	-	EE. UU	Sui, 2010
	7100-28000	95	España	Spongberg,
	6400-9450	91	España	2008
	50-320	-	EE.UU	Gómez, 2007
Naproxen	348-773	95	Canada	Santos, 2005
	1840-4200	64	España	Sedlak, 2005
	2010-2780	62	España	Lishman, 2006
	300-3200	-	EE. UU	Bueno, 2007
	452-1189	92	Canada	Santos, 2005
	1100-5200	-	F, G, I, S	Sedlak, 2005
Acetaminofeno	128	-	Corea	Lishman, 2006
	59-164	99.8	España	Andreozzi,
	<20	100	Reino Unido	2003
Ketoprofen	10-19	99.9	Corea del Sur	Sim, 2009
	340-1070	37	España	Bueno, 2007
	318-620	29	Croacia	Roberts, 2006
	125-210	23	Canada	Kim, 2007
Ketoprofen	38	-	Corea	Santos, 2005
				Gros, 2006

4-MAA	1051-9253	66	España	Lishman, 2006
<i>(metabolito activo dipirona)</i>	260-360	54	Alemania	Sim, 2009
Ácido acetil salicílico (aspirina)	220-1500	-	Alemania	Bueno, 2007
	18	-	Corea	Ternes, 2001a
Ácido salicílico	5190-13000	-	España	Ternes, 2001b
<i>(metabolito aspirina)</i>	3600-59600	-	Canada	Sim, 2009
	<115	-	Irlanda	
	25.2-47.2	-	EE. UU	Farré, 2001
				Metcalfe, 2004
Codeína	900-8100	46	España	Lacey, 2008
				Spongberg,
Ácido mefenámico	342-396	< 0	Reino Unido	2008
	7-10	< 0	Croacia	
	34	-	Corea	Gómez, 2007
				Roberts, 2006
				Gros, 2006
				Sim, 2009
<b>Antibióticos</b>				
Trimetoprim	331-1264	20	España	Bueno, 2007
	271-322	< 0	Reino Unido	Roberts, 2006
	550-1900	-	EE.UU	Sedlak, 2005
	320-660	-	Alemania	Ternes, 2001b
	58-188	-	Corea del Sur	Kim, 2007
	70-190	-	Canada	Metcalfe, 2004
	67-360	-	Irlanda	Lacey, 2008
	400	-	China	Sui, 2010
Ciprofloxacino	923-3353	62	España	Bueno, 2007
	239-514	-	Italia	Castiglioni,
	170-860	-	EE.UU	2005
	120-400	-	Canada	Sedlak, 2005
	8.8-109.9	-	EE. UU	Metcalfe, 2004



---

				Spongberg, 2008
Ofloxacino	4422-13426 652-1081	30 -	España Italia	
				Bueno,2007
Eritromicina	519-973 89-353 130-294 17-30 270-300	< 0 - < 0 < 0 -	España Italia Corea del Sur Croacia EE.UU	Castiglioni, 2005  Bueno,2007 Castiglioni, 2005
Dehidrato-eritromicina (metabolito eritromicina)	2500-6000	-	Alemania	Kim, 2007 Gros, 2006 Sedlak, 2005
Sulfametoxazol	275-794 390-820 400-2000 136-407 1400-2000 240-870 166-553 141 79.4-472.4	64 34 - 30 - - - - -	España Croacia Alemania Corea del Sur EE.UU Canada Irlanda EE. UU EE. UU	Ternes, 2001b   Bueno 2007 Gros, 2006 Ternes, 2001b Kim, 2007 Sedlak, 2005 Metcalf, 2004
Azitromicina	96-210 640	37 -	Croacia EE. UU	Lacey, 2008 Bartelt-Hunt, 2009
Claritromicina	140-260 31-73 90-540	- - -	Alemania Italia Canada	Spongberg, 2008  Gros, 2006
Roxitromicina	680-1000 10-20	- -	Alemania Canada	Bartelt-Hunt, 2009  Ternes, 2001b Castiglioni, 2005

---

Metcalfe, 2004

Ternes, 2001b

Metcalfe, 2004

**Betabloqueantes**

Metoprolol	61-154	< 0	España	Bueno, 2007
	730-2200	-	Alemania	Ternes, 2001b
	60-160	-	EE.UU	Sedlak, 2005
	80-390	-	F, G, I, S	Andreozzi, 2003
Propranolol	44-100	< 0	España	
	290-470	< 0	Croacia	Bueno, 2007
	291-373	< 0	Reino Unido	Gros, 2006
	20-50	-	EE.UU	Roberts, 2006 Sedlak, 2005
Atenolol	1720-4850	38	España	
	400-1150	< 0	Croacia	Bueno, 2007 Gros, 2006
Sotalol	185-210	< 0	Croacia	Gros, 2006

**Reguladores del colesterol**

Bezafibrato	233-484	41	España	Bueno, 2007
	10-10	56	Croacia	Gros, 2006
	2200-4600	-	Alemania	Ternes, 2001b
	50-200	-	Canada	Metcalfe, 2004
Gemfibrozil	2337-5428	< 0	España	Bueno, 2007
	120-320	22	Croacia	Gros, 2006
	400-1500	-	Alemania	Ternes, 2001b
	246-436	46	Canada	Lishman, 2006
	920-5500	-	EE. UU	Sedlak, 2005
	840-4760	-	F, G, I, S	Andreozzi, 2003
Ácido clofíbrico (metabolito)	27-81	38	España	
	28-30	61	Croacia	Bueno, 2007

	360-1600	-	Alemania	Gros, 2006
	30-80	-	Canada	Ternes, 2001b
	21	-	Corea	Metcalfe, 2004
				Sim, 2009
Ácido fenofíbrico	186-349	19	España	
(metabolito)	380-1200	-	Alemania	Bueno, 2007
				Ternes, 2001b
<b>Antidepresivos</b>				
Diazepán	16-87	4	España	Bueno, 2007
	30-40	-	Alemania	Ternes, 2001b
Demetil diazepán	18-62	-	Italia	Castiglioni,
(metabolito)				2005
Fluoxetina	398-929	90	España	
	50-140	-	Canada	Bueno, 2007
				Metcalfe, 2004
<b>Antiepiléptico</b>				
Carbamazepina	130-230	20	España	Gómez, 2007
	290-550	< 0	España	Santos, 2005
	870-1200	-	F, G, I, S	Andreozzi,
	110-2300	-	Canada	2003
	2100-6300	-	Alemania	Metcalfe, 2004
	410-630	2	Croacia	Ternes, 2001b
	178	-	Corea	Gros, 2006
	113	-	China	Sim, 2009
	119	-	EE. UU	Sui, 2010
	33.7-111.2	-	EE. UU	Bartelt-Hunt,
				2009
				Spongberg,
				2008
<b>Medios de contraste rayos-X</b>				
Iopamidol	660-15000	-	Alemania	Ternes, 2001b

Iopromida	750-11000	-	Alemania	Ternes, 2001b
	2630-4030	-	Corea del Sur	Kim, 2007
Diatrizoato	80-8700	-	Alemania	Ternes, 2001b
Iomeprol	370-3800	-	Alemania	Ternes, 2001b

**Hormonas**

Estrona	30-80	75	España	Gómez, 2006
	13-38	57	Canada	Lishman, 2006
	42-48	-	Italia	Castiglioni,
	14-36	-	Corea del Sur	2005
	21-70	-	Alemania	Kim, 2007 Ternes, 2001b
Dietilstilboestrol	9-30	82	España	Gómez, 2006
Estriol	16-25	95	Corea del Sur	Kim, 2007

**Protectores gástricos**

Ranitidina	684-2722	17	España	Bueno, 2007
	135-200	28	Croacia	Gros, 2006
	298-610	-	Italia	Castiglioni, 2005
Omeprazol	247-922	26	España	Bueno, 2007

**Broncodilatadores**

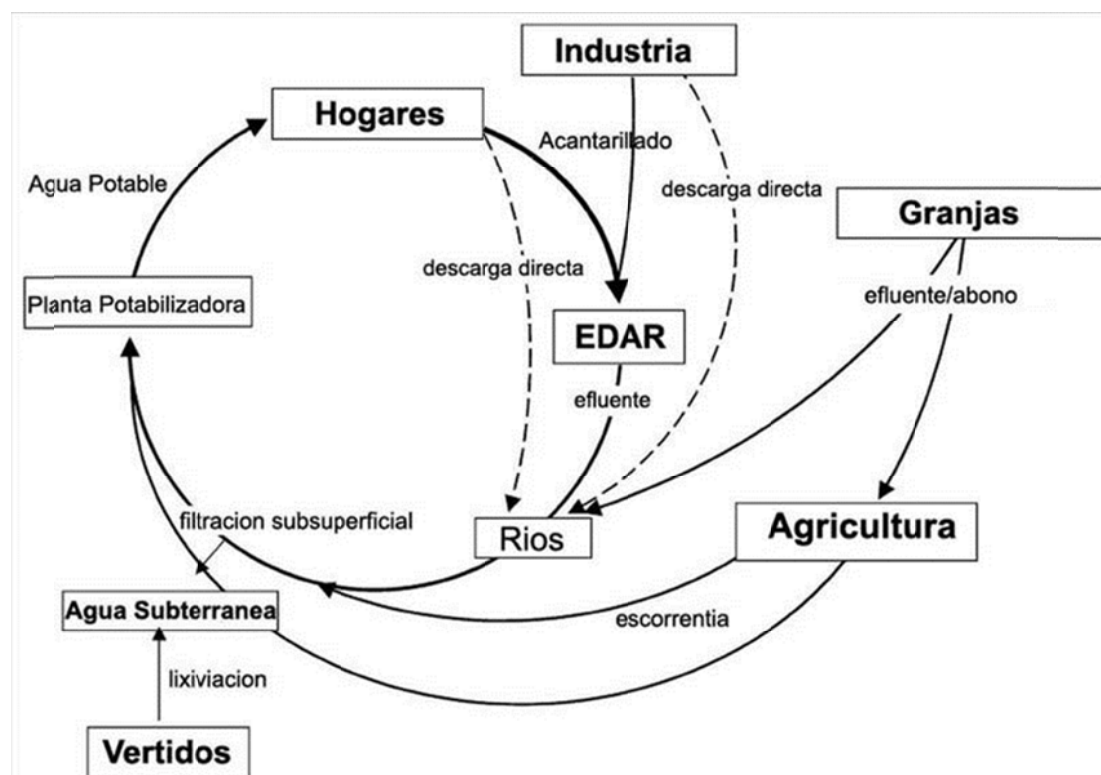
Salbutamol	15-60	< 0	España	Bueno, 2007
	8.5-18	-	Italia	Castiglioni,
	72-170	-	Alemania	2005 Ternes, 2001b
Terbutalin	15-30	68	España	
	87-120	-	Alemania	Bueno, 2007 Ternes, 2001b

<b>Diuréticos</b>				
Furosemida	1050-2957	2	España	Bueno, 2007
	749-2102	-	Italia	Castiglioni, 2005
Hidroclorotiazida	3683-14857	< 0	España	
	598-1253	-	Italia	Bueno, 2007 Castiglioni, 2005
<b>Antisépticos</b>				
Triclosan	200-400	88	España	Gómez, 2007
	106-324	94	Canada	Lishman, 2006
	12-32	-	Corea del Sur	Kim, 2007
	250-no datos	69	EE.UU	Yu, 2006
Clorofeno	1279-2850	< 0	España	Bueno, 2007
	200	73	EE.UU	Yu, 2006
Bifenilol	7662-18900	25	España	Bueno, 2007
	100	80	EE.UU	Yu, 2006

En la **Figura 1.7** se muestran esquemáticamente las rutas posibles de entrada de los PPCPs al medio ambiente. Como se desprende de esta figura, la liberación directa de los PPCPs a través de los desagües es una de las vías de entrada más comunes. Además, los medicamentos de uso veterinario, ampliamente empleados en la industria acuícola, representan una fuente directa de contaminación de las aguas superficiales. En el caso de la industria ganadera donde, en general, los fármacos se suministran en dosis elevadas, se produce la contaminación del suelo por la excreción directa, de forma que los compuestos y sus metabolitos percolan en el suelo y alcanzan las aguas subterráneas.

La escorrentía superficial favorece el transporte de los contaminantes y/o metabolitos a las aguas superficiales provocando su contaminación directa. La escorrentía subterránea, es otra vía de contaminación de las aguas residuales por arrastre o

disolución de los contaminantes hacia el interior. En este último caso, el grado de lixiviación está influido por las características físico-químicas del suelo, solubilidad del compuesto, frecuencia e intensidad de la lluvia, entre otros factores.



**Figura 1.7** Origen y rutas de entrada de los fármacos en el medio ambiente [adaptada de Petrović y cols., 2003].

### 1.3 Procesos Avanzados de Oxidación

Los contaminantes persistentes que se encuentran presentes en agua, se caracterizan por una alta estabilidad química y/o baja biodegradabilidad y presentan dificultad para ser mineralizados totalmente como se ha comentado previamente [Hernando y col., 2007; Kasprzyk-Hordern y col., 2008; Richardson, 2008]. Por ello, muchas veces es necesario desarrollar sistemas más efectivos y eficientes que permitan el tratamiento de estos compuestos. En los últimos años se han estudiado y desarrollado diferentes tecnologías que sean capaces de ofrecer soluciones a este problema. Dentro de éstas se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación, comúnmente PAO, que se han convertido en uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de

aguas contaminadas con productos orgánicos que no son tratables mediante técnicas convencionales [Gogate y col., 2004; Gültekin y col., 2007; Ikehata y col., 2006]. Los PAO son aquellos procesos que están basados en la generación de especies radicalarias fuertemente oxidantes [Andreozzi y col., 1999]. Entre estos procesos, aquellos que producen radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) son los de mayor implantación, ya que después del flúor, este radical es el oxidante más energético (Potencial de Oxidación de 2.8 V) (véase **Tabla 1.5**) [Andreozzi y col., 1999; Chiron y col., 2000; Goswami y col., 1996; Herrmann, 1999; Huston y Pignatello, 1999; Legrini y col., 1993; Mills y col., 1993; Pelizzetti y Minero, 1999]. Los radicales pueden generarse por métodos fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, dando lugar a la clasificación que generalmente se encuentra en la literatura de procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

**Tabla 1.5** Potenciales de oxidación de diferentes especies oxidantes en agua [Legrini y col., 1993].

Especie	Potencial de Oxidación
Flúor	3,03
Radical Hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de Hidrogeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Estos radicales al ser agentes oxidantes muy energéticos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno (**reacción 1.1**). Estos reaccionan, a su vez, con moléculas de oxígeno formando un radical peroxil,

iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante (**reacción 1.2**). Además de la abstracción de un hidrógeno, se puede producir la transferencia electrónica al radical hidroxilo constituyendo otra vía de oxidación (**reacción 1.3**). Igualmente se puede producir la adición electrofílica del radical hidroxilo a dobles enlaces y atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno (**reacción 1.4**). El radical libre  $\text{HO}_2^\bullet$  y su conjugado  $\text{O}_2^{\bullet-}$  con frecuencia están también involucrados en los procesos de degradación, pero estos radicales son menos reactivos que los radicales  $^\bullet\text{OH}$ .

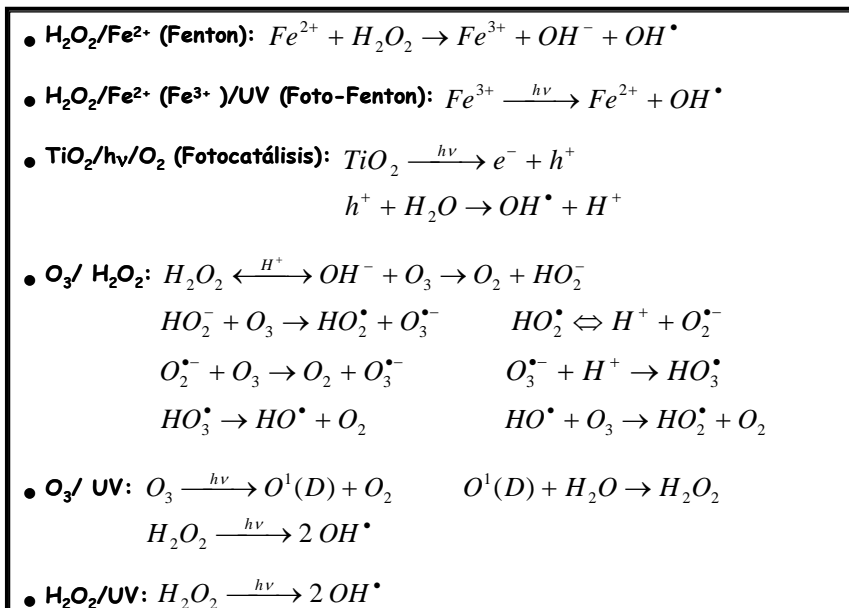


Las características más importantes que presentan los PAO pueden resumirse en:

- Capacidad para llevar a cabo la mineralización de los contaminantes orgánicos y la oxidación de compuestos inorgánicos hasta iones como cloruros, nitratos, sulfatos, 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 conduzcan a la mineralización.

El principal inconveniente de los PAO es su elevado coste, ya sea por el uso de reactivos caros (p.e.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y/o elevado consumo energético (p.e. lámparas para generar radiación UV). Sin embargo, esta tecnología supone un importante ahorro energético si se comparan con otros procesos como la incineración. Por otro lado, el uso de estas tecnologías no excluye la utilización de tratamientos más económicos como la biodegradación. En la **Figura 1.8** se muestran los PAO más habituales, tanto fotoquímicos como no fotoquímicos:





**Figura 1.8** Procesos de oxidación avanzada más habituales.

Los métodos fotoquímicos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía de una determinada longitud de onda a la reacción. Esta es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar las transformaciones necesarias. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuantizadas denominadas fotones, los cuales han de contener la energía requerida para excitar electrones específicos y formar radicales libres, dando lugar a una serie de reacciones en cadena. Estos radicales libres pueden generarse 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, en cuyo caso se producen radicales hidroxilo ( $^\bullet OH$ ). Los métodos fotoquímicos utilizan normalmente radiación ultravioleta (UV) debido a la mayor energía de sus fotones, como indica la ecuación de Planck (**ecuación 1.1**):

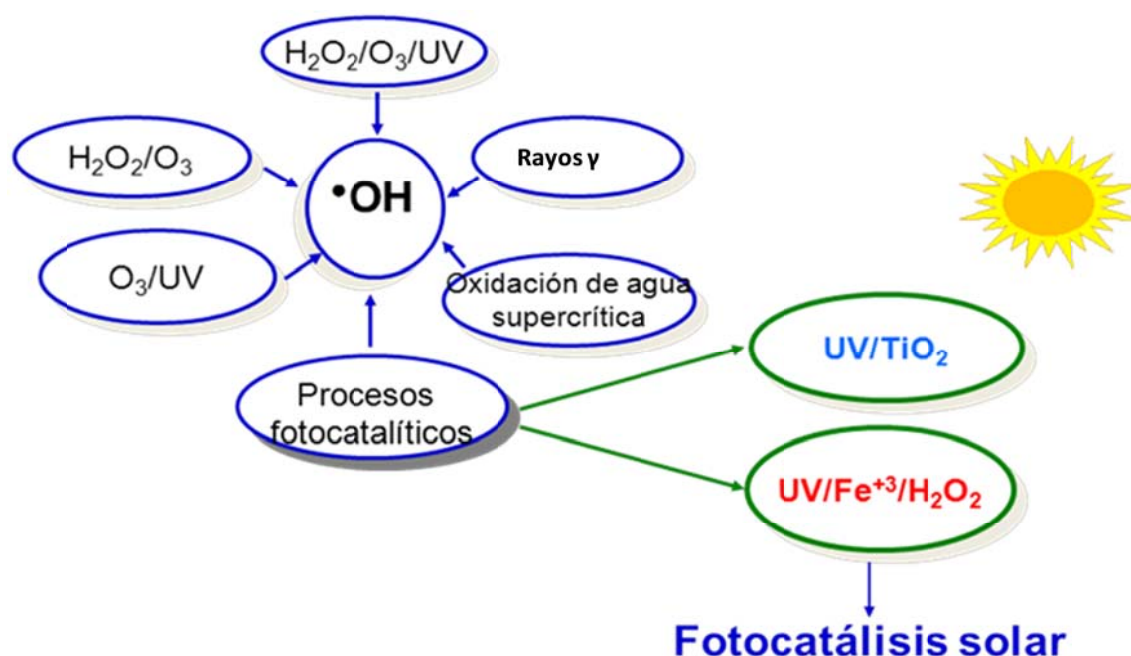
$$E_\lambda = \frac{hc}{\lambda}$$

Ecuación 1.1

donde  $E_\lambda$  es la energía de un fotón asociada a la longitud de onda ( $\lambda$ ) 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 analizar la efectividad de un determinado método fotoquímico [Lemaire y col., 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.

De entre todos los PAO, aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés, puesto que se elimina la desventaja que tienen estos procesos respecto del consumo de energía correspondiente a la generación de radiación UV mediante lámparas. Estos procesos son la fotocatalisis heterogénea con un semiconductor y la fotocatalisis homogénea con foto-Fenton, procesos que aprovechan la radiación solar a longitudes de onda mayores de 300 nm (véase **Figura 1.9**).



**Figura 1.9** Esquema de los diferentes procesos de oxidación avanzada.

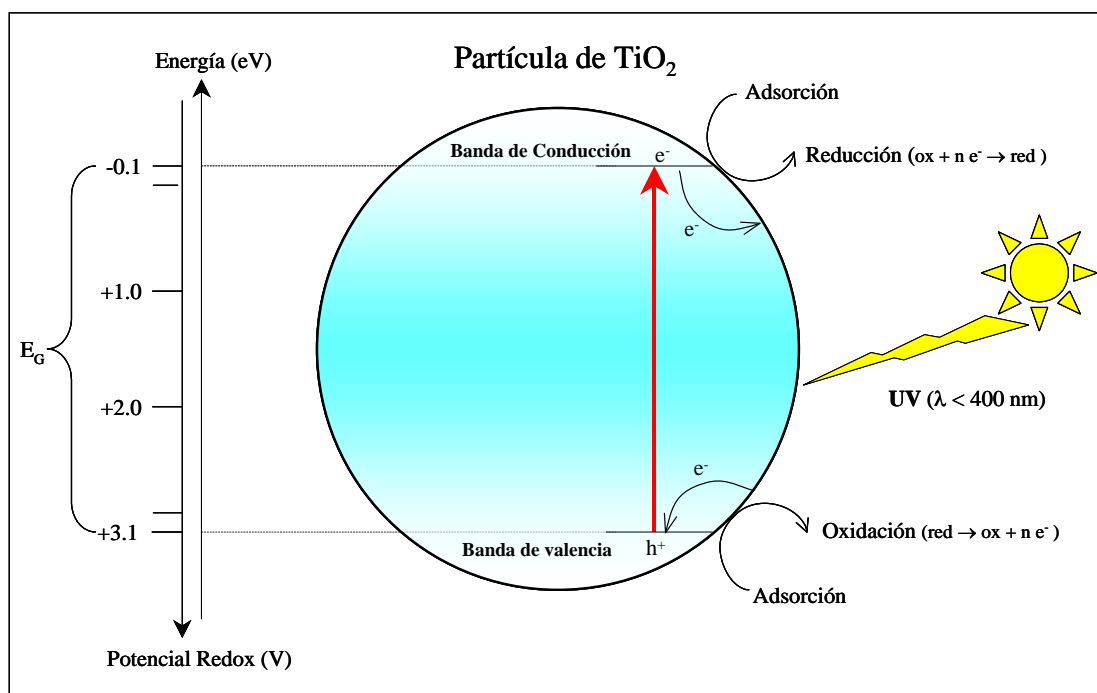
---

El tratamiento de aguas contaminadas mediante fotocátalisis solar es en la actualidad una de las aplicaciones más exitosas de la fotoquímica solar [Bahnemann y col., 1993; Blanco y Malato, 2003; Malato y col., 1999a y 2002; Malato y col., 2009, Marques y col., 1996; Minero, 1997; Zhang y col., 2001].

### 1.3.1 *Fotocatálisis heterogénea*

El término “fotocatálisis” fue introducido alrededor de los años 30 y desde ese momento, ha sido utilizado frecuentemente en la literatura científica para designar reacciones catalíticas que ocurren exclusivamente bajo la acción de la luz. En el año 2002, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, en su acrónimo en inglés) propuso la actual definición de fotocátalisis, cuya acepción más simplista denota la aceleración de una foto-reacción por la acción de un catalizador. En ese contexto, terminológicamente se define la fotocátalisis heterogénea como la fotocátalisis que ocurre en el límite entre dos fases (sólido-líquido; sólido-gas; líquido-gas) [Parmon y col., 2002].

Cuando un semiconductor (SC) tal como óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ), o sulfuros ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) son irradiados por una fuente de excitación (natural o artificial) con fotones con una energía igual o superior al ancho de banda del catalizador (**Figura 1.10**), la absorción de estos fotones provoca el paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, para acabar generando, en presencia de agua, radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción que permite una transferencia de electrones hacia las moléculas del aceptor ( $\text{Ox1}$ ), mientras que los fotohuecos positivos son transferidos a las moléculas donantes ( $\text{Red2}$ ) como se muestra en las **reacciones 1.5, 1.6 y 1.7**.



**Figura 1.10** Representación esquemática del proceso de fotocatalisis heterogénea en una partícula de  $\text{TiO}_2$  (adaptada de Herrmann, 1999).

Cada ion formado reacciona posteriormente para formar los intermedios y los productos finales. La excitación fotónica del catalizador es el paso inicial de la activación del sistema catalítico. Por lo tanto, se considera el fotón como un reactivo y el flujo de fotones como una fase fluida especial, la “fase electromagnética”. La fotoeficiencia suele ser disminuida por la recombinación del par electrón-hueco, la cual supone la disipación de parte de la energía fotoeléctrica en forma de calor [Herrmann, 1999].



Los óxidos y sulfuros de metales de transición representan una clase de materiales semiconductores extensa con aplicaciones fotocatalíticas. En la **Tabla 1.6** se muestra una relación de algunos de los semiconductores con posible aplicación en el campo de la fotocatalisis. La columna final indica la longitud de onda máxima de la radiación

requerida para activar el semiconductor. La longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación capaz de producir el salto de banda (formación del par  $e^-/h^+$ ) puede calcularse mediante la aplicación de la ecuación de Planck (**ecuación 1.1**).

Multitud de semiconductores se han probado en la degradación de contaminantes. Sin embargo, el fotocatalizador con el que se han obtenido mejores resultados es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) [Herrmann, 2005]. Sólo el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) es tan activo como el  $\text{TiO}_2$ , pero la gran estabilidad del  $\text{TiO}_2$  frente a la acción química y a la fotocorrosión, así como su bajo coste e inocuidad, han sido determinantes en la elección de este óxido como el fotocatalizador de referencia en las aplicaciones fotocatalíticas.

**Tabla 1.6** Energía de salto de banda de algunos semiconductores.

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
$\text{SnO}_2$	3,9	318
$\text{SrTiO}_3$	3,4	365
$\text{ZnS}$	3,7	336
$\text{BaTiO}_3$	3,3	375
$\text{TiO}_2$	3,2	387
$\text{ZnO}$	3,2	390
$\text{WO}_3$	2,8	443
$\text{CdS}$	2,5	497
$\text{GaP}$	2,3	540
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,2	565
$\text{CdO}$	2,1	590
$\text{CdSe}$	1,7	730
$\text{GaAs}$	1,4	887

Otras sustancias semiconductoras (como  $\text{CdS}$  o  $\text{GaP}$ ) absorben grandes fracciones del espectro solar (véase **Tabla 1.6**), pero desafortunadamente, se degradan durante el proceso fotocatalítico. Finalmente, otras sustancias semiconductoras deben ser descartadas por su elevado coste. Al igual que la catálisis heterogénea clásica, el proceso fotocatalítico puede dividirse en 5 etapas independientes [Herrmann, 2010]:

1. Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
4. Desorción de los productos.
5. Transferencia de los productos a la fase fluida.

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (etapa 3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación. La etapa 3 contiene todos los procesos fotoelectrónicos y se puede dividir en las siguientes subetapas:

- 3.1. La absorción de los fotones por el sólido y no por los reactivos. No hay reacción fotoquímica en la fase adsorbida.
- 3.2. La creación del par  $e^-/h^+$  el cual se disocia en el fotoelectrón.
- 3.3. La reacción de transferencia de electrones.

### **1.3.2 Ventajas tecnológicas de la fotocatalisis heterogénea**

Las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Condiciones de operación suaves generalmente a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que simplifica y reduce los costes energéticos, frente a otros procesos como la catálisis térmica, o los procesos de oxidación a altas temperaturas (p.e. incineración).
2. Alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar multitud de compuestos, incluidos aquellos que no se adsorben en adsorbentes con elevada área superficial como el carbón activo, que estando en fase acuosa son poco volátiles y no se pueden arrastrar mediante *stripping* y aquellos que no son biodegradables y, por lo tanto, no se pueden tratar por métodos biológicos.
3. El contaminante no cambia de fase, como en los procesos de adsorción.
4. Es posible llevar a cabo simultáneamente procesos de desinfección.

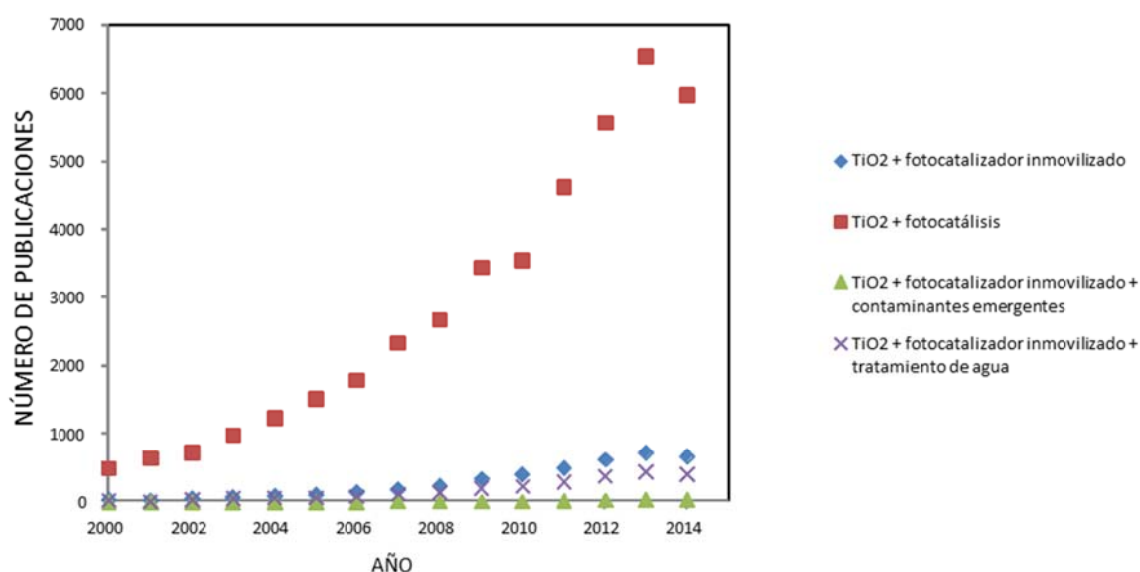
- 
5. La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar o lámparas de baja potencia, minimizando el consumo energético.
  6. Es una técnica de fácil adaptación a condiciones de operación variables.
  7. Los únicos reactivos o compuestos químicos que se requieren son  $\text{TiO}_2$  y  $\text{O}_2$  presente en el aire.
  8. El  $\text{TiO}_2$  tiene gran estabilidad química, es barato y abundante.
  9. Se puede combinar con otros tratamientos.

Sin embargo, esta tecnología como la mayor parte de los procesos, presenta algunos inconvenientes que hay que tener en cuenta. Por una parte la cinética suele ser relativamente lenta y el rendimiento fotónico obtenido es generalmente bajo; el proceso de mineralización no suele ser completo obteniéndose productos de la oxidación parcial, no deseados; dependiendo de la naturaleza del contaminante/contaminantes y el tiempo de duración del tratamiento se pueden observar fenómenos de desactivación; en el caso de utilizar sistemas inmovilizados, por las ventajas tecnológicas que conllevan, existen dificultades asociadas con el método de preparación, estabilidad y dificultades asociadas al diseño de reactores que permitan una iluminación eficiente de todo el lecho fotocatalítico; finalmente en el caso de aplicaciones con radiación solar, otro parámetro a tener en cuenta son las variaciones temporales de radiación.

#### **1.4 El óxido de titanio como fotocatalizador**

Como se ha explicado anteriormente, el  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador por excelencia, ya que se trata de un material inerte (tanto desde el punto de vista químico como biológico), estable bajo irradiación UV, baja toxicidad, relativamente barato, fácil de producir y con una alta eficacia en un gran número de procesos fotocatalíticos [Fujishima y col., 2000]. El  $\text{TiO}_2$  es un sólido blanco, insoluble y con tamaño de partícula entre 30-300 nm en las preparaciones sintetizadas por la industria. Así, se ha utilizado en numerosas aplicaciones, en la industria de la pintura, como recubrimientos ópticos, en la industria del papel, la cosmética, en la fabricación de productos textiles y

alimentarios. En el campo de la fotocatalisis su carácter de semiconductor hace posible su aplicación para el tratamiento fotocatalítico de contaminantes tanto en aire como en agua. Más del 90% de los procesos descritos en la literatura están basados en este óxido [Linsebigler y col., 1995]. Durante la última década, el número de artículos científicos y patentes publicadas sobre tratamiento de sustancias tóxicas y peligrosas en agua y aire mediante fotocatalisis utilizando óxido de titanio como semiconductor, son muy numerosos. El número de compuestos cuya degradación se ha estudiado mediante esta tecnología también se puede contar por centenares. Además, resulta notable que el número de publicaciones realizadas sobre este tema se haya ido incrementando de forma continua durante los últimos años (véase **Figura 1.11**). Sin embargo, la mayoría de las experiencias realizadas hasta la fecha, lo han sido en el ámbito de laboratorio y utilizando lámparas como fuente de generación de fotones.



**Figura 1.11** Publicaciones relacionadas con el proceso de fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> entre 2000 y junio de 2014 (Fuente: www.scopus.com; palabras clave utilizadas en la búsqueda: (“TiO<sub>2</sub> photocatalysis, immobilized photocatalyst, emerging contaminants, water treatment”).

El catalizador comercial más utilizado para este proceso es el denominado Evonik-Degussa Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P25, constituido por un 80% de anatasa y un 20% de rutilo aproximadamente, y con un área superficial de 45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Este tipo de TiO<sub>2</sub>, entre los comercialmente disponibles, se ha mostrado como uno de los más activos y es

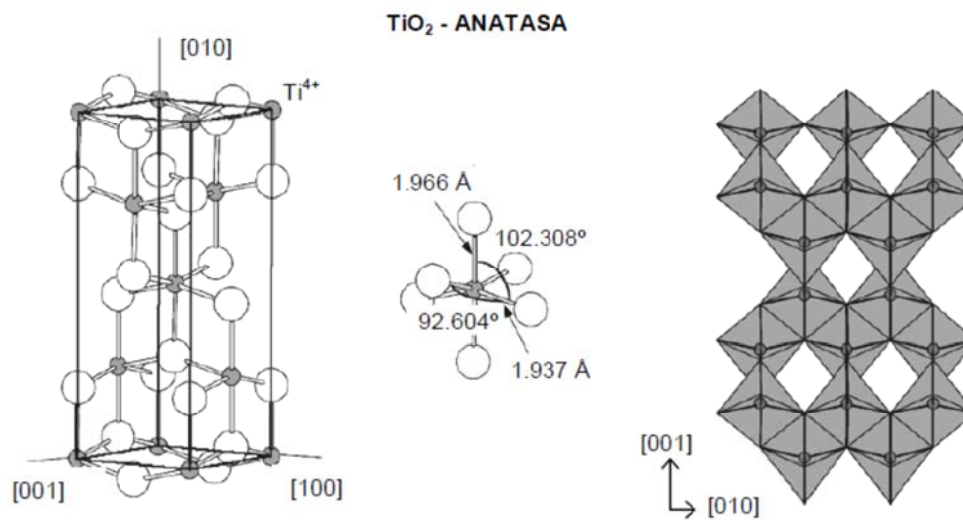


---

reconocido como un estándar por la comunidad científica internacional [Guillard y col., 1999; Herrmann, 1999; Malato y col., 2002; Serpone y col., 1996]. El TiO<sub>2</sub>-P25 se prepara por hidrólisis a alta temperatura de TiCl<sub>4</sub> y el proceso de producción se controla cuidadosamente para suministrar un material perfectamente homogéneo de partida en partida, lo que ocasiona un excelente rendimiento como fotocatalizador. Se considera que su alta fotoactividad está relacionada con una mejora en el proceso de separación de carga que se consigue al poner en contacto cristales de anatasa y rutilo. El TiO<sub>2</sub> tiene una energía de salto de banda (*band gap*) de 3.0-3.2 eV, dependiendo de si su estructura cristalina es rutilo o anatasa [Blesa y Sánchez, 2001; Linsebigler y col., 1995; Mills y col., 1997] lo que permite la absorción de una pequeña fracción del espectro solar, aproximadamente del 5% (2-8 %), correspondiente a la radiación UV. Ésta es una de sus principales desventajas, que trata de solventarse en la actualidad mediante la síntesis de fotocatalizadores activos en la región visible del espectro, por ejemplo, mediante el dopado aniónico o catiónico. La modificación de las condiciones de preparación del catalizador, permite modular las propiedades fisicoquímicas del semiconductor. Como consecuencia, en la actualidad, existe un gran interés en la comunidad científica en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis que permitan la preparación y diseño de materiales con un control preciso de sus características fisicoquímicas para adaptarlas a cada aplicación en particular, sin olvidar la viabilidad desde el punto de vista económico [Hernández-Alonso y col. 2009].

#### 1.4.1 ***Estructura cristalina***

Todas las fases del TiO<sub>2</sub> están constituidas por octaedros TiO<sub>6</sub> ligeramente elongados que se unen compartiendo vértices o aristas. Las fases anatasa y rutilo, que son los polimorfos más frecuentemente utilizados, pertenecen al sistema tetragonal; en el caso del rutilo cada octaedro está rodeado de otros diez, ocho de los cuales comparten vértices y con los otros, aristas a lo largo del eje c de la estructura. En la estructura TiO<sub>2</sub>-anatasa, cada unidad TiO<sub>6</sub> se une a otras ocho, cuatro conectadas por los vértices y cuatro por las aristas (**Figura 1.12**) [Zhu y col., 2005].



**Figura 1.12** Estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa.

Se considera que el TiO<sub>2</sub> - rutilo es la fase termodinámicamente estable del TiO<sub>2</sub> en un amplio rango de temperaturas, aunque la diferencia en la entalpía de formación con respecto a las estructuras anatasa o brookita es pequeña [Zhang y col., 2000], por lo que pequeñas variaciones en el método de síntesis (como reactivos empleados, acidez del medio, entre otras) pueden alterar significativamente la proporción en la que aparecen los distintos polimorfos del TiO<sub>2</sub>. De hecho, es normal obtener únicamente las dos fases metaestables, anatasa y brookita, en muestras preparadas mediante tratamientos térmicos a temperaturas moderadas.

Desde el punto de vista de la fotocatalisis, parece existir un consenso en el que la fase metaestable TiO<sub>2</sub>-anatasa ha demostrado ser la forma más fotoactiva de las tres [Blesa y Sánchez, 2001; Linsebigler y col., 1995; Mills y col., 1997; Mills y col., 2002] a bajas temperaturas (<700°C) mientras que el rutilo presenta una menor eficiencia [Anderson y col., 2002; Bermudez y col., 2002; Linsebigler y col., 1995; Stoney y Donaldson, 2006; Zhang y col., 2000; Zhu y col., 2005] siendo más estable a altas temperaturas. Por otro lado, la brookita sólo es estable a temperaturas bajas.

El grado de cristalinidad del TiO<sub>2</sub> es un factor importante en la determinación de la fotoactividad del material, puesto que los defectos de la red cristalina pueden actuar como centros de recombinación de los pares hueco-electrón. Este parámetro viene definido como el grado de perfección del ordenamiento de la estructura.

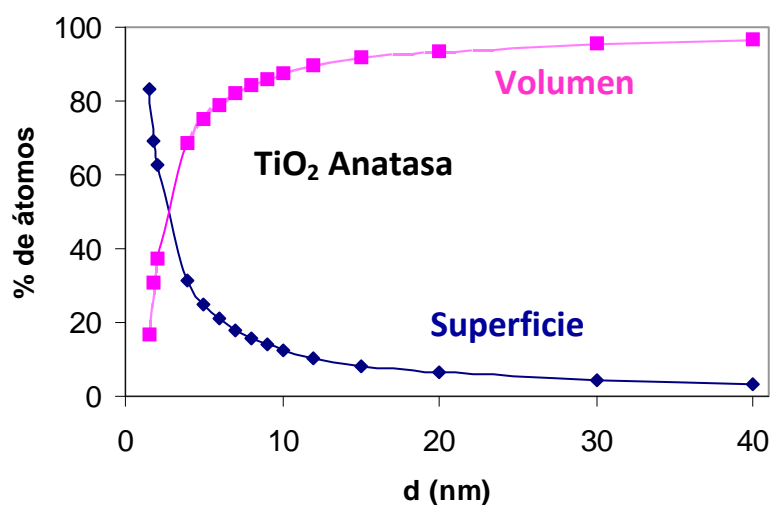
---

### 1.4.2 *Nanopartículas de óxido de titanio*

Los cambios estructurales y texturales del óxido de titanio generalmente producen cambios en la actividad fotocatalítica y por tanto es importante determinar la influencia del tamaño de partícula en las propiedades físico-químicas [Coronado J.M., 2007]. Una de las formas más habituales de modificar la morfología de las partículas es durante el proceso de síntesis.

El interés por la utilización de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ha ido en aumento en los últimos años, debido a que los materiales con tamaño de partículas nanométricas presentan propiedades electrónicas y estructurales diferentes a sólidos con idéntica composición pero con dimensiones en el rango de los micrómetros [Fernández-García y col., 2004]. Se denominan partículas primarias a las nanopartículas aisladas, que corresponden al tamaño del dominio cristalino, mientras que las partículas secundarias son los aglomerados de estos pequeños cristales, cuyo tamaño afecta a propiedades como difusión de luz y transporte de materia.

La utilización de nanopartículas ofrece importantes ventajas. De hecho la mayor parte de óxidos de titanio comerciales que se pueden encontrar en el mercado, tal como el  $\text{TiO}_2$ -P25, están constituido por cristales de tamaño nanométrico. Una de las principales ventajas está relacionada con la geometría, ya que al disminuir el tamaño de cristal aumenta la proporción de átomos presentes en posiciones superficiales. Así, en el caso de la anatasa el porcentaje de átomos superficiales crece de forma casi exponencial para tamaños de cristal menores de 10 nm [Chen y col., 1997], como se aprecia en la **Figura 1.13**. Como consecuencia, la superficie específica aumenta produciéndose un efecto positivo en la actividad fotocatalítica.



**Figura 1.13** Variación del porcentaje de átomos superficiales en función del diámetro de cristal para el  $\text{TiO}_2$  anatasa [Coronado, 2007].

Otra de las propiedades relacionadas con la presencia de nanopartículas de tamaño por debajo de los 10 nm, es el llamado efecto de tamaño cuántico (Quantum Size Effect) [Linsebliler y col., 1995]. Este efecto está relacionado con la transformación de las bandas en niveles energéticos discretos, traduciéndose en un aumento de la anchura de banda del semiconductor, aumentando el potencial redox de las especies fotogeneradas. Como desventaja esta disminución del tamaño de partícula lleva asociado una pérdida de cristalinidad y un aumento de los procesos de recombinación superficiales, por lo que se ha establecido como tamaño óptimo entre los 4-6 nm. Una de las formas más habituales de preparar nanopartículas, de forma controlada, es mediante la tecnología sol-gel, de la que se hablará en el siguiente apartado.

### 1.4.3 *Materiales utilizados como sustratos*

La selección de un soporte debe cumplir una serie de requisitos dependiendo de la aplicación. En general, debe cumplir una serie de propiedades que se enumeran a continuación, aunque es difícil que un mismo soporte combine todas ellas [Coronado y col., 2013]:

- Debe ser transparente, idealmente, a la radiación.

- Debe favorecer una fuerte interacción físico-química con el TiO<sub>2</sub> sin afectar negativamente a las propiedades químicas del fotocatalizador.
- Poseer una elevada área superficial y una elevada capacidad de adsorción del contaminante a tratar.
- Estar estructurado de forma que sea sencillo su manejo y separación del medio.
- Poseer una geometría adecuada de forma que la configuración del reactor sea tal que se faciliten los procesos de transferencia de materia.
- Debe ser químicamente inerte.

La naturaleza y geometría de los materiales empleados como sustratos o soportes son muy variadas y su selección está condicionada fundamentalmente por los requerimientos del proceso, el precio y durabilidad del material. Las técnicas de deposición del fotocatalizador son muy variadas (sol-gel, electrospray, métodos de deposición química en fase vapor, etc.) y tanto el precio, la posibilidad de preparar grandes cantidades, así como la complejidad y disponibilidad de la técnica, son factores a tener en cuenta. Del mismo modo, la selección del soporte no es una tarea trivial, puesto que no existe un óptimo que cumpla todas las características deseables. En la **Tabla 1.7**, se han resumido algunos de los sustratos y técnicas de inmovilización más utilizadas en la bibliografía.

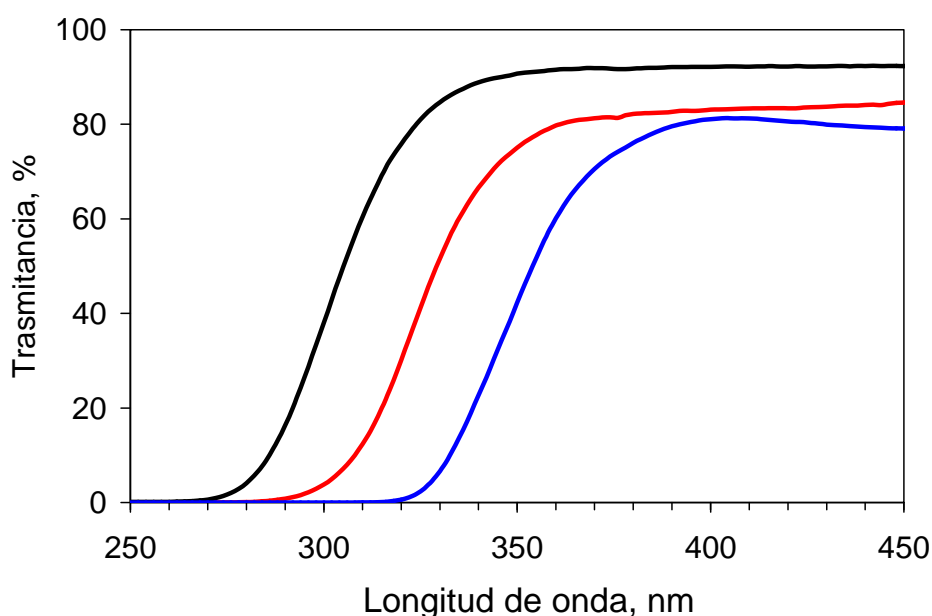
**Tabla 1.7** Técnicas de inmovilización más utilizadas.

Año	Sustrato	Método de inmovilización	Referencia
1994	Pared interna del vaso del reactor	Tratamiento térmico modificado	Brezova y col.
1995	Películas de polietileno	Tratamiento térmico	Tennakone y col.
1997	Sílice y aluminio	Sol-Gel	Anderson y col.
1998	Acero inoxidable y vidrio recubierto con óxido de estaño	Anodizado electroquímico y recubrimiento en spray	Byrne y col.
2000	Esferas de poliestireno	Tratamiento térmico	Fabiyi y col.
	Hoja porosa de níquel	Tratamiento térmico	Leng y col.

	Sílice gel	Deposición química de vapor	Ding y col.
	Arena de cuarzo	Deposición física seco/húmedo	Pozzo y col.
	Silicato magnesio / TiO <sub>2</sub>	Extrusión	Suárez y col.
2001	Carbón activado, alúmina y sílice gel	Deposición química de vapor Sol-Gel	Ding y col. Dijkstra y col.
2003	Tubo de cristal	Sol-Gel	Ryu y col.
2004	Sílica gel	Sol-gel	Chen y col.
	Pequeños cilindros de cristal pirex	Sol-gel	Gelover y col.
	Acero inoxidable y esferas de vidrio	Sol-gel	Balasubramanian y col.
2005	Platos de cristal	Sol-gel	Zainal y col.
	a. Comercial SiO <sub>2</sub> amorfo	Sol-gel	López-Muñoz y col.
	b. Soporte autopreparado de sílica		
2006	Acero inoxidable	Sol-gel	Chen y col.
	Superficie interna de la pared del reactor (vidrio Pyrex)	Recubrimiento a través de un polímero	Mahmoodia y col.
	Vidrio	Deposición química de vapor	Kim y col.
	Vidrio		Nolan y col.
2007	Carbón activado	Deposición química de vapor	El-Sheikh y col.
	Celulosa	Oxidación hidrotérmica	Jin y col.
	Placa petri	Sol-gel	Ao y col.
	a. Tela no tejida de fibra de vidrio	a. Compresión	Alinsafi y col.
	b. Portaobjetos	b. Sol-gel.	
2008	Piedra pómez	Lechada de TiO <sub>2</sub> Tratamiento térmico	Subrahmanyam y col.
	Botella PET	Electroforesis	Fostier y col.
	Estaño e indio dopado con óxido de vidrio recubierto, metal de titanio y aleación de titanio	Secado con aire caliente de	Dunlop y col.

	Tubos de PVC	horno durante 6 h	Damodar y col.
	Zeolitas	Método sol-gel y deposición fotoreductiva	Huang y col.
2009	Hojas de vidrio	Sol-Gel e hidrotérmico	Yang y col.
	Esferas de vidrio	Sol-Gel modificado	Miranda y col.

El soporte más empleado es el vidrio, generalmente de tipo borosilicato, porque puede soportar altas temperaturas de calcinación, presenta una buena afinidad con el  $\text{TiO}_2$  que facilita su fijación y, al mismo tiempo, aporta una elevada transparencia en la zona del UV-A, como se observa en la **Figura 1.14**. Esta última propiedad es crucial, puesto que si el  $\text{TiO}_2$  se deposita en forma de lámina delgada, se evita el sombreado de elementos activos siendo posible apilar los diferentes componentes para conseguir una utilización óptima de la radiación.



**Figura 1.14** Espectro de transmitancia UV-visible de un vidrio borosilicato (línea negra) y recubierto de una capa (línea roja) y cinco capas (línea azul) de  $\text{TiO}_2$ .

Un gran número de materiales de vidrio son generalmente utilizados en la fotodegradación de contaminantes en agua, tales como portas de vidrio [Zainal y col., 2005], esferas de vidrio [Bideau y col., 1995, Serpone y col., 1986, Miranda y col.,

2009], las propias paredes del reactor [Mahmoodia y col., 2006], tubos de vidrio [Ryu y col., 2003] y anillos Raschig [Mansilla y col., 2006]. El empleo de anillos Raschig recubiertos de  $\text{TiO}_2$  es una opción para procesos en continuo, puesto que conjuga el aprovechamiento de los fotones disponibles, y una pérdida de carga baja [Coronado y col., 2003]. Generalmente, la adecuación efectiva de la forma o naturaleza del vidrio como soporte fotocatalítico está determinado por el tipo de fotorreactor utilizado en el proceso [Malato, 2011].

El carbón activado es extremadamente poroso y tiene un área superficial elevada, propiedades que han atraído la atención de gran cantidad de investigaciones debido a su potencial como soporte en procesos fotoquímicos. Como soporte catalítico, el carbón activado, puede aumentar la velocidad de degradación al permitir una mayor concentración del contaminante en la vecindad del centro activo, debido a su capacidad de adsorción [Puma y col., 2008; Zhang y Lei, 2008].

Materiales de sílice tal como la sílica gel, las zeolitas y los materiales mesoporosos, han sido comúnmente utilizados como soportes fotocatalíticos, para facilitar el proceso de separación del fotocatalizador en sistemas acuosos [Anderson y Bard, 1997; Gude y col., 2008; López-Muñoz y col., 2005]. Por otro lado, los sistemas híbridos basados en silicato de magnesio y óxido de titanio, han mostrado excelentes propiedades en la eliminación de contaminantes en aire tanto con radiación artificial como solar [Suárez y col. 2008; Suárez y col., 2011]

También se dispone de una gran variedad de materiales poliméricos que han sido estudiados como soportes, como por ejemplo, el polietileno, el poliestireno, el polivinilcloro y el policarbonato [Damodar y Swaminathan, 2008; Fabiyi y Skelton., 2000; Fostier y col., 2008; Portela y col., 2007; Sánchez y col., 2006; Tennakone y col., 1995]. Entre las ventajas que presentan estos materiales cabe destacar la buena transmitancia en la región UV-Vis, su bajo precio, fácil manejo y ligereza. Los materiales poliméricos son químicamente inertes, estables mecánicamente, baratos y fácilmente disponibles [Fabiyyi y Skelton, 2000].

Otros soportes que se han estudiado en la degradación de contaminantes en agua son: la piedra pómez [Subrahmanyam y col., 2008], el acero inoxidable [Chen y Dionysiou, 2006; Gao y col., 1992], la alúmina [Kato, 1993], y la sílica [Pozzo y col., 2000].

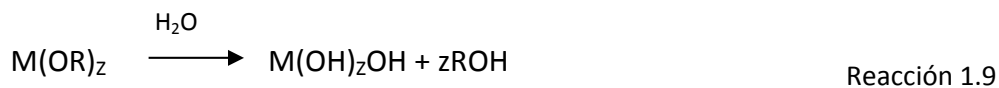
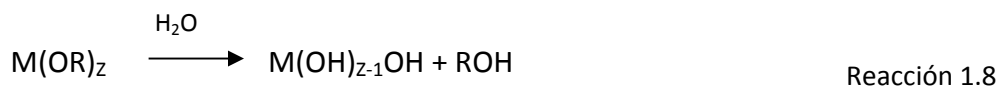


---

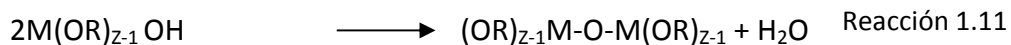
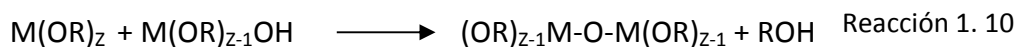
## 1.5 Fundamentos sol-gel

La tecnología sol-gel permite obtener una suspensión de nanopartículas de un óxido metálico a partir de reacciones de hidrólisis / condensación de precursores como sales inorgánicas, alcóxidos  $-M(OR)_x-$  u organometálicos. Por medio de diferentes procedimientos se pueden obtener polvos, fibras, recubrimientos, monolitos, o materiales con poros ordenados, dependiendo del interés en función de la aplicación final [Portela R., 2008]. Para la obtención de  $TiO_2$  se utilizan como precursores principalmente alcóxidos ( $Ti(OR)_4$ ) [Chao y col., 1999; Coronado y col., 2003] o  $TiCl_4$  [Reichmann y Bell, 1987; Zhang y col., 2001]. El proceso consta de varias etapas:

1. *Hidrólisis parcial (reacción 1.8)* o completa (*reacción 1.9*) del precursor, que da lugar a la formación de grupos OH terminales. En general, la hidrólisis partiendo de  $TiCl_4$  como precursor es más difícil de controlar que la hidrólisis a partir de alcóxidos
2. como el isopropóxido de titanio [Bideau y col., 1995].



3. *Condensación* por formación de uniones M-O-M según las reacciones descritas a continuación (**ec. 1.10 y 1.11**):



4. *Condensación cruzada*, con formación de polímeros o partículas submicrométricas.

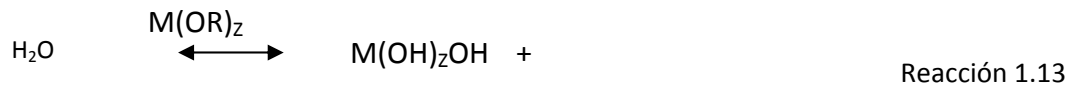
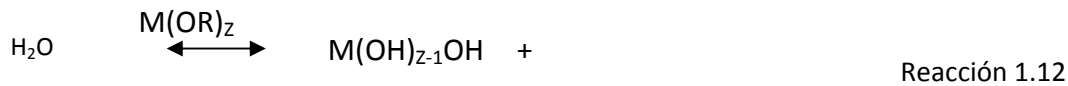
5. *Gelificación* o formación de una estructura tridimensional interconectada. La estructura (sistema coloidal estable) permanece completamente impregnada por el líquido dispersante del sol y la viscosidad tiende a infinito. El gel puede ser particulado

o polimérico. Con el tiempo, el gel particulado puede coalescer y el polimérico contraerse por condensación, mediante lo que se denomina sinterización.

#### 6. Deshidratación y densificación por calentamiento.

El tamaño de partícula y las características de las películas dependen de las condiciones de síntesis del sol, principalmente de la estructura y reactividad del precursor [Brinker y col., 1991], el pH [Sugimoto y col., 2002] y la velocidad relativa de las reacciones de hidrólisis y condensación. Con alcóxidos de titanio, circonio o aluminio las reacciones de hidrólisis son muy rápidas; los alcóxidos de silicio, más electronegativos, son los únicos que no forman precipitados en contacto con el agua. La síntesis se puede llevar a cabo de dos formas: en medio alcohólico, mediante hidrólisis controlada, obteniéndose películas microporosas [Xu y Anderson, 1994], y en medio acuoso [Xu y Anderson, 1991; Bischoff y Anderson, 1995], donde la hidrólisis es menos controlada y se producen soles particulados que dan lugar a películas mesoporosas, con mayor superficie específica y mayor rugosidad, de gran interés en fotocatalisis.

Las partículas coloidales que se forman en el proceso sol-gel tienen una alta relación superficie/volumen y una elevada energía superficial, por lo que tienden a aglomerarse y sintetizar; el proceso por el que el precipitado se transforma en un sistema coloidal estable o sol se denomina peptización. Si el sol se prepara en medio acuoso, la peptización es necesaria; se puede realizar mediante agitación en medio básico [Chemseddine y Moritz, 1999] o, más comúnmente, medio ácido [Bischoff y Anderson, 1995]. A pH menor que el punto de carga cero (valor de pH para el cual las partículas de un óxido no se encuentran cargadas, para el  $\text{TiO}_2$  el  $\text{pH} = 6.8$ ) [Anderson y col., 1988] las partículas se protonan y se cargan positivamente (**reacción 1.12**), mientras que a pH mayor se desprotonan y se cargan con signo negativo (**reacción 1.13**), rodeándose en ambos casos de una capa de contraiones. De este modo, se reducen las fuerzas de atracción, se favorece la ruptura de enlaces oxo y se disminuye la policondensación.

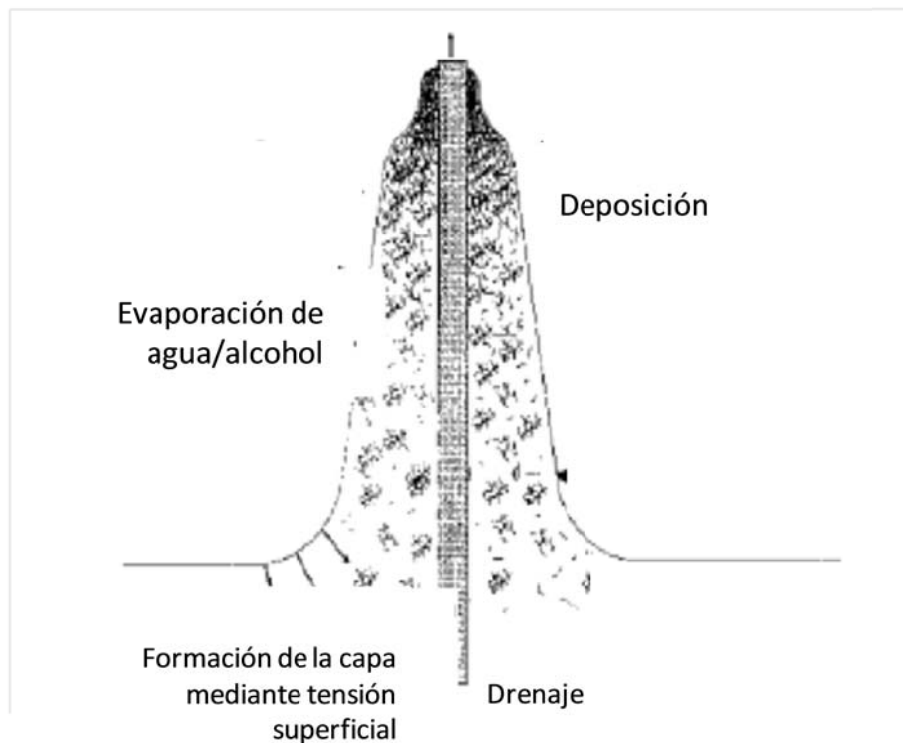


### 1.5.1 *Impregnación por inmersión*

El proceso más comúnmente empleado para depositar películas delgadas sobre sólidos no porosos es el método denominado “*dip-coating*”. El substrato se sumerge en un sol estable y se retira a velocidad controlada, formándose una capa de líquido asociada a la superficie que se separa en dos corrientes: una que sigue al substrato y otra que vuelve al baño (**Figura 1.15**); a partir de este momento, es donde empiezan las etapas de gelificación y densificación. El espesor de la capa depende, principalmente de la viscosidad, la gravedad, la tensión superficial y la velocidad de extracción, de acuerdo a la **ecuación 1.2** [Brinker y col., 1991]. Como se desprende de esta ecuación, el espesor de la capa depende directamente de la velocidad del proceso, conforme aumenta la velocidad, el espesor es mayor, obteniendo capas más gruesas. La uniformidad de la película se incrementa si se emplean soles diluidos poco densos.

$$h = 0.94 \frac{(\eta \cdot v)^{1/2}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

donde  $h$  es el espesor del recubrimiento,  $\eta$  la viscosidad,  $v$  es la velocidad,  $\gamma_{LV}$  la tensión superficial entre el líquido y el vapor (a 20°C  $\gamma_{LV\text{gua}} = 72.8 \text{ dyn cm}^{-1}$ ),  $\rho$  la densidad y  $g$  la gravedad.



**Figura 1.15** Etapas del proceso de dip-coating: inmersión, elevación, deposición, evaporación y drenaje. [Brinker y col., 1991].

Por lo tanto, cuanto mayor sea la velocidad de extracción y la viscosidad y densidad del sol, mayor es el espesor de la película, de acuerdo con la ecuación 1.2 [Strawbridge y col., 1986]. Mediante esta técnica se obtienen películas muy finas, de entre 50 nm y 200 nm [Sakka y col., 1984], pudiéndose aumentar mediante un proceso en multicapa, donde el ciclo de inmersión-secado se repite varias veces.

Además de las condiciones de síntesis del sol, de las condiciones de formación de la película –donde juega un importante papel la evaporación del solvente, que ocurre paralelamente al drenaje- y del tipo de tratamiento térmico posterior, también el tipo de sustrato influye en las propiedades de la película, tanto en el área superficial, como en la porosidad y en el tipo de fase cristalina desarrollada.

---

### 1.5.2 *Secado y tratamiento térmico*

Una vez retirado el material del baño, comienza el proceso de secado de la película generalmente a baja temperatura. Posteriormente, se realiza un tratamiento térmico para obtener una película con propiedades fotocatalíticas, cristalinidad y la adherencia deseada. Durante este proceso tiene lugar la sinterización de las partículas entre ellos y la mejora de la adherencia con el sustrato.

A medida que se incrementa la temperatura va teniendo lugar la pérdida de agua absorbida (25-120 °C), la pérdida de agua ligada proveniente de grupos OH y H<sub>2</sub>O de la red del gel (200-300 °C), la eliminación y/o combustión de productos orgánicos residuales (por ejemplo, el alcohol proveniente de la hidrólisis del alcóxido) y la eliminación de iones residuales (provenientes, por ejemplo, del ácido).

Cuando la película sintetizada disminuye su volumen, se produce una contracción del solidificado ya no puede fluir y surgen tensiones en el plano del soporte que pueden dar lugar a la formación de grietas y al desprendimiento de la película; este espesor crítico, por encima del cual comienza el agrietamiento de la película, suele hallarse en torno a 500-1,000 nm [Brinker y col., 1992]. Para disminuir el efecto del colapso de los poros del gel, existen técnicas tales como liofilización, secado supercrítico, secado lento y en atmósfera húmeda, uso de surfactantes, etc. [Scherer, 1990]. Cuanto mayor es la temperatura y la duración del tratamiento térmico menor es la porosidad y el área específica de la película, mientras que se incrementan la cristalinidad, el tamaño de partícula, la proporción de fase rutilo, la adherencia y la difusión de metales procedentes del soporte.

## 1.6 **Fotocatalizadores inmovilizados**

La utilización de catalizadores inmovilizados o soportados surge de la necesidad de trabajar en procesos en continuo, donde el empleo de partículas de TiO<sub>2</sub> suspendidas es tecnológicamente inviable, debido al elevado coste económico que requieren los procesos de filtración para su posterior eliminación o el excesivo tiempo que es necesario invertir en los procesos de decantación [Suárez, 2013]. En un sistema en

suspensión es complicado alcanzar una iluminación homogénea en todas las partículas del fotocatalizador. Por un lado, la penetración de la radiación en la suspensión es limitada, y por otro, las partículas cercanas a la fuente de radiación hacen sombras que no permiten la iluminación de aquellas partículas más alejadas.

Desde el comienzo de los estudios de fotocatálisis, surge la idea de un fotocatalizador inmovilizado en un sustrato inerte [Shan y col., 2010], produciendo excelentes resultados y numerosas publicaciones sobre la fijación de las partículas del fotocatalizador en diferentes soportes. Desde ese momento hasta la actualidad, son numerosos los trabajos científicos donde se utilizan una amplia variedad de materiales como sustratos, tales como vidrio, metales, polímeros orgánicos [Portela y col., 2007; Sánchez y col., 2006], y materiales de alta área superficial, tales como, carbón, silicatos [Hewer y col., 2009; Sánchez y col., 1999; Suárez y col., 2008], zeolitas, y materiales mesoporosos, entre otros [Bellobono y col., 1993; Brezova y col., 1994; Chun y col., 1993; Coronado y col., 2008; Dijkstra y col., 2001; Fabiyi y col., 1999; Huang y col., 2008; Iguchi y col., 2003; Jackson y col., 1991; Jean y col., 1986, Monneyron y col., 2003; Parra y col., 2004; Turkevych y col., 2008]. Sin embargo, los sistemas inmovilizados sufren de una limitación respecto a los sistemas en suspensión, ya que aumentan los problemas asociados a la transferencia de materia interna y limitaciones de difusión [Dijkstra y col., 2001; Parra y col., 2004]. Hoy día, las estrategias en este campo están enfocadas a mejorar el método de fijación del semiconductor al sustrato, aumentar el área específica iluminada del catalizador, incrementar la capacidad de adsorción y analizar la influencia de estos parámetros en la selectividad de la reacción fotocatalítica. Es preciso conseguir un buen grado de adherencia entre el soporte inerte y el material fotoactivo, siendo deseable una conformación del sustrato, que permita el paso del fluido, sin oponer demasiada resistencia a su paso, es decir baja pérdida de carga, al mismo tiempo que facilite el contacto de la fase activa con los reactivos.

---

## 1.7 Fotorreactores

Los diseños de fotorreactores solares para aplicaciones fotoquímicas se basaron fundamentalmente en captadores cilindro parabólicos (PTC, acrónimo en inglés), que era una de las tecnologías más desarrolladas a comienzos de la década de los años 90, para aplicaciones termosolares [Goswani, 1995; Minero y col., 1993]. Esta estructura tiene uno o dos motores controlados por un sistema de seguimiento solar en uno o dos ejes respectivamente, que se encarga de que el plano de apertura del captador sea siempre perpendicular a los rayos solares. En esta situación, toda la radiación solar disponible sobre dicho plano de apertura va a ser reflejada y concentrada sobre el tubo absorbedor que se encuentra situado en el foco geométrico de la parábola.

Sin embargo, los sistemas fotocatalíticos con seguimiento solar presentan desventajas como se observa en la **Tabla 1.8**, entre ellas, el elevado coste de inversión y mantenimiento, así como la imposibilidad de aprovechar la radiación difusa, teniendo en cuenta que la radiación difusa representa el 50% de la radiación UV total que llega a la superficie terrestre [Malato y col., 2002].

Estos inconvenientes dieron lugar al desarrollo de los sistemas sin concentración, cuya principal ventaja es su simplicidad y menor coste, así como la capacidad de aprovechar la radiación difusa (ver **Tabla 1.8**)

Obviamente, también presentan ciertas desventajas, pues se tienen que diseñar teniendo en cuenta que deben soportar la presión de operaciones necesarias para la circulación del fluido en el sistema, y puesto que se trata de un sistema abierto tanto los reactivos como el catalizador se pueden contaminar a lo largo del proceso de tratamiento.



**Figura 1.16** Colectores sin concentración utilizados para degradación de contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea (izquierda) y foto Fenton (derecha), desarrollados en la PSA.

Muy a menudo la inercia química de los materiales usados (resistencia a la corrosión y a la exposición a la radiación solar) para construir un captador sin concentración es difícil de garantizar. Para diseñar un captador solar para aplicaciones fotocatalíticas, un conjunto de condiciones debe ser considerado: (i) la radiación UV, (ii) temperaturas de trabajo, (iii) la eficiencia cuántica (correcto aprovechamiento de los fotones incidentes) y (iv) la necesidad de captar la radiación UV difusa. Finalmente, su construcción debe ser económica y eficiente, con una pérdida de carga baja. Por consiguiente, el uso de fotorreactores tubulares tiene siempre unas ventajas decisivas respecto a los diseños mostrados en la **Figura 1.16**. Las tuberías suelen estar disponibles en una gran variedad de materiales y de tamaños y son la mejor opción para un sistema que debe manejar agua en circulación. En este contexto, es de destacar una categoría de captadores de baja concentración denominados Captadores Parabólico-Compuestos (CPC). Los CPC son una interesante mezcla entre los PTC y los sistemas sin concentración, y suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas utilizando la luz solar. Antes de introducir los CPC, y debido a sus especiales características, resulta interesante exponer las principales ventajas e



inconvenientes de los PTC y los captadores sin concentración, lo que se realiza en la **Tabla 1.8.**

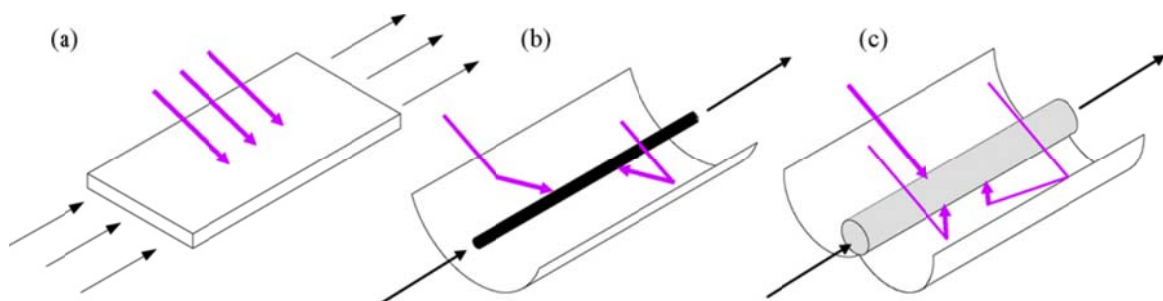
**Tabla 1.8** Comparación cualitativa entre reactores PTC y reactores sin concentración para aplicaciones fotocatalíticas, usando  $\text{TiO}_2$  y luz solar y ventajas de los reactores Cilindro Parabólicos compuestos (CPCs).

Reactores sin concentración		Reactores de concentración (PTC)	
Ventajas	Inconvenientes	Ventajas	Inconvenientes
- Aprovechan tanto radiación difusa como directa.	- Flujo laminar.	- Flujo turbulento.	- Solo radiación directa.
- Bajo coste.	- Vaporización de compuestos.	- No hay vaporización de compuestos.	- Alto coste.
- Sin calentamiento del agua.		- Área fotorreactor menor.	- Sobrecalentamiento del agua.
- Alta eficacia óptica y cuántica.		- Permite utilización catalizador soportado.	- Baja eficiencia óptica y cuántica.
Reactores Cilindro- Parabólicos (CPC)			
		- Aprovechan tanto radiación difusa como directa.	
		- Bajo Coste.	
		- Sin calentamiento del agua.	
		- Alta eficacia óptica y cuántica.	
		- No hay vaporización de compuestos.	
		- Flujo turbulento.	

Los reactores tipo CPC son captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor cilindrico (véase **Figura 1.17, Figura 1.18**). Estos dispositivos proporcionan una de las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración, pudiendo además ser diseñados con un factor de concentración igual a 1 ( $R_{\text{CCPC}}=1$ , **ecuación 1.3**), con lo que se consiguen simultáneamente las ventajas de los PTC y de los reactores sin concentración.

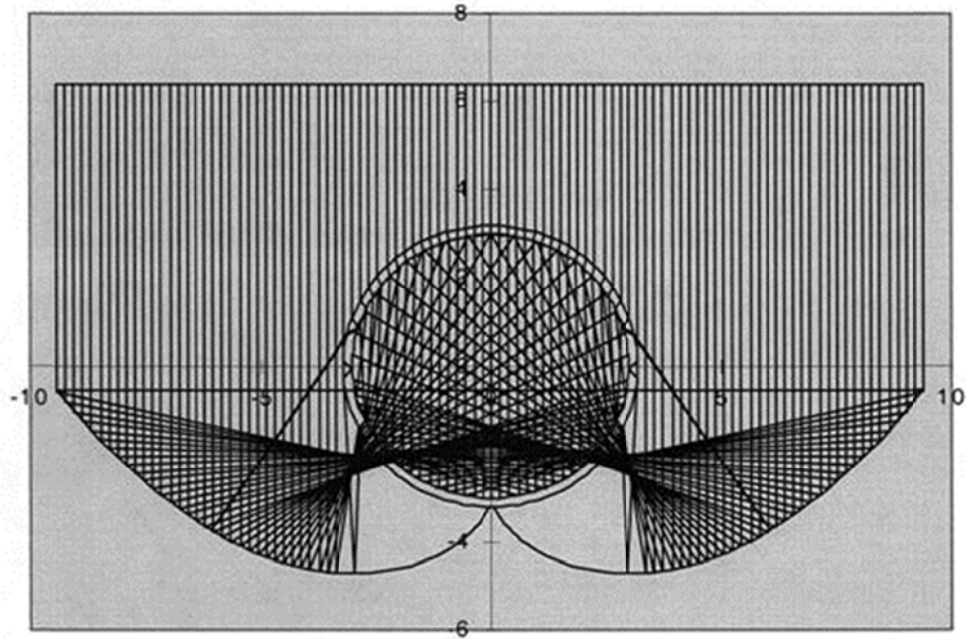
Gracias al diseño de su superficie reflectante, casi toda la radiación que llega al área de apertura del captador (no sólo la directa, sino también la difusa) puede ser recogida y

estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor. La radiación reflejada por el CPC es además distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y como resultado la mayoría de la circunferencia del tubo fotorreactor se encuentra iluminada. Además, como en un PTC, el agua es más fácilmente conducida y distribuida que en los diseños de los captadores sin concentración. A diferencia de las instalaciones de PTC, no se necesitan equipos de refrigeración (que aumentan el coste de la instalación) porque no existe un sobrecalentamiento del agua. En estos casos en los que no hay concentración solar, ningún punto del tubo recibe mucho más de un Sol de radiación UV, debido a la relación entre la superficie del tubo foto-reactor y del captador. Como resultado, la radiación UV incidente en el reactor es muy similar a la de los fotorreactores basados en captadores de placa plana. La eficiencia máxima de captación anual, para captadores estáticos sin seguimiento, se consigue con un ángulo de inclinación sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento. Todos estos factores contribuyen a un excelente comportamiento de los CPC en las aplicaciones fotocatalíticas solares.



**Figura 1.17** Conceptos de diseño para reactores fotocatalíticos solares utilizados en el tratamiento de aguas (a) sin concentración (sistema de un sol), (b) con concentración (cilíndrico-parabólico, PTC), y (c) captador parabólico-compuesto (CPC).

## CPC (C=1) para Detox



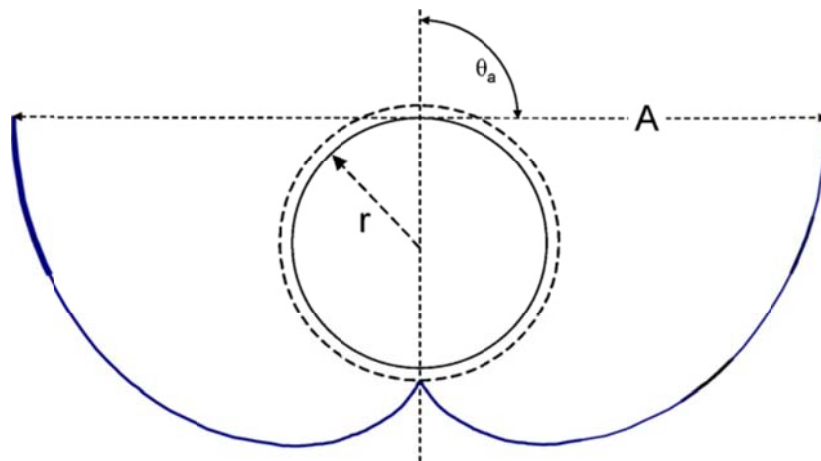
**Figura 1.18** Dibujo esquemático del recorrido de los fotones en un CPC estando el sol situado en el cenit.

El factor de concentración ( $R_{CCPC}$ ) de un captador CPC viene dado por:

$$R_{ccpc} = \frac{1}{\sin \theta} = \frac{A}{2\pi r} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

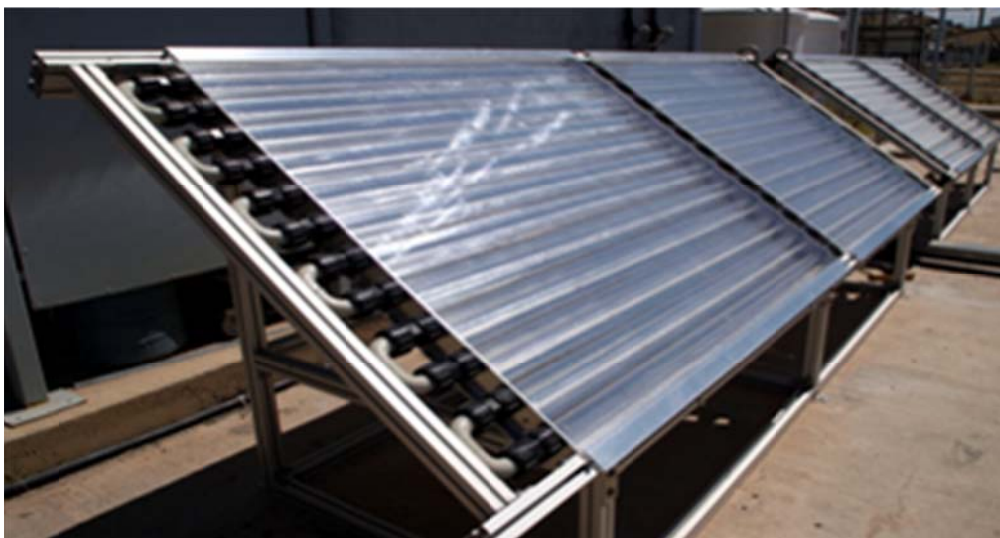
Los valores normales para  $\theta$ , en el caso de aplicaciones fotoquímicas, van a estar entre  $60^\circ$  y  $90^\circ$ . Este amplio ángulo de aceptación permite al receptor captar tanto la luz directa como gran parte de la difusa, con la ventaja de absorber errores tanto de la superficie reflectante como de alineamiento del tubo receptor, lo que implica un bajo coste del fotorreactor.

Si  $\theta=90^\circ$ , entonces  $R_{CCPC}$  tiene un valor de 1 (sistema sin concentración solar), toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC (directa + difusa) se puede recoger y reconducirla hasta el reactor (véase la **Figura 1.19**).



**Figura 1.19** Dibujo esquemático de un CPC con un semi-ángulo de la aceptación de  $90^\circ$ .

De esta forma se puede considerar que los CPC han resultado ser una de las mejores tecnologías disponibles en el mercado para la construcción de fotorreactores fotocatalíticos solares [Blanco y col., 2009]. Seguidamente se muestra un fotorreactor tipo CPC instalado en la PSA (**Figura 1.20**).



**Figura 1.20** CPC utilizado para aplicaciones solares de fotocatalisis, instalado en la PSA.

Los fotorreactores solares utilizados en este trabajo serán descritos con más detalle en el capítulo 2. Los materiales específicos necesarios para aplicaciones fotocatalíticas tienen mucho en común con los utilizados en aplicaciones solares térmicas. Como resultado, han seguido el diseño convencional de los reactores solares térmicos, como son los captadores cilindro-parabólicos (PTC) y los sistemas sin concentración. En este

---

contexto, el diseño de los fotorreactores solares se distingue de los captadores térmicos en:

- (i) el agua a tratar debe ser expuesta a la radiación ultravioleta, y por lo tanto, el tubo debe ser transparente;
- (ii) la temperatura no desempeña un importante papel en el proceso fotocatalítico, por lo que no se requiere ningún aislante térmico.

La mayoría de los componentes y materiales de este tipo de sistemas [Malato y col., 2009], son similares a los usados en otros tipos de tratamiento de agua y se encuentran disponibles en el mercado. La mayoría de las tuberías se pueden hacer de polietileno o polipropileno, evitando el uso de materiales metálicos o materiales compuestos que podrían ser degradados por las condiciones oxidantes del proceso. Todos los materiales utilizados deben ser inertes a la degradación mediante la luz solar ultravioleta con el fin de ser compatible con el tiempo de vida media requerido por el sistema (10 años).

Los reactores fotocatalíticos deben transmitir eficientemente la radiación solar ultravioleta ( $\lambda > 300$  nm), debido a los requisitos del sistema. Todas las tuberías, el reactor y los dispositivos de conexión debe ser lo suficientemente fuertes para resistir la presión necesaria del flujo de agua. Los típicos parámetros son 2-4 bares para la caída de presión nominal del sistema y un máximo de 5-7 bares.

La reflectividad (radiación reflejada/radiación incidente) entre 300 y 400 nm de los tradicionales espejos recubiertos con plata es muy baja y los espejos recubiertos con aluminio son la mejor opción en este caso debido a su bajo coste y alta reflectividad del espectro UV solar en la superficie terrestre. El rango de reflectividades del aluminio va desde 92.3% a 280 nm a 92.5% a 385 nm. Valores comparables del recubrimiento de plata son 25.2% y 92.8% respectivamente. Las superficies del aluminio son frágiles y necesitan ser protegidas contra la erosión y la abrasión, pero el revestimiento del cristal usado en los espejos convencionales tiene la desventaja de no transmitir adecuadamente la luz UV. Actualmente las superficies disponibles que mejor se ajustan a estos requisitos son: (i) aluminio anodizado electropulido y (ii) películas de material polimérico aluminizado [Blanco y col., 2000].

Otra cuestión importante en el diseño del reactor es que los materiales del mismo no

deben reaccionar con el catalizador o los contaminantes que se tratan o sus productos de transformación. Además, el reactor debe ser capaz de soportar temperaturas en verano de alrededor de 60-70°C para garantizar que no existan daños. Finalmente, la resistencia a pH bajos es necesaria puesto que la producción de ácidos orgánicos e inorgánicos como subproductos de reacción es habitual. Los materiales comunes que cumplen estos requisitos son los fluoropolímeros y varios tipos de vidrio. El cuarzo tiene una transmisión UV excelente así como una buena resistencia química, pero el alto costo lo hace totalmente inasequible en sistemas fotocatalíticos. Los fluoropolímeros son una buena opción debido a su buena transmitancia y excelente estabilidad ultravioleta asociadas a una elevada inercia química. Una de las principales desventajas de este tipo de material reside en el hecho de que para alcanzar un grado mínimo de resistencia a la presión, el espesor de la pared del tubo de fluoropolímero tiene que ser aumentado, hecho que supone una reducción de la transmitancia UV. Otros materiales poliméricos de bajo coste son más susceptibles de ser atacados por los radicales  $\cdot\text{OH}$ . El vidrio estándar no se puede utilizar porque absorbe parte de la radiación UV debido a su elevado contenido de hierro. Por lo tanto, la utilización de un vidrio con bajo contenido en hierro parece ser la opción más adecuada. El vidrio borosilicatado tiene muy buenas propiedades transmisivas del espectro solar. Así, se puede considerar que tanto los fluoropolímeros como el vidrio borosilicatado son materiales válidos para la construcción de un fotorreactor, pero es más recomendable el vidrio debido a su mayor resistencia mecánica [Malato y col., 2002].

---

## 1.8 Proyecto CONSOLIDER-TRAGUA

La escasez de agua en España preocupa a la inmensa mayoría de los ciudadanos; así, el déficit hídrico es considerado un problema inmediato por el 77,4% de los ciudadanos y un 19,1 % lo considera un problema de futuro –se puede afirmar que hay unanimidad en la preocupación por el agua como recurso-. Esta preocupación da lugar a debates en los distintos ámbitos sociales sobre las soluciones posibles.

Muchos de los métodos para paliar la escasez de agua sobre los que se debate, especialmente en los medios de comunicación, , no podrían ser incluidos entre los mejores disponibles por la carga medioambiental que suponen su elevado consumo energético y/o las infraestructuras que se requieren. La reutilización de aguas es una alternativa medioambientalmente necesaria pues evita el aludido consumo energético y el impacto ambiental directo.

Entre otras actividades encaminadas a potenciar la reutilización como alternativa, es necesario introducirla en ese debate social, para ello el Proyecto CONSOLIDER-TRAGUA propone un estudio que permita tener una visión lo más general posible sobre cuál es el estado de la depuración de aguas en España, una valoración de las tecnologías de tratamiento más adecuadas en cada caso, de manera que las aguas procedentes de la depuradora puedan alcanzar los estándares de calidad necesarios para cada tipo de uso; un estudio que corrobore la ausencia de efectos perjudiciales sobre el medio a que se aplica y una valoración económica para elegir la más rentable entre las posibles.

Las aguas residuales urbanas, que incluyen entre otras las aguas domésticas y algunas industriales, ejercen una gran presión contaminante sobre los sistemas acuáticos naturales, impacto que se puede ver reducido en función del tratamiento al que se sometan. Aunque en España se trata actualmente más del 50% de las aguas residuales urbanas, únicamente la mitad de estas es sometida a tratamientos biológicos y sólo un 3% dispone de tecnologías avanzadas de tratamiento.

Según el INE (Instituto Nacional de Estadística), el volumen de agua residual recogido en 2003 fue de 3.469 Mm<sup>3</sup> de los cuales únicamente se reutilizó un 5 % (unos 170 Mm<sup>3</sup>). La gran variedad de factores que intervienen en la decisión sobre la reutilización

de aguas residuales dificulta su cuantificación, no obstante, cualquiera de los estudios que se realizan habla del enorme potencial de nuestro país en ese tema. Entre los métodos más rigurosos para determinar el potencial de reutilización de aguas se encuentra el elaborado por Hochstrat [Hochstrat y col., 2005].

Esta baja reutilización aparece a pesar de que la Ley de Aguas de 1985 (art. 101), la modificación sustancial de la misma por Ley 46/1999 (art. 101), y el texto refundido de la Ley de Aguas (Real Decreto Legislativo 1/2001 de 20 de julio, art.109), señalan que el Gobierno debe promocionar la reutilización de las aguas depuradas.

La Directiva 60/2000 UE de 23 de octubre también contempla, aunque de manera indirecta, la reutilización. En su artículo 4 incluye como medidas específicas para proteger el medio ambiente: la “progresiva reducción de descargas, emisiones y pérdidas de sustancias prioritarias...”, aunque en la Unión Europea pesa más aún el aspecto proteccionista que la consideración del agua como recurso.

Las causas por las que no se ha realizado una apuesta decidida por la reutilización de las aguas residuales en España son muy variadas, desde las ya comentadas en relación con la percepción social hasta causas de tipo técnico o legal. Pero en todas ellas subyace una gran falta de conocimiento, información y experiencia que pudiera conducir a un plan nacional de reutilización que sienta las bases normativas y de control para así clarificar la percepción socio-económica sobre las posibilidades y riesgos de este uso.

Las EDARs son instalaciones bastante estandarizadas, que se diferencian unas de otras más en el tamaño que en las operaciones que en ellas se realizan. Sin duda la composición media de las aguas que reciben es también muy similar, sin embargo, existen grandes diferencias en los componentes minoritarios de esas aguas residuales. Las aguas urbanas recogen aguas domésticas y aguas de las pequeñas industrias y de diversas actividades que se llevan a cabo en el casco urbano. Las aguas residuales no domésticas son las que confieren unas características específicas a las aguas que se captan. La presencia de compuestos orgánicos refractarios a la degradación biológica, metales pesados y nitrógeno en forma de diferentes iones, entre otros agentes, puede hacer inviable la reutilización de las aguas.



---

Es de destacar la preocupación por el problema creciente ya comentado, de concentraciones cada vez más elevadas de productos farmacéuticos, antisépticos y de cuidado personal (PPCP's, pharmaceuticals and personal care products) en las aguas residuales. Estos productos, escasamente biodegradables, sobreviven al tratamiento en las depuradoras convencionales.

El proyecto CONSOLIDER "Tratamiento y reutilización de aguas residuales para una gestión sostenible" (TRAGUA) fue seleccionado por el Ministerio español de Educación y Ciencia en 2006 en la convocatoria de programas CONSOLIDER-INGENIO 2010 (<http://www.consolider-tragua.com>), finalizando en junio de 2012.

El propósito del proyecto CONSOLIDER-TRAGUA es aliviar esta tensión y promover el uso de tratamientos terciarios como el que se describe en este trabajo. La investigación presentada en esta memoria ha sido llevada a cabo en el marco de este proyecto.

Su principal objetivo es aprovechar la experiencia de 24 grupos de investigación en diferentes áreas para estudiar de forma integrada la reutilización de aguas residuales urbanas tratadas. Para lograr este objetivo multidisciplinario se ha contado con un sólido equipo con autorizada experiencia en la aplicación de tratamientos de agua procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, basadas en tecnologías avanzadas, el establecimiento de los criterios de calidad química y biológica y la determinación de su impacto sobre el medio ambiente. Como cualquier otra actividad destinada a lograr la sostenibilidad, también se consideran cuestiones económicas, y todas las propuestas incluyen una valoración socioeconómica.

El proyecto logrará su objetivo global alcanzando las metas siguientes:

- Encuesta del estado actual del tratamiento de aguas residuales en España.
- Desarrollo de una metodología para la determinación de los efectos de los contaminantes en el ambiente físico y biótico.
- Criterios de selección de la tecnología de tratamiento más adecuada para cada tipo de agua procedentes de EDAR.
- Criterios de utilización de agua reciclada.
- Formación de profesionales para ocuparse de la gestión sostenible del agua.
- Crear un ambiente social favorable a usar agua reciclada.



---

## 1.9 Referencias

Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., Lhadi E.K., *Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide*, Appl. Catal. B 57 (2005) 55.

Alinsafi A., Evenou, F., Abdulkarim E.M., Pons M.N., Zahraa O., Benhammou A., Yaacoubi A., Nejmeddine A., *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*, Dyes Pigments 74 (2007) 439.

Anderson C., Bard A.J., *Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2611.

Andersson M. Österlund, L., Ljungstrom, S., Palmqvist, A., *Preparation of nanosize anatase and rutile TiO<sub>2</sub> by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol*, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 1067.

Anderson M.A., Gieselmann M.J., Xu Q., *Titania and alumina ceramic membranes*, J. Membr. Sci. 39 (1988) 243.

Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P. *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*, Chemosphere 50 (2003) 1319.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Martota, R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catal. Today 53 (1993) 51.

Antignac J.P., Wasch K.D., Monteau F., Brabander H.D., Andre F., Bizec B.L., *The ion suppression phenomenon in liquid chromatography-mass spectrometry and its consequences in the field of residue analysis*, Anal. Chim. Acta 529 (2005) 129.

Ao C.H., Leung M.K.H., Lam R.C.W., Vrijmoed L.P., Yam W.C., Ng S.P., *Photocatalytic decolorization of anthraquinonic dye by TiO<sub>2</sub> thin film under UVA and visible-light irradiation*, Chem. Eng. J. 129 (2007) 153.

Arikan OA., Rice C., Codling E., *Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed*, Desalination 226 (2008) 121.

Ávila P., Bahamonde A., Blanco J., Sánchez B., Cardona A.I., Romero M., *Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts*, Appl. Catal. B 17 (1998) 75.

Baan R., Staif K., Grosse Y., Secretan B., Ghissassi G., Coglianò V., *On behalf of the WHO International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group. Carcinogenicity of carbon black, titanium dioxide, and talc; 2006* [citado 22 Junio 2009]. Disponible en <http://oncology.thelancet.com>

Bahnmann DW., Bockelmann D., Goslich R., Hilgendorff M., Weichgrebe D., *Photocatalysis detoxification: novel catalyst, mechanism and solar applications*, Elsevier Science Publishers (1993) 301.

Balasubramanian G., Dionysiou D.D., Suidan M.T., Baudin I., Laine J.M., *Evaluating the activities of immobilized TiO<sub>2</sub> powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water*, Appl. Catal. B 47 (2) (2004) 73.

Barbagallo S., Cirelli G.L., Indelicato S., *Wastewater reuse in Italy*, Wat. Sci. Tech. 43 (2001) 53.

Barceló D., *Emerging pollutants in water analysis*, TrAC-Trends Anal. Chem. 22 (2003) XIV.

Bartelt-Hunt S.L., Snow D.D., Damon T., Shockley J., Hoagland K., *The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska*, Environ. Pollut. 157 (2009) 786.

Bellobono R., Carrara A., *Effective Membrane Processes-New Perspectives*, BHR, Mech. Engineer. Publ. London (1993) 257.

Bermudez E., Mangum J.B., Asgharian B., Wong B.A., Reverdy E.E., Janszen D.B., Hext P.M., Warheit D.B., Everit J.I., *Long-term pulmonary responses of three laboratory rodent species to subchronic inhalation of pigmentary titanium dioxide particles*, Toxic. Sci. 70 (2002) 86.

---

Bideau M., Claudel B., Dubien, Kazauan L.H., *On the immobilization of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters*, J. Photoch. Photobio. A 91 (1995) 137.

Bird R.E., Hulstrom R.L., Lewis L.J. *Terrestrial solar spectral data sets*, Sol. Energy 30 (1983) 563.

Bischoff B.L., Anderson M.A., *Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatasa (TiO<sub>2</sub>)*, Chem. Mater. 7 (1995) 1772.

Bixio D., De Heyder B., Cikurel H., Muston M., Miska V., Joksimovic D., Schäfer A.I., Thoeue C., *Municipal Wastewater reclamation: Where do we stand? An overview of treatment technology and management practice*, Wat. Sci. Tech. Water Supl. 5 (2005) 77.

Blanco J., Malato S., *Solar Detoxification*, UNESCO, Francia, 2003.

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*, Sol. Energy, 67(2000) 317.

Blanco J., Malato S., Fernández-Ibañez P., Alarcón D., Gernjak W., Maldonado M.I., *Review of feasible solar energy applications to water processes*, Rene. Sust. Energ Rev. 13 (2009) 1437.

Blanco-Gálvez J., Fernández-Ibañez P., Malato-Rodríguez S., *Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent overview*, J. Sol. Energ.Eng. 129 (2007) 4.

Blesa M.A., Sánchez B., *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, Ciemat, Madrid, 2001.

Bound J.P., Voulvoulis N., *Predicted and measured concentrations for señected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment*, Water. Res. 40 (2006) 2885.

Boyd G.R., Palmerib J.M., Zhang S., Grimm D.A., *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA.*, Sci. Total Environ. 333 (2004) 137.

Brezova V., Jankovicova M., Soldan, M., Blazkova A., Rehakova M., Surina I., Ceppan M., Havlinova B., *Photocatalytic degradation of p-toluenesulphonic acid in aqueous systems containing powdered and immobilized titanium dioxide*, J. Photoch. Photobio. A 83 (1994) 69.

Brinker, C.J., Frye, G.C., Hurd, A.J., and Ashley, C.S., *Fundamentals of sol-gel dip coating*, Thin Solid Films 201 (1991) (1) 97.

Brinker C.J., Hurd A.J., Schunk P.R., Frye G.C., Ashley C.S., *Review of sol-gel thin film formation*, J. Non-Cryst., Solids 147 (1992) 424.

Burnside S.D., Shklover V., Barbe C., Comte P., Arendse F., Brooks K., Grätzel M., *Self-Organization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Thin Films*, Chem. Mater. 10 (1998) 2419.

Byrne J.A., Eggins B.R., Brown N.M.D., McKinney B., Rouse M., *Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water*, Appl. Catal B 17 (1998) 25.

Cabrera M.I., Alfano O.M., Cassano A.E., *Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water*, J.Phys. Chem. 100 (1996) 20043.

Castiglioni S., Bagnati R., Calamari D., Fanelli R., Zuccato E., *A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters*, J. Chromatogr. A 1092 (2005) 206.

Chemseddine A., Moritz T., *Nanostructuring titania: Control over nanocrystal structure, size, shape, and organization*, Eur. J. Inorg. Chem. 2 (1999) 235.

Chen Y., Dionysiou D.D., *TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods*, Appl. Catal. B 62 (2006) 255.

Chen Y., Wang K., Lou L., *Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO<sub>2</sub> particles under visible light irradiation*, J. Photoch. Photobio. A 163 (2004) 271.

---

Chen L.X., Rajh T., Wang Z.Y., Thurnauer M.C., *XAFS studies of surface structures of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and photocatalytic reduction of metal ions*, J.Phys. Chem. B 101 (1997) 10688.

Chun L.M., Roam G.D., Chen J.N., Huang C.P., *Toxicity and oxidation of pesticides in water with near-UV illuminated titanium dioxide*, Hazardous and Industrial Wastes- Proceedings of the Mid-Atlantic Industrial, Waste Conference (1993) 266.

Coronado J.M., Zorn M.E., Tejedor-Tejedor I., Anderson M.A., *Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO<sub>2</sub> thin films: a kinetic study on the influence of water vapour*, App. Catal. B 43 (2003) 329.

Coronado J.M., *Materiales fotocatalíticos avanzados. Desarrollo de materiales fotoactivos basados en TiO<sub>2</sub>. Dopado y sustratos*, Capítulo 5, en “Aplicaciones medioambientales de la Energía”, Unidad de formación en Energía y Medioambiente-CIEMAT, 2007.

Coronado J. M., Suárez. S., Portela R., Sánchez B., *Preparation of photocatalytic coatings adapted to the elimination of airborne pollutants. Influence of the substrate on the degradation efficiency*, JAOTs 11 (2008) 362.

Cunningham V.L., Binks S.P., Olson M.J., *Human health risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment*, Regul. Toxicol. Pharm. 53 (2009) 39.

Damodar R.A., Swaminathan T., *Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO<sub>2</sub> catalyst for azo dye degradation*, Chem. Eng. J. 144 (2008) 59.

Daughton C.G. y Ternes T.A., *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the environment: Agents of subtle change?*, Environ. Health Persp. 107 (1999) 907.

Diaz-Cruz M. S., Barceló D., *Trace organic chemicals contamination in ground water recharge*, Chemosphere 72 (2008) 333.

Diebold U., *The surface science of titanium dioxide*, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53.

Dijkstra M.F.J., Michorius A., Buwalda H., Panneman H.J., *Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation*, Catal. Today 66 (2001) 487.

Ding Z., Hu X., Yue P.L., Lu G.Q., Greenfield P.F., *Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> supported on porous solids by chemical vapour deposition*, Catal. Today 68 (2001) 173.

Directiva de Tratamiento de aguas residuales urbanas (91/271/EEC).

Directiva Marco del Agua (WFD siglas en inglés; 2000/60/CE).

Dunlop P.S.M., McMurray T.A., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., *Photocatalytic inactivation of Clostridium perfringens spores on TiO<sub>2</sub> electrodes*, J. Photoch. Photobio. A 196 (2008) 113.

El-Sheikh A.H., Al-Degs Y.S., Newman A.P., Lynch D.E., *Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted degradation of 3-chlorophenol*, Sep. Purif. Technol. 54 (2007) 117.

Ema M., Kobayashi, N., Naya, M., Hanai, S., Nakanishi, J., *Genotoxicity evaluation of titanium dioxide nanoparticles*, J. Environ. Toxicol. 12 (2009) 71.

Ema M., Kobayashi, N., Naya, M., Hanai, S., Nakanishi, J., *Reproductive and developmental toxicity studies of manufactured nanomaterials*, Reprod. Toxicol. 30 (2010) 343.

Fabiyi M.E., Skelton R.L., *Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO<sub>2</sub>-coated polystyrene beads*, J. Photoch. Photobio. A 132 (2000) 121.

Fabiyi M.E., Skelton, R.L., *The application of oscillatory flow mixing to photocatalytic wet oxidation*, J. Photoch. Photobio. A 129 (1999) 17.

Farré M., Ferrer I., Ginebreda A., Figueras M., Olivella L., Tirepu L., Vilanova M., Barceló D., *Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with Vibrio fischeri*, J. Chromatogr. A 938 (2001) 187.



---

Fatta D., Achilleos A., Nikolaou A., Meriç S. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *TrAC-Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 515.

Fent K., Weston A.A., Caminada D., *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*, *Aquat. Toxicol.* 76 (2006) 112.

Fernández C., González-Doncel M., Pro J., Carbonell G., Tarazona J.V., *Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (Madrid, Spain) and a potential risk characterization*, *Sci.Total Environ.* 408 (2010) 543.

Fernández A., Lassaletta G., Jiménez V.M., Justo A., Gonzalez-Elipe A.R., Hermann J.M., Tahiri H., Ait-Ichou Y., *Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysis supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification*, *Appl. Catal. B* 7 (1995) 49.

Fernández-Garcia M., Martinez-Arias A., Hanson J.C., Rodriguez J.A., *Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties*, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063.

Flippin J.L., Huggetl D., Foran C.M., *Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes**, *Aquat. Toxicol.* 81 (2007) 73.

Fostier A.H., Pereira M.S.S., Rath S., Guimaraes J.R., *Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub> immobilized in PET bottles*, *Chemosphere* 72 (2008) 319.

Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A., *Titanium dioxide photocatalyst*, *Photoch. Photobio. C* 1 (2000) 1.

Gao Y.M., Shen H.S., Dwight K., Wold A., *Preparation and photocatalytic properties of titanium (IV) oxide films*, *Mater. Res. Bull.* 27 (1992) 1203.

Gelover S., Mondragon P., Jimenez A., *Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination*, *J. Photoch. Photobio. A* 165 (2004) 241.

Gerischer H., Heller A., *Photocatalytic Oxidation of organic molecules at TiO<sub>2</sub> particles by sunlight in aerated water*, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 113.

Gerischer H., *Photocatalysis in aqueous solution with small TiO<sub>2</sub> particles and the dependence of the quantum yield on particle size and light intensity*, Electrochem. (1995) 1277.

Gogate P.R. and Pandit A.B., *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*, Adv. Environ. Res. 8 (2004) 501.

Gómez M.J., Gómez-Ramos M.M., Agüera A., Mezcua M., Herrera S., Fernández-Alba A.R., *A new gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous analysis of target and non-target organic contaminants in waters*, J. Chromatogr. A 1216 (2009) 4071.

Gómez M. J., Martínez Bueno M. J., Lacorte S., Fernández-Alba A. R., Agüera A., *Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast*, Chemosphere, 66 (2007) 993.

Goslich R., Dillert R., Banhemann D., *Solar Water Treatment, Principles, and reactors*, Wat. Sci. Tech. 35 (1997) 137.

Goswami D.Y., Blake D.M., *Clearing up with sunshine*, Mech. Engin. 56 (1996).

Goswami, D.Y. *Engineering of solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes*. Advances in Solar Energy. K.W. Böer (ed.) American Solar Energy Society 165-209, (1995).

Gros M., Petrovic M., Barceló D. *Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters*, Talanta 70 (2006) 678.

Gude K., Gun'ko V.M., Blitz J.P., *Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on surface modified silica and silica-titania*, Colloids Surf. A. 325 (2008) 17.

---

Gültekin I., Ince N.H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes, *J. Environ. Manag.* 85 (2007) 816.

Gurr C.J., Reinhard M., *Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers*, *Environ. Sci. tech.* 40 (2006) 2872.

Heberer T., Fuhrmann B., Schmidt-Baumler, Tsipi D., Koutsouba V., Hiskia A., *Occurrence of pharmaceuticals residues in sewage, river, ground and drinking water in Greece and Berlin (Germany) in Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment*, Edited by Daughton C.G and Jones-Lepp T.L. ACS symposium series (2001) 791. Chapter 4.

Heinrich U., Fuhst R., Rittinghausen S., Cretzenberg O., Bellmann B., Koch,W, *Chronic inhalation exposure of Wistar rats and two different strains of mice to diesel engine exhaust, carbon black, and titanium dioxide*, *Inhal. Toxicol.* 7 (1995) 533.

Hernando M. D., Gómez M. J., Agüera A., Fernández-Alba A R., *LC-MS analysis of basic pharmaceuticals (beta-blockers and anti-ulcer agents) in wastewater and surface area*, *TrAC-Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 581.

Hernández-Alonso M.D., Fresno F., Suárez S., and Coronado J.M., *Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: Challenges and opportunities*, *Energ. Environ. Sci.*, (2009).

Herrmann J.M., *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present application*, *Top. Catal.* 34 (2005) 49.

Herrmann J.M., *Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catal. Today* 53 (1999) 15.

Herrmann J.M., *Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment*, *Catal. Today* 17 (1993) 7.

Hewer T.L.R., Suárez S., Coronado J.M., Portela R., Avila, P., and Sánchez B., *Hybrid photocatalysts for the degradation of trichloroethylene in air*, *Catal. Today* 13 (3-4) (2009) 302.

Herrmann J.M., *Photocatalysis Fundamentals revisited to avoid several misconceptions*, Appl. Catal. B 99 (2010) 461.

Hochstrat R., Wintgens T., Melin T, and Jeffrey P., *Assesing the European wastewater reclamation and reuse potencial*, Desalination 188 (2006) 1.

Hochstrat R., Wintgens T., Melin T, and Jeffrey P., *Wastewater reclamation and reuse in Europe: a model-based potential estimation*, Water Supply 5 (2005) 67.

Hoffman M.R., Martin S.T., Choi W., Banhemann D., *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chem. Rev. 95 (1995) 69.

Hogenboom A.C., van Leerdam J.A., de Voogt P., *Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography–hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry*, J. Chromatogr. A 1216 (2009) 510.

Huang M., Xu C., Wu Z., Huang Y., Lin J., Wu J., *Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite*, Dyes Pigments 77 (2008) 327.

Huston P.L., Pignatello J.J., *Degradation of selected pesticide active ingredients and comercial formulations in water by the Photo-assisted Fenton reaction*, J. Wat. Res. 33 (1999) 147.

Iguchi Y., Ichiura H., Kitaoka T., Tanaka H., *Preparation and characteristics of high performance paper containing titanium dioxide photocatalyst supported on inorganic fiber matriz*, Chemosphere 53 (2003) 1193.

Ikehata K., Gamal El-Din M., *Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review*, J. Environ. Eng. Sci. 5 (2006) 81.

Jackson N.B., Wang C.H., Luo Z., Schwitzgebel J., Novell J., Broch J.R., Heller A., *Attachment of TiO<sub>2</sub> powders to hollow glass microbeads. Activity of the TiO<sub>2</sub>-coated beads in the photoassisted oxidation of ethanol to acetaldehyde*, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 3660.

---

Jean J.H., Ring T.A., *Processing monosized TiO<sub>2</sub> powders generated with HPC dispersant*, Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (1986) 1574.

Jin F., Cao J., Kishida H., Moriya T., Enomoto H., *Impact of phenolic compounds on hydrothermal oxidation of cellulose*, Carbohydr. Res. 342 (2007) 1129.

Kanda R., Griffin P., James H.A., Fothergill, J., *Pharmaceuticals and personal care products in sewage treatment Works*, J. Environ. Monitoring 5 (2003) 823.

Karches M., Morstein M., Rudolf von Rohr P., Pozzo R.L., Giombi J.L., Baltanas M.A., *Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water descontamination*, Catal. Today 72 (2002) 267.

Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A. J., *The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales UK*, Water Res. 42 (2008) 3498.

Kato K., *Photocatalytic property of TiO<sub>2</sub> anchored on porous alumina ceramic support by the alkoxide method*, J. Ceram. Soc. Jpn. 101 (3) (1993) 245.

Kim D.S., Park Y.S., *Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO<sub>2</sub> onto silicone sealant*, Chem. Eng J. 166 (2006) 133.

Kim S.D., Cho J., Kim I.S., Vanderford B.J., Snyder S.A., *Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste waters*, Water Res. 41 (2007) 1013.

Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., *Pharmaceuticals, Hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance*, Environ. Sci. Techn. 36 (2002) 1202.

Kuster M., López de Alda M.J., Hernando M.D., Petrovic M., Martín-Alonso J., Barceló D., *Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)*, J. Hydrol. 358 (2008) 11.

Lacey C., McMahon G., Bones J., Barron L., Morrissey A., Tobin J.M., *An LC-MS method for the determination of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plant influent and effluent samples*, *Talanta* 75 (2008) 108.

Landsiedel R, Kapp M.D., Schulz M., Wiench K., Oesch F., *Genotoxicity investigations on nanomaterials: methods, preparation and characterization of test material, potencial artifacts and limitations-many questions, some answers*, *Mutat. Res* 681 (2009) 241.

Lee K.P., Trochimowicz H.J., Reinhardt C.F., *Pulmonary response of rats exposed to titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) by inhalation for two years*, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 79 (1985) 179.

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., *Photochemical processes for water treatment*, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671.

Lemaire J., Campbell I., Hulpke H., Guth J.A., Merz W., Philip J., von Waldow C., *An assessment of test methods for photodegradation of chemicals in the environment*, *Chemosphere* 11 (1982) 119.

Lindenschmidt R.C., Driscoll K.E., Perkins M.A., Higgins J.M., Maurer J.K., Belfiore K.A., *The comparison of a fibrogenic and two nonfibrogenic by bronchoalveolar lavage*, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 102 (1990) 268.

Linsebigler A.L., Lu G.Q., Yates J.T., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results*, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.

Linsebigler, A.L., Guangquan, L., and Yates, J.T.J., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.

Lishman L., Smyth S.A., Sarafin K., Kleywegt S., Toito J., Peart T., Lee B., Servos M., Beland M., Seto P., *Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada*, *Sci. Total Environ.* 367 (2006) 544.

---

López-Muñoz M.J., Grieken R.V., Aguado J., Marugan J., *Role of the support on the activity of silica-supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Structure of the TiO<sub>2</sub>/SBA-15 photocatalysts*, Catal. Today 101 (2005) 307.

Mahmoodi N.M., Arami M., *Bulk degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles*, J. Photoch. Photobio. A 182 (2006) 60.

Malato S., *Decontamination and disinfection of water*, In: *Decontamination and disinfection of water and air by solar advanced oxidation processes*, Chapter 6, Ed. CIEMAT, Madrid, Spain, 119, (2011).

Malato S., Blanco J., Herrmann, J.M., *Solar Catalysis for water decontamination*, Catal. Today 54 (1999a).

Malato S., Blanco J., Richter C., Braun B., Maldonado M.I., *Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species*, Appl. Catal. B 17 (1998) 347.

Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C., *Photocatalysis with solar energy at pilot-plant scale: An overview*, Appl. Catal. B 37 (2002) 1.

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, Catal. Today 117 (2009) 1.

Mansilla H.D., Bravo C., Ferreyra R., Litter M.I., Jardim W.F., Lizama C., Freer J., Fernandez J., *Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>*, J. Photoch. Photobio. A 181 (2006) 188.

Marques P.A., Rosa M.F., Mendes F., Collares N., Blanco J., Malato S., *Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors*, Desalination 108 (1996) 213.

Martínez Bueno M. J., Agüera A., Gomez M. J., Hernando M. D., Garcia-Reyes J. F., Fernandez-Alba A. R., *Application of Liquid Chromatography Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of*

*Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater*, Anal. Chem. 79 (2007) 9372.

Metcalf C.D., Miao X.S., W., H., R., L., *Pharmaceuticals in the Canadian environment in Pharmaceuticals in the environment- Sources, fate, effects and risks*, Kümmerer K. (ed). Berlin, Heidelberg, New York: Springer (2004) 67.

Mills A., Le Hunte S., *An overview of semiconductor photocatalysis*, J. Photoch. Photobio. A 108 (1997) 1.

Mills A., Davies R.H., Worsley A., *Water purification by semiconductor photocatalysis*, Chem. Soc. Reviews 22 (1993) 417.

Mills A., Lee S.K., *A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications*, J. Photochem. Photobio. A: Chem. 152 (2002) 233.

Minero C., Maurino V., Pelizzetti E., *Heterogeneous photocatalytic transformations of s-triazine derivatives*, Res. Chem. Intermediates 23 (1997) 291.

Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J., *Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Degradation of Pentachlorophenol*, Chemosphere 26 (1993) 2103.

Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J., *Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Degradation of Atrazine*, Sol. Energy 56 (1996) 411.

Miranda-Garcia N., Maldonado M.I., Coronado J.M., Malato S., *Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO<sub>2</sub> in a pilot plant*, Catal. Today 151 (2010) 107.

MMA, Libro Blanco del agua en España, Ministerio de Medio Ambiente, Madrid, España, 2000.

Moldovan Z., *Occurrence of pharmaceuticals and personal care products as micropollutants in rivers from Romania*, Chemosphere 64 (2006) 1808.

Monneyron P., Benoit-Marquié F., Maurette M.T., Manero M.M., Foussard J.N., *Industrial air treatment-Heterogeneous photocatalysis development*, Ad. Air Pollut. 13 (2003) 561.



---

Muhle H., Bellmann B., Creutzenberg O., Dasenbrock C., Ernst H., Kilpper R., *Pulmonary response to toneer upon chronic inhalation exposure in rats*, *Fundam Appl. Toxicol.* 17 (1991) 280.

Nakada N., Komori K., Suzuki Y., Konishi C., Houwa I., Tanaka H., *Occurrence of 70 pharmaceuticals and personal care products in Tone river basin in Japan*, *Water Sci. Technol.* 56 (12)(2007) 133.

Nolan M.G., Pemble M.E., Sheel D.W., Yates H.M., *One step process for chemical vapour deposition of titanium dioxide thin films incorporating controlled structure nanoparticles*, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1956.

Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., *Destruction of water contaminants*, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1523.

ONU Water 2008, *Tackling a global crisis: International Year of Sanitation 2008*, [http://www.wsscc.org/fileadmin/files/pdf/publication/IYS\\_2008\\_tackling\\_a\\_global\\_crisis.pdf](http://www.wsscc.org/fileadmin/files/pdf/publication/IYS_2008_tackling_a_global_crisis.pdf) (accedido en noviembre de 2010).

Overacre R., Clinton T., Pyne D., Snyder S., Dillon P., *Reclaimed water aquifer storage and recovery: potential changes in water quality*, *Proceedings WEFTEC 2006*, Dallas.

Pailler J-Y., Krein A., Pfister L., Hoffmann L., Guignard C., *Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg*, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 4736.

Parra S., Stanca S.E., Guasaguillo E., Thampi K.R., *Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO<sub>2</sub>*, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 107.

Pelizzetti E., Carlin V., Minero C., Grätzel M., *Enhancement of the rate of photocatalysis degradation of TiO<sub>2</sub> of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species*, *New J. Chem.* 15 (1991) 531.

Pelizzetti E., Minero C., *Role of oxidative and reductive pathways in the photocatalytic degradation of organic compounds*, *Colloid Surface A* 151 (1999) 321.

Pelizzetti E., Minero C., Maurino W., *The Role of Colloidal Particles in the Photodegradation of Organic Compounds of Environmental Concern in Aquatic Systems*, Adv. Colloid Inter. Sci. 32 (1990) 271.

Peng X., Yu Y., Tang C., Tan J., Huang Q., Wang Z., *Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China*, Sci. Total Environ. 397 (2008) 158.

Petrovic M. y Barceló D., *Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants*, Anal. Bioanal. Chem. 385 (2006) 422.

Petrović M., Gonzalez S., Barceló D., *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*, TrAC-Trends Anal. Chem. 22 (2003) 685.

Pietrogrande M.C., Basaglia G., *GC-MS analytical method for the determination of personal care products in water matrices*, TrAC-Trends Anal. Chem. 26 (2007) 1086.

PNUD 2006, Una alianza mundial para el desarrollo, Informe Anual 2006 del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. [http://www.undp.org/spanish/publicaciones/informeanual2006/IAR06\\_SP.pdf](http://www.undp.org/spanish/publicaciones/informeanual2006/IAR06_SP.pdf) (accedido en 2010).

Portela, R., Sánchez, B., Coronado, J.M., Candal, R., and Suárez, S., *Selection of TiO<sub>2</sub>-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H<sub>2</sub>S removal*, Catal. Today 129 (2007) 223.

Portela, R., *Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 2008.

Pozzo R.L., Giombi J.L., Baltanas M.A., Cassano A.E., *Performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports*, Catal. Today 62 (2000) 175.

Puma G.L., Bono A., *Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapour deposition: A review paper*, J. Hazard Mat. 157 (2008) 209.

---

Radjenovic J., Petrovic M., Barceló D., Petrovic M., *Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment*, TrAc – Trends Anal. Chem. 26 (2007), 1132.

Reddy K.M, Manorama S.V., Reddy A.R., *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 239.

Reichmann M.G., Bell A.T., *Raman Study of the preparation of SiO<sub>2</sub>-supported TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub> and HCl*, Langmuir 3 (1987) 111.

Richardson D. Susan, *Environmental Mass Spectrometry: emerging Contaminants and Current Issues*, Anal. Chem. 80 (2008) 4373.

Richardson D. Susan, *Water Analysis: Emerging contaminants and current issues*, Anal. Chem. 79 (2007) 4295.

Roberts P.H. y Thomas K.V., *The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment*, Sci. Total Environ. 356 (2006) 143.

Rose J. B., *Water reclamation, reuse and public health*, Wat. Sci. Techn. 55 (2007) 275.

Ryu C.S., Kim M.S., Kim B.W., *Photodegradation of alachlor with the TiO<sub>2</sub> film immobilized on the glass tube in aqueous solution*, Chemosphere 53 (2003) 765.

Sakka S., Kamiya K., Makita K., Yamamoto Y., *Formation of sheets and coating films from alkoxide solutions*, J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 223.

Sánchez, B., Coronado, J.M., Candal, R., Portela, R., Tejedor, I., Anderson, M.A., Tompkins, D., and Lee, T., *Preparation of TiO<sub>2</sub> coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase*, Appl. Catal. B 66 (2006) 295.

Sánchez, B., Cardona, A.I., Romero, M., Avila, P., and Bahamonde, A. *Influence of temperature on gas-phase photo-assisted mineralization of TCE using tubular and monolithic catalysts*, Catal. Today 54 (1999) 369.

Sanderson H., Thomsen M., *Comparative analysis of pharmaceuticals versus industrial chemicals acute aquatic toxicity classification according to the United Nations classification system for chemicals. Assessment of the (Q)SAR predictability of pharmaceuticals acute aquatic toxicity and their predominant acute toxic mode-of-action*, Toxicol. Letters 187 (2009) 84.

Santos J.L., Aparicio I., Alonso E., Callejón M., *Simultaneous determination of pharmaceutically active compounds in wastewater samples by solid extraction and high-performance liquid chromatography with diode array and fluorescence detectors*, Anal. Chim. Acta 550 (2005) 116.

Sauer M., Ollis D., *Acetone oxidation in a Photocatalytic Monolith Reactor*, J. Catal 149 (1994) 81.

Scherer, G.W., *Theory of Drying*, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3.

Sedlak D.L., Pinkston K., Huang C.H., *Occurrence survey of pharmaceutically active compounds*, Denver, CO: Awwa Research Foundation (2005).

Serpone N., Borgarello E., Harris R., Cahill P., Borgarello M., *Photocatalysis over TiO<sub>2</sub> supported on a glass substrate*, Sol. Energy Mater. 14 (2) (1986) 121.

Serpone N., Sauvé G., Koch R., Tahiri H., Pichat P., Piccinini P., Pelizzetti E., Hidaka H., *Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: Relative photonic efficiencies*, J. Photoch. Photobio. A 94 (1996) 191.

Serpone N., Tercian R., Minero C., Pelizzetti E., *Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Phenol, resols, and Fluorphenols in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions*, Adv. Chem. Ser. 238 (1993) 281.

Shan A.Y., Mohf T.I., Rashid S.A., *Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*, Appl. Catal. Gen. 389 (2010) 1.

Sim W-J., Lee J-W., Oh J-E., *Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea*, Environ. Pollut. 158 (2010) 1938.

---

Snyder S.A., Kelly K.L., Grange A.H., Sovocool G.W., Snyder E.M., Giesy J.P. *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Waters of lake Mead, Nevada in Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment*, Edited by Daughton C.G and Jones-Lepp T.L. ACS symposium series (2001) 791. Chapter 7.

Spongberg A.L., Witter J.D., *Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio*, *Sci. Total Environ.* 397 (2008) 148.

Stone V., Donaldson K., *Nanotoxicology: signs of stress*, *Nat. Nanotechn.* 1 (2006) 23.

Strawbridge I., James P.F., *Factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping*, *J. Non-Cryst. Solids* 86 (1986) 381.

Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.D., Rodrigues S.V., Baumann W., *Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil*, *Sci.Total Environ.* 225 (1999) 135.

Suárez S., *Immobilised photocatalysts*, In: Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications, Series: Green Energy and Technology. Coronado, J.M., Fresno, F., Hernández-Alonso, M.D., Portela, R. (Eds.) 2013.

Suárez S., Carballa M., Omil F., *How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?*, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7 (2008) 125.

Suárez S., Coronado J.M., Portela R., Martín J.C., Yates M., Ávila P., and Sánchez B., *On the preparation of TiO<sub>2</sub>-sepiolite hybrid materials for the photocatalytic degradation of TCE: influence of TiO<sub>2</sub> distribution in the mineralization*, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5892.

Suárez S., Hower T.L.R., Portela R., Hernández-Alonso M.D., Freire R.S., and Sánchez B., *Behaviour of TiO<sub>2</sub>-SiMgOx hybrid composites on the solar photocatalytic degradation of polluted air*, *Appl. Catal B* 101 (2011) 176.

Subrahmanyam M., Boule P., Kumari V.D., Kumar D.N., Sancelme M., *Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater*, *Sol. Energy* 82 (2008) 1099.

Sugimoto T., Zhou X., Muramatsu A., *Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method: 1. Solution chemistry of Ti(OH)<sub>n</sub>(4-n)<sup>+</sup> complexes*, J. Colloid Interface Sci. 252 (2002) 339.

Sui Q., Huang J., Deng S., Yu G., Fan Q., *Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China*, Water Res. 44 (2010) 417.

Tamtam F., Mercier F., Le Bot B., Eurin J., Dinh Q.T., Clément M., Chevreuil M., *Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions*, Sci.Total Environ. 393 (2008) 84.

Tennakone K., Tilakaratne C.T.K., Kottegoda I.R.M., *Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO<sub>2</sub> supported on polythene films*, J. Photoch. Photobio. A 87 (1995) 177.

Ternes T.A., *Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples*, TrAC-Trends Anal. Chem. 20 (2001b) 419.

Ternes T.A., *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*, Water Res. 32 (1998) 3245.

Ternes T.A., Bonerz M., Herrmann N., Teiser B., Andersen H.R., *Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances*, Chemosphere 66 (2007) 894.

Ternes T.A., Bonerz M., Schmidt T., *Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry*, J. Chromatogra. A 938 (2001a) 175.

Ternes T., Joss, A., *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: The micropollutant challenge for urban water management*, Water 21 (2008) 53.

Teske S. S., Arnold R. G., *Removal of natural and xeno-estrogens during conventional wastewater treatment*, Rev. Environ. Sci Biotechnol. 7 (2008) 107.

Thomas K.V. y Hilton M.J., *The occurrence of selected human pharmaceuticals compounds in UK estuaries*, Mar. Pollut. Bull. 49 (2004) 436.

---

Tixier C., Singer H.P., Oellers S., Muller S.R., *Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters*, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 1061.

Turkevych I., Pihosh Y., Goto M., Kasahara A., Tosa M., Kato S., Takehana K., Koguchi N., *Photocatalytic properties of titanium dioxide sputtered on a nanostructured substrate*, Thin Solid Films 516 (2008) 2387.

Warheit B., Sayes C.M., Reed K.L., Swain K.A., *Health effects related to nanoparticles exposures: environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks*, Pharmacol. Ther. 120 (2008) 35.

Weigel S., Berger U., Jensen E., Kallenborn R., Thoresen H., Hühnerfuss H. *Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Troms/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites*, Chemosphere, 56 (2004) 583.

Weigel S., Kuhlmann J., Hühnerfuss H., *Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea*, Sci. Total Environ- 295 (2002) 131.

Wintgens T., Salehi F., Hochstrat R., Melin T., *Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use*, Water Sci. Technol. 57 (2008) 99.

Xu Y., Langford H., *Enhanced photoactivity of a titanium(IV) oxide supported on ZSM5 and zeolite A at low coverage*, J. Phys. Chem. 99 (1995) 11501.

Xu Q., Anderson M.A., *Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> xerogels*, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 1939.

Xu Q., Anderson M.A., *Synthesis of porosity controlled ceramic membranes*, J. Mater. Res. 6 (1991) 1073.

Yang J., Dai J., Chen C., Zhao J., *Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reaction with TiO<sub>2</sub> film electrodes*, J. Photoch. Photobio. A 208 (2009) 66.

Yoon Y., Ryu J., Oh J., Choi B-G., Snyder S.A., *Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea)*, Sci. Total Environ. 408 (2010) 636.

Yu J.T., Bouwer E.J., Coelhan M., *Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent*, Agriculture Water Manage. 86 (2006) 72.

Zainal A., Lee C.Y., Hussein M.Z., Kassim A., Yusof N.A., *Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO<sub>2</sub> thin films: Investigation on the effect of operational parameters*, J. Hazard. Mat. 118 (2005) 197.

Zhang X., Lei L., *Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of TiO<sub>2</sub>/AC photocatalysts*, J. Hazard. Mat.. 153 (2008) 827.

Zhang Y., Zhoua J.L., Ning B., *Photodegradation of estrone and 17 $\beta$ -estradiol in water*, Water Res. 41 (2007) 19.

Zhang H., Banfield J. F., *Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>*, J. Phys. Chem. B 15 (2000) 104 3481.

Zhang Y., Xiong G., Yao, N., Yang W, Fu X., *Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl<sub>4</sub> by the sol-gel method*, Catal. Today 68 (2001) 89.

Zhao J-L., Ying G-G., Wang L., Yang J-F., Yang X-B., Yang L-H., Li X., *Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography–negative chemical ionization–mass spectrometry*, Sci. Total Environ., 407 (2009) 962.



---

Zhu J.F., Zhang J.L., Chen F., Iino K., Anpo M., *High activity TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by a modified sol-gel method: Characterization and their photocatalytic activity for the degradation of XRG and X-GL*, Top. Catal. 35 (2005) 261.

Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R., *Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment*, J. oHazard. Mat-, 122 (2005) 205.



## **CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL**

---



---

## 2 Experimental

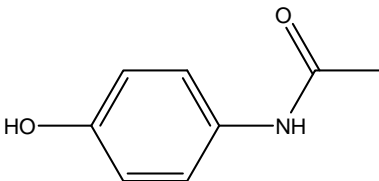
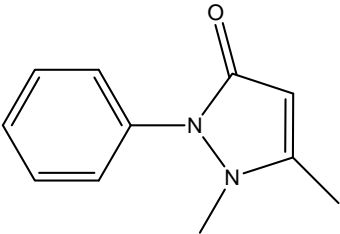
### 2.1 Contaminantes seleccionados

Todos los estudios de degradación descritos en esta Memoria han sido realizados con una mezcla de 15 contaminantes emergentes CE (fármacos, hormonas, disruptores endocrinos y productos de cuidado personal) pertenecientes a una lista de 80 compuestos que se encuentran comúnmente presentes a baja concentración en los efluentes de EDARs [Martínez-Bueno y col., 2007]. Estos contaminantes fueron seleccionados de acuerdo a su solubilidad, separabilidad y detectabilidad en un sistema cromatográfico. En la **Tabla 2.1** se muestra un resumen de los contaminantes empleados, con sus propiedades físico-químicas.

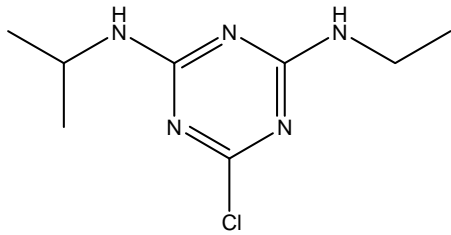
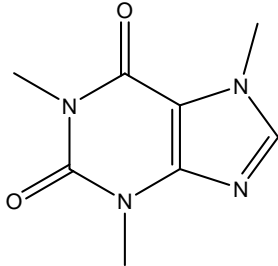
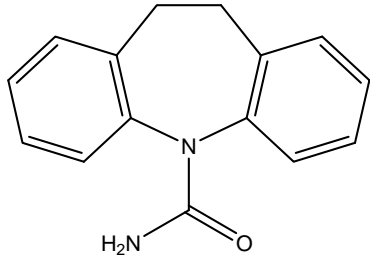
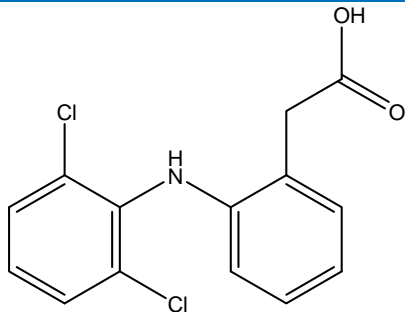
---

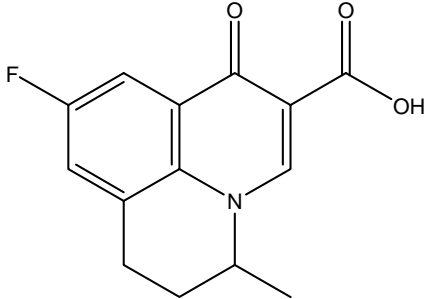
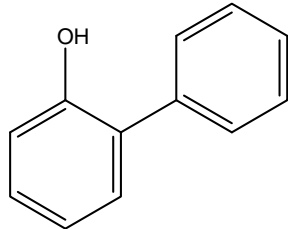
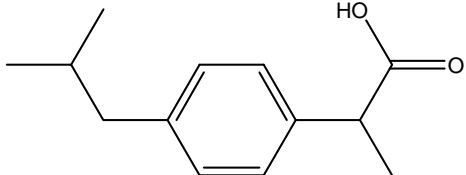
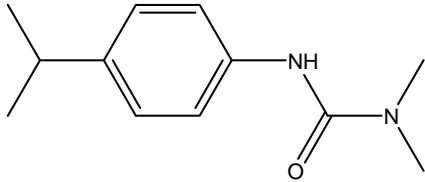
**Tabla 2.1** Descripción de los 15 compuestos seleccionados.

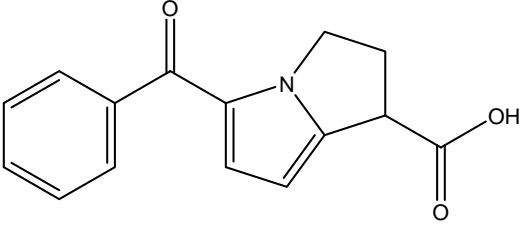
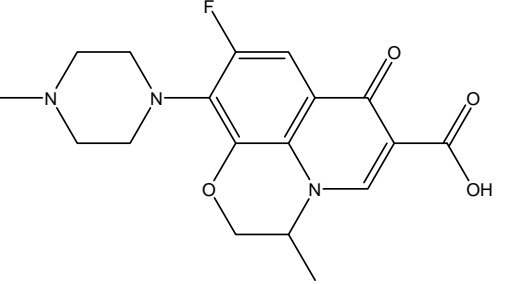
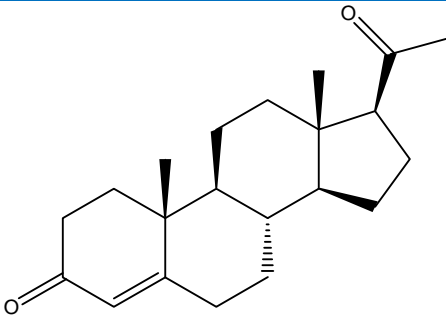
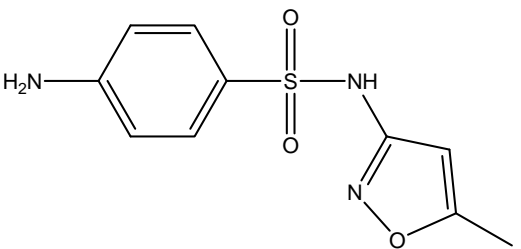
---

Nombre químico:	<b>Acetaminofeno</b>	N-(4-hydroxyphenyl) acetamide
CAS:	103-90-2	
Fórmula molecular:	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	151.2	
log P [hidrofobicidad]:	0.4	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	1.4*10 <sup>4</sup>	
Tipo:	Analgésico antipirético	
Nombre químico:	<b>Antipirina</b>	1,5-dimethyl-2-phenylpyrazol-3-one
CAS:	60-80-0	
Fórmula molecular:	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	188.2	
log P [hidrofobicidad]:	0.38	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	4.2*10 <sup>4</sup>	
Tipo:	Analgésico antipirético	

---

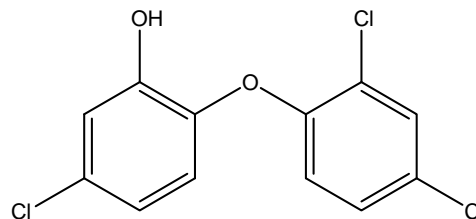
Nombre químico:	<b>Atrazina</b>	6-chloro-N <sup>1</sup> -ethyl-N-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
CAS:	1912-24-9	
Fórmula molecular:	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	215.7	
log P [hidrofobicidad]:	2.63	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	2.1*10 <sup>2</sup>	
Tipo:	Herbicida	
Nombre químico:	<b>Cafeína</b>	1,3,7-trimethylpurine-2,6-dione
CAS:	58-08-2	
Fórmula molecular:	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	194.2	
log P [hidrofobicidad]:	-0.5	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	2.2*10 <sup>4</sup>	
Tipo:	Estimulante	
Nombre químico:	<b>Carbamazepina</b>	benzo[b][1]benzazepine-11-carboxamide
CAS:	298-46-4	
Fórmula molecular:	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	236.3	
log P [hidrofobicidad]:	2.3	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	1.8*10 <sup>4</sup>	
Tipo:	Anticonvulsiante	
Nombre químico:	<b>Diclofenaco</b>	2-[2-[(2,6-dichlorophenyl) amino]phenyl]acetic acid
CAS:	15307-86-5	
Fórmula molecular:	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	296.2	
log P [hidrofobicidad]:	3.9	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	5.0*10 <sup>4</sup>	
Tipo:	Anti-inflamatorio	

Nombre químico:	<b>Flumequina</b>	7-fluoro-12-methyl-4-oxo-1-azatri ciclo [7.3.1.05,13] trideca 2,5,7,9 (13)-tetraene-3-carboxylic acid
CAS:	42835-25-6	
Fórmula molecular:	$C_{14}H_{12}FNO_3$	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	261.25	
log P [hidrofobicidad]:	2.9	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	$5.3 \cdot 10^3$	
Tipo:	Antibiótico quinolona	
Nombre químico:	<b>Hidroxifenilo</b>	2-phenylphenol
CAS:	90-43-7	
Fórmula molecular:	$C_{12}H_{10}O$	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	170.21	
log P [hidrofobicidad]:	2.94	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	$5.4 \cdot 10^2$	
Tipo:	Biocida	
Nombre químico:	<b>Ibuprofeno</b>	2-[4-(2-methylpropyl)phenyl] propanoic acid
CAS:	15687-27-1	
Fórmula molecular:	$C_{13}H_{18}O_2$	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	206.3	
log P [hidrofobicidad]:	3.6	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	$4.9 \cdot 10^1$	
Tipo:	Anti-inflamatorio	
Nombre químico:	<b>Isoproturon</b>	3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethyl-urea
CAS:	34123-59-6	
Fórmula molecular:	$C_{12}H_{18}N_2O$	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	206.3	
log P [hidrofobicidad]:	2.3	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	$1.44 \cdot 10^2$	
Tipo:	Herbicida fenilurea	

Nombre químico:	<b>Ketorolac</b>	5-(benzoyl)-2,3-dihydro-1H-pyrrolizine-1-carboxylic acid
CAS:	66635-83-4	
Fórmula molecular:	$C_{15}H_{13}NO_3$	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	255.3	
log P [hidrofobicidad]:	2.1	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	$2.5 \cdot 10^4$	
Tipo:	Analgésico	
Nombre químico:	<b>Ofloxacino</b>	9-fluoro-3,7-dihydro-3-methyl-10-(4-methylpiperazin-1-yl)-7-oxo-2H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]quinoline-6-carboxylic acid
CAS:	82419-36-1	
Fórmula molecular:	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	361.4	
log P [hidrofobicidad]:	2.1	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	$2.8 \cdot 10^4$	
Tipo:	Antibacteriano	
Nombre químico:	<b>Progesterona</b>	(8S,9S,10R,13S,14S,17S)-17-acetyl-1,7,8,10,11,12,13,15,16,17-decahydro-10,13-dimethyl-2H-cyclopenta[a]phenanthren-3(6H,9H,14H)-one
CAS:	57-83-0	
Fórmula molecular:	$C_{21}H_{30}O_2$	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	314.5	
log P [hidrofobicidad]:	3.5	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	$8.8 \cdot 10^0$	
Tipo:	Hormona	
Nombre químico:	<b>Sulfametoxazol</b>	4-amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl)benzenesulfonamide
CAS:	723-46-6	
Fórmula molecular:	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	253.3	
log P [hidrofobicidad]:	0.7	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	$6.1 \cdot 10^2$	
Tipo:	Antibacteriano	



Nombre químico:	Triclosan	5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol
CAS:	3380-34-5	
Fórmula molecular:	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
Masa molecular [g mol <sup>-1</sup> ]:	289.5	
log P [hidrofobicidad]:	5.17	
Solubilidad [mg L <sup>-1</sup> ]:	4.6*10 <sup>0</sup>	
Tipo:	Antibacteriano	



Compuestos como el galaxolide se excluyeron debido a su baja solubilidad, la nicotina por su bajo tiempo de retención en el sistema cromatográfico, el tonalide por la suma de ambos factores y compuestos tales como la eritrosina porque presentan una baja absorción de luz UV para ser detectada en el cromatógrafo de líquidos seleccionado para llevar a cabo los análisis.

Todos estos compuestos fueron de grado analítico o estándar analítico suministrados por Sigma-Aldrich. Teniendo en cuenta que la concentración típica de los CE en los efluentes de EDARs oscilan entre 0.1 y 20 µg L<sup>-1</sup>, como se ha comentado anteriormente, se decidió trabajar con concentraciones iniciales de 100 µg L<sup>-1</sup> de cada compuesto, que es un compromiso entre una concentración lo suficientemente alta para poder seguir una cinética de degradación y lo suficientemente baja como para simular las condiciones reales encontradas en las estaciones depuradoras.

Para ello, se prepararon dos soluciones madres, una primera solución madre (M1) a una concentración de 2.5 g L<sup>-1</sup> de cada compuesto (sin incluir la flumequina y el ofloxacino) en metanol. La alta concentración de estos trece compuestos en la disolución madre hace posible añadir los contaminantes modelo a bajas concentraciones (100 µg L<sup>-1</sup>) en el fotorreactor sin un aumento considerable del carbono orgánico disuelto (COD). Puesto que la flumequina y el ofloxacino presentan una baja solubilidad en metanol, se preparó una segunda solución madre (M2) a una concentración de 100 mg L<sup>-1</sup> de cada compuesto utilizando agua ultrapura tipo “Milli-Q” como disolvente.

## 2.2 Agua Modelo y Agua Real

El tratamiento de efluentes de EDARs reales, los cuales contienen contaminantes a muy bajas concentraciones, junto con otros compuestos presentes en la propia agua es muy complejo. Así es necesario tener previamente una idea del comportamiento del sistema en una matriz lo más sencilla posible. Para ello, los ensayos iniciales de descontaminación de la mezcla de contaminantes en planta piloto se llevaron a cabo en una matriz de agua desmineralizada (denominada DW, Distilled Water). Esta agua procede de la planta de desmineralización existente en la Plataforma Solar de Almería (PSA) cuyas características son: conductividad  $< 20 \mu\text{S cm}^{-1}$ ;  $\text{Cl}^- < 0.8 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{NO}_3^- < 0.5 \text{ mg L}^{-1}$ ; y  $\text{COD} < 1 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta matriz de agua desmineralizada se ha usado como base para estudios posteriores donde se han ido modificando sus propiedades para acercarse lo más posible a las características del agua real.

El segundo tipo de agua utilizada se basa en una mezcla de sales descritas en la **Tabla 2.2** (dureza moderadamente alta), agua típica en esta provincia, la cual se ha denominado agua sintética (SW, Synthetic Water) formada por hidrogenocarbonato de sodio, sulfato de calcio dihidratado, sulfato de magnesio y cloruro potásico [Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998]. El tercer tipo de agua utilizada se ha preparado para simular, en la mayor medida posible, las características del efluente real de una EDAR. La preparación de este tipo de agua, denominada agua real simulada (SE, Simulated Effluent) y cuya composición se detalla en la **Tabla 2.3** se ha realizado de acuerdo a los parámetros descritos en [Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998].

**Tabla 2.2** Composición del agua sintética (SW).

Compuesto	Concentración ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$\text{NaHCO}_3$	96
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60
$\text{MgSO}_4$	60
KCl	4

**Tabla 2.3** Composición del agua residual simulada (SE).

Compuesto	Concentración (mg L <sup>-1</sup> )
NaHCO <sub>3</sub>	96
CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	60
MgSO <sub>4</sub>	60
KCl	4
Peptona	32
Extracto de carne	22
Urea	6
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	28
CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	4
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	2

Finalmente, se han realizado estudios con agua real procedente del efluente de la EDAR de El Ejido (Almería). Las principales características del agua residual ensayada se encuentran resumidas en la **Tabla 2.4**.

**Tabla 2.4** Principales características del efluente de agua residual real utilizada.

	Promedio	Min	Max
COD [mg L <sup>-1</sup> ]	59	17	114
TC [mg L <sup>-1</sup> ]	120	43	167
DOC [mg L <sup>-1</sup> ]	16	3	38
pH [-]	7.8	7.3	8.4
Conductividad [mS cm <sup>-1</sup> ]	1.45	0.43	2.21
Cl <sup>-</sup> [mg L <sup>-1</sup> ]	358	292	405
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg L <sup>-1</sup> ]	177	106	290
Na <sup>+</sup> [mg L <sup>-1</sup> ]	270	167	392
Ca <sup>2+</sup> [mg L <sup>-1</sup> ]	102	64	159
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg L <sup>-1</sup> ]	32	6	68
K <sup>+</sup> [mg L <sup>-1</sup> ]	27	19	35
Mg <sup>2+</sup> [mg L <sup>-1</sup> ]	49	9	72

La depuradora de Aguas Residuales situada en El Ejido está diseñada para tratar agua de una comunidad de tamaño medio (alrededor de 68.000 habitantes). El tratamiento del agua una vez que llega a la planta se basa en los siguientes procesos: etapa principal de clarificación (eliminación de grava y arena); tratamiento biológico con fangos activados con una edad media de los lodos de 7.5 días; etapa de nitrificación-desnitrificación con una posterior digestión anaerobia de lodos.

La EDAR está diseñada para tratar hasta  $12.500 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$  (el caudal real es  $7.000 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ ) con un caudal máximo de  $1.765 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , la carga a tratar presenta una demanda biológica de oxígeno ( $\text{DBO}_5$ ) de  $350 \text{ mg L}^{-1}$  ( $4.360 \text{ kg día}^{-1}$ ), unos sólidos totales suspendidos (STS) de  $375 \text{ mg L}^{-1}$  ( $4.672 \text{ kg día}^{-1}$ ) y un valor de nitrógeno total Kjeldahl (NTK) de  $60 \text{ mg L}^{-1}$  ( $748 \text{ kg día}^{-1}$ ). El efluente tiene una concentración de  $\text{DBO}_5$  final de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , STS final de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  y un NTK final de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 2.3 Preparación de los patrones analíticos

Los compuestos estudiados se utilizaron tal y como se recibieron, sin ningún tratamiento adicional. El agua ultra pura fue obtenida de un sistema Millipore Milli-Q® Academic. El acetonitrilo (ACN) y metanol (MeOH) utilizados para la preparación de los patrones analíticos, eluyentes y diluciones de las muestras fueron de grado HPLC y fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Se empleó Luria Agar y Agar Endo para el recuento de bacterias totales y coliformes respectivamente y como tampón se utilizó una solución de fosfato (Fluka).

La flumequina fue suministrada por Sigma, ácido nalidíxico por Fluka y fenol por Merck. Todos los compuestos empleados fueron de pureza analítica (>98%).son de calidad reactivo analítico.

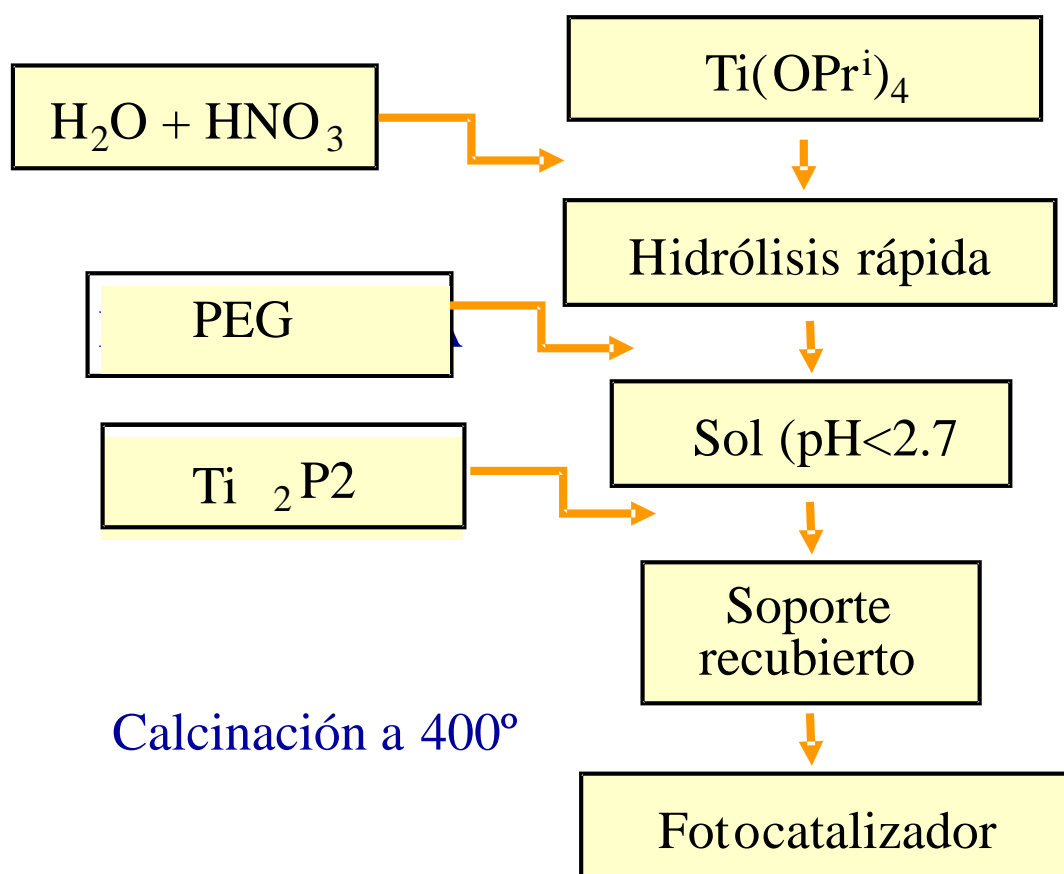
### 2.4 Preparación del fotocatalizador

Como soporte para la síntesis del fotocatalizador se emplearon esferas de vidrio borosilicato ( $\varnothing = 6 \text{ mm}$ ), las cuales fueron recubiertas con  $\text{TiO}_2$  depositado mediante el método de recubrimiento por inmersión (dip-coating).

---

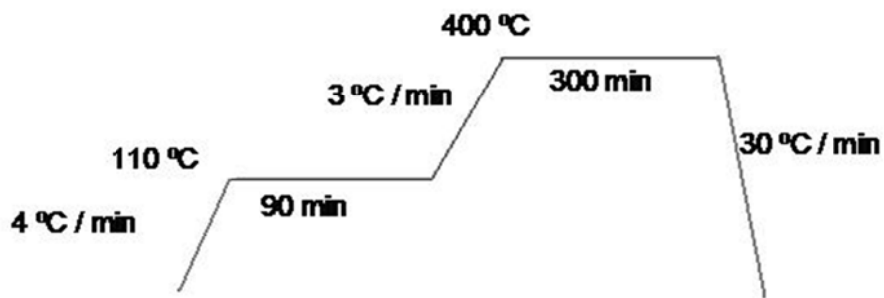
El ácido nítrico al 65%, el polietilenglicol (PEG-600, MW: 500-640), el ácido clorhídrico al 37% y el isopropanol fueron suministrados por Panreac (grado analítico). El isopropóxido de titanio  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  al 97% fue suministrado por Sigma-Aldrich. Se utilizó  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa P25 (Frankfurt, Alemania), con una superficie BET de  $45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y constituido por rutilo:anatasa en una relación 20:80, aproximadamente.

El  $\text{TiO}_2$  se sintetizó mediante el proceso de sol-gel [Sirisuk y col., 1999]. Para la preparación de un volumen de 2 L, se tomó un volumen de 1.8 L de agua destilada y se añadieron 12 mL de ácido nítrico con agitación magnética continua. Posteriormente se añadió el isopropóxido de titanio  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  a la solución en una concentración de  $10 \text{ g L}^{-1}$ , en constante agitación a temperatura ambiente, hasta una total peptización. Se preparó una solución de polietilenglicol de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  en isopropanol y se mezclaron ambas soluciones lentamente, con agitación continua. El sol así preparado presenta un valor de pH alrededor de 1.3 y se aumenta mediante la adición de amoníaco diluido hasta alcanzar valores en torno a 2.4. Por último, se añadió el dióxido de titanio Degussa P25, en una concentración de  $10 \text{ g L}^{-1}$  manteniendo el sol en constante agitación. En la **Figura 2.1**, se muestra el esquema de preparación del catalizador.

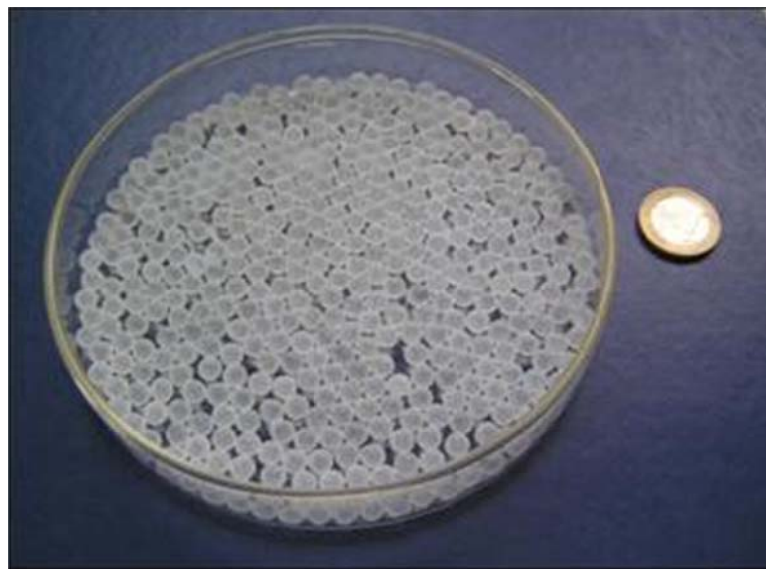


**Figura 2.1** Esquema de preparación del sol de TiO<sub>2</sub>.

El recubrimiento de las esferas se realizó mediante inmersión (*dip-coating*) en este sol a una velocidad de extracción de  $0.8 \text{ mm s}^{-1}$ . Tras retirar el exceso de solución, las esferas se secaron a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 90 minutos y se calcinaron a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas. En la **Figura 2.2**, se muestra la rampa de temperatura aplicada durante el proceso de tratamiento térmico, mientras que en la **Figura 2.3** se muestra una imagen del fotocatalizador inmovilizado sobre esferas de vidrio de 6 mm de diámetro.



**Figura 2.2** Rampa de calcinación utilizada para la preparación del fotocatalizador inmovilizado.



**Figure 2.3** Aspecto final de las esferas tras depositar el catalizador.

## 2.5 Técnicas Analíticas

### 2.5.1 *Carbono Orgánico Disuelto (COD).*

La determinación del Carbono Orgánico Disuelto (COD) permite evaluar el grado de mineralización del contaminante o contaminantes orgánicos durante el proceso fotocatalítico. El impacto de los 15 contaminantes emergentes a baja concentración en

el COD es poco significativo en el tratamiento de efluentes simulados y reales de EDARs. Por lo tanto, las mediciones de COD serán utilizadas para obtener una visión general del comportamiento del proceso fotocatalítico y de la actividad del catalizador. Para ello se ha empleado un analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu TOC-VCSN con detector NDIR (**Figura 2.4**) que realiza mediciones de Carbono Total (CT) y Carbono Inorgánico Total (CIT) en agua, obteniendo el valor del Carbono Orgánico Total (COT) por diferencia entre el CT y el CIT.

El análisis de CT se lleva a cabo mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de un catalizador de platino soportado sobre esferas de alúmina, a una temperatura de 680°C. El CT presente en la muestra se oxida dando lugar a CO<sub>2</sub> que es arrastrado por aire de alta pureza (flujo de 150 mL min<sup>-1</sup>), enfriado y secado mediante un deshumidificador. A continuación, el CO<sub>2</sub> es analizado mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR), generando un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra y es integrada por un procesador de datos.

En la medida de CIT, la muestra se introduce en un recipiente de reacción en el que se burbujea aire en presencia de ácido fosfórico (25% p/V). La descomposición de los carbonatos y bicarbonatos (CIT) presentes en la muestra genera CO<sub>2</sub>, que es arrastrado por el aire de alta pureza y detectado por espectroscopia NDIR, de la misma forma que el CT. La relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT y CIT permite una cuantificación basada en rectas de calibración internas. Estas rectas se elaboran utilizando disoluciones estándar preparadas en agua ultrapura (sistema Milli-Q®) de hidrógeno ftalato de potasio para el CT (conteniendo unas gotas de ácido sulfúrico para evitar contaminación atmosférica de CO<sub>2</sub>); mientras que para el CIT se preparan disoluciones de carbonatos en la que la mitad de carbonos procede de carbonato sódico y la otra mitad de bicarbonato sódico. Los rangos correspondientes a las cinco rectas de calibración realizadas para el CT y el CIT respectivamente, son los siguientes: 1-10, 10-50, 50-250, 250-1000 y 1000-4000 mg L<sup>-1</sup>, y 0.5-5, 5-20, 20-200 mg L<sup>-1</sup>. Para todas ellas los coeficientes de regresión lineal obtenidos son próximos a 1 y la desviación estándar



---

del equipo es del 2%. La comprobación del correcto funcionamiento y calibración del equipo se llevan a cabo mediante la medida periódica de disoluciones patrón.

#### Procedimiento.

La medida del COD requiere un sencillo tratamiento previo de la muestra, consistente en la filtración de unos 15-25 mL de la misma a través de un filtro de PTFE (politetrafluoroetileno) con un tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$  (Millipore Millex<sup>®</sup> GN) antes de introducirla en el muestreador del equipo. De esta forma se retiran los sólidos en suspensión presentes en la muestra y, por tanto, ya no es correcto notarlo como COT sino como COD. A continuación se produce la inyección automática de la muestra y se realiza la medida de COD por diferencia entre el CT y el CIT, tal y como se detalla arriba.

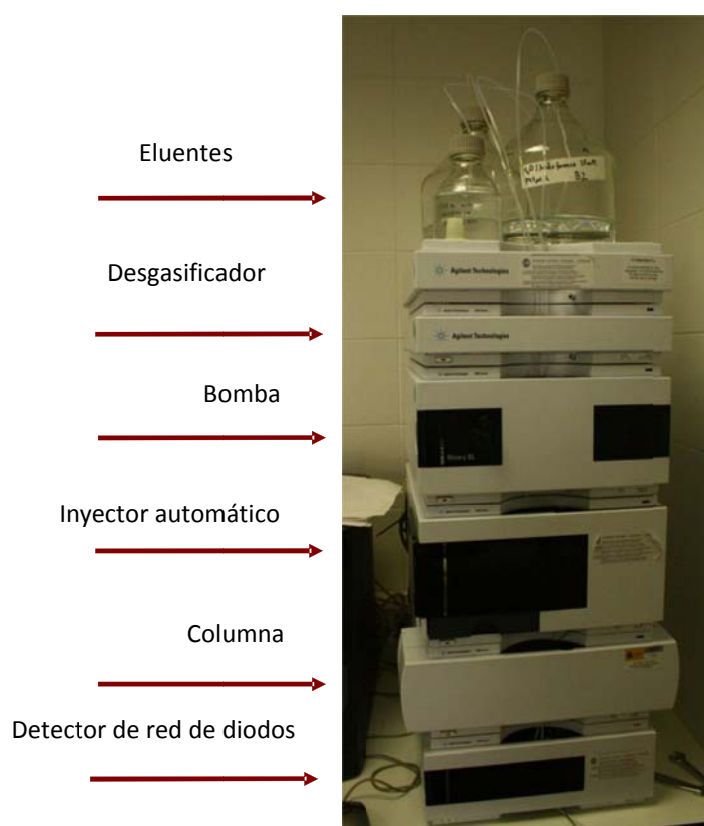


**Figura 2.4** Fotografía del Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu TOC-VCSN.

#### **2.5.2 Cromatografía Líquida de Ultra Resolución (UPLC/UV-DAD)**

El perfil de concentración de cada contaminante durante la degradación se determinó mediante Cromatografía Líquida de Ultra Resolución con Detector Ultravioleta con Red de Diodos (UPLC/UV-DAD).

El equipo empleado es un cromatógrafo Agilent Technologies serie 1200 (**Figura 2.5**) que está compuesto de un equipo de desgasificación a vacío, una bomba binaria de pistón, un compartimento termostático para la columna cromatográfica, un detector de red de diodos UV/VIS y un sistema de inyección automática. El control y la adquisición de datos se lleva a cabo mediante la conexión a un ordenador en el que está instalado el software Agilent Chemstation. La columna cromatográfica utilizada para la separación de los diferentes analitos es una columna en fase reversa C18 (Agilent XDB-C18 1.8 micras, 4.6 x 50 mm).



**Figura 2.5** Fotografía del sistema UPLC – UV (Agilent 1200).

Tanto en la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) como en la cromatografía líquida de ultra resolución (UPLC) la fase móvil se bombea a alta presión por una columna que contiene partículas de fase estacionaria con un diámetro de entre 1.8 y 10  $\mu\text{m}$ . A menor tamaño de partícula, más eficiente es la columna, pero mayor resistencia opone al flujo. Las partículas microporosas más comunes son aquellas esféricas e irregulares con una superficie adsorbente o una fase líquida ligada. En la

---

cromatografía en fase reversa, la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, los solutos más polares eluyen primero y la retención del soluto se incrementa aumentando la polaridad de la fase móvil. Dicha fase móvil suele estar formada por una mezcla de agua y disolvente orgánico (metanol, acetonitrilo,...). La elección del procedimiento de separación se basa en el tamaño, la polaridad y la naturaleza iónica del soluto. Dependiendo de la dificultad del problema, puede emplearse una elución isocrática, en la que la proporción de fase móvil no cambia durante el análisis, o en gradiente, donde la proporción cambia a lo largo del análisis. Esta última, se utiliza en casos más complejos, por ejemplo, en el análisis de varios contaminantes analizados simultáneamente. A la salida de la columna cromatográfica, el contaminante genera una señal en el detector de UV/VIS que se encuentra linealmente relacionada con su concentración.

#### Procedimiento.

Los posibles sólidos en suspensión presentes en la muestra se eliminan filtrándolos a través de un filtro con un tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$  (Millipore Millex<sup>®</sup> GN), y con el fin de desorber los compuestos que pudieran haber quedado retenidos sobre el filtro. La muestra se diluye mediante la adición del mismo disolvente orgánico empleado en el método de detección, en un porcentaje lo más parecido al usado en dicho método, para ello se toman 25 mL de muestra y 3 mL de acetonitrilo. Una vez filtrados los 25 mL de muestra, a continuación se lava el filtro con los 3 mL de acetonitrilo. Se mezclan ambas soluciones y el inyector automático toma una alícuota de 100  $\mu\text{L}$  que se inyecta en el UPLC.

La adición del disolvente orgánico tiene varios fines: (i) evitar la adsorción del contaminante analizado sobre el filtro, (ii) detener las posibles reacciones que pudieran tener lugar en ausencia de luz (este efecto se denomina “quenching”) e (iii) inyectar la muestra en condiciones ideales para su análisis (composición similar a la fase móvil del método cromatográfico).

Se desarrolló un método cromatográfico en gradiente para la detección de los 15 contaminantes, basado en un método desarrollado por Martínez-Bueno [Martínez-Bueno y col., 2007] específicamente para esta aplicación. Se utilizó acetonitrilo (fase

móvil A) y agua ultra pura (25 mM ácido fórmico, fase móvil B) con un caudal de la bomba de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  y se trabajó en gradiente partiendo de unas condiciones iniciales de 10% fase móvil A hasta 82% fase móvil A en 12 min, seguido de 3 min de tiempo de re-equilibrio, tiempo necesario para volver a alcanzar las condiciones iniciales. Las distintas longitudes de onda de máxima absorción así como los tiempos de retención de cada compuesto se muestran en la **Tabla 2.5**. Se define el tiempo de retención como el tiempo (generalmente medido en minutos) que la muestra pasa en el sistema cromatográfico. Se mide a partir del punto de inyección y el momento en que aparece la altura máxima del pico. Este tiempo es característico de cada analito en la fase móvil/fase estacionaria definida. En la tabla también se muestran los límites de cuantificación (LOQ) así como los límites de detección (LOD). Se define el límite de detección como aquella concentración más pequeña de analito que produce una señal instrumental significativa diferente de la señal de ruido, siendo aproximadamente tres veces la desviación estándar de la señal de ruido, y el límite de cuantificación corresponde a la cantidad o concentración de analito a partir de la cual es fiable realizar determinaciones cuantitativas y se define como 10 veces la desviación estándar de la señal de ruido. Para simplificar el análisis de la mezcla de contaminantes se utilizaron dos métodos de análisis (método 1 y método 2) ambos con las mismas condiciones de trabajo, en el cual cada método se utilizaba para analizar unos contaminantes determinados, cada uno a su longitud de onda de absorción máxima.

**Tabla 2.5** Parámetros cromatográficos de los contaminantes modelo con el método elegido.

Método 1				
Compuesto	t <sub>R</sub> [min]	Abs máx [nm]	LOD [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]
Acetaminofeno	1.187±0.027	245	1.4	4.1
Cafeína	2.143±0.030	205	0.9	2.6
Antipirina	3.223±0.015	243	2.1	6.2
Carbamazepina	5.979±0.022	211	0.8	2.4
Atrazina	6.812±0.032	223	0.6	1.8
Isoproturon	7.057±0.027	205	0.9	2.6
Hidroxibifenilo	8.305±0.039	243	1.6	4.7
Ibuprofeno	9.468±0.046	222	2.7	8
Método 2				
Ofloxacino	2.775±0.043	295	1.2	3.6
Sulfametoxazol	4.306±0.026	267	1.5	4.4
Flumequina	6.268±0.020	248	1.3	3.9
Ketorolac	6.527±0.020	321	2.0	6.1
Diclofenaco	9.249±0.031	277	2.6	7.8
Progesterona	10.162±0.031	248	1.9	5.7
Triclosan	11.168±0.047	280	5.4	10

### 2.5.3 Difracción de Rayos X

El fundamento de la difracción de rayos X (XRD, siglas en inglés) radica en el hecho de que en un cristal los átomos o iones que forman la estructura cristalina están ordenados en las tres direcciones del espacio y la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. Por tanto, un cristal actúa como red de difracción cuando un haz de rayos X incide sobre él, lo que genera un

patrón de interferencias (difracción) que contiene información estructural del sólido. La ley de Bragg relaciona la distancia entre dos planos atómicos sucesivos de un cristal y el ángulo de dispersión de la radiación que genera interferencia constructiva, según la **ecuación 2.1**:

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta \quad \text{Ecuación 2.1}$$

siendo “d” la distancia interplanar, “n” un número entero que representa el orden de difracción y “λ” la longitud de onda de la fuente de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva que proporciona información muy útil sobre la composición y estructura de los materiales. El campo de aplicación más importante de la técnica es la identificación, tanto cualitativa como cuantitativa, de las fases cristalinas presentes. Cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único. La identificación se realiza comparando la posición e intensidad relativa del difractograma obtenido con los patrones experimentales registrados y publicados por la ASTM (American Society for Testing and Materials), en particular, por el ICDD (International Centre for Diffraction Data), conocido anteriormente como JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [Matyu y col., 1987].

La difracción de rayos X permite calcular los parámetros de la celda unidad de una sustancia. Para ello hay que localizar la posición exacta de los picos del difractograma teniendo en cuenta únicamente la componente  $K_{\alpha 1}$ . En el caso del sistema tetragonal, al que pertenecen las fases anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$ , el cálculo se realiza a partir de la **ecuación 2.2**:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde “h”, “k” e “l” son los índices de Miller (los índices de Miller de un plano cristalino están definidos como los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes x, y, z de los tres lados no paralelos del cubo unitario), “d” la distancia

---

interplanar y “a” y “c” los parámetros de red de la celdilla unidad. Una vez obtenidos los parámetros a y c, se puede calcular el volumen de la celda unidad, “V” mediante la **ecuación 2.3**:

$$V = a^2 c$$

Ecuación 2.3

La ley de Bragg asume que el cristal es perfecto e infinito. El tamaño “ideal” para la difracción de rayos X estaría entre 0.5 y 10  $\mu\text{m}$ . Si los cristales son más pequeños, no se genera un máximo de difracción estrecho y los picos del difractograma se ensanchan. A partir de este ensanchamiento se puede obtener información del tamaño de cristal (refiriéndose con este término al tamaño del dominio cristalino) mediante el empleo de la fórmula de Scherrer (véase **ecuación 2.4**):

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 2.4

en la que “ $\beta$ ” es la anchura a media altura (Fwhm) del pico seleccionado y “k” un factor que depende de la morfología de la partícula y que generalmente toma el valor de 0.9 suponiendo la forma esférica de los cristales. Se selecciona el pico de mayor intensidad del difractograma, siempre que no interfiera con otros, y se tiene en cuenta únicamente la componente  $K_{\alpha 1}$  de la radiación ( $K_{\alpha 1\text{Cu}}=0,15406$  nm). Los análisis de difracción de rayos X fueron realizados en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), el equipo empleado fue un X’PertPro PANalytical X-ray diffractometer. Los difractogramas se recogieron entre 20-80° a una velocidad de 0,02° por paso y un tiempo de acumulación de 50 s/paso.

#### 2.5.4 *Isotermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub>*

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> nos proporcionan información sobre el área superficial, el volumen de poros y su distribución de un sólido. Se pueden encontrar en la literatura seis tipos distintos de isotermas, denominadas I-VI según la clasificación de la IUPAC, cuya forma depende de la naturaleza del material y refleja las diferencias existentes en las energías de interacción entre sólido y gas.

Para calcular el área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) de un sólido a partir de la isoterma de adsorción de gases se utiliza el método BET, propuesto por Brunauer, Emmett y Teller [Brunauer y col., 1938], que relaciona el volumen de gas adsorbido a una determinada presión parcial con el volumen adsorbido en una monocapa según la **ecuación 2.5**:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(c-1)}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

donde “ $P$ ” es la presión de equilibrio, “ $P_0$ ” la presión de saturación de vapor, “ $V$ ” el volumen de gas adsorbido a una presión relativa  $P/P_0$ , “ $V_m$ ” el volumen adsorbido por la monocapa y “ $c$ ” una constante relacionada con el calor de adsorción. El método BET sólo puede ser aplicado en una región concreta de las isotermas, situada en un rango limitado de presiones relativas, que se ajuste a una recta en la representación de  $P/V(P_0-P)$  frente a  $P/P_0$ . En el caso de las isotermas de tipo IV se encuentra generalmente entre 0.05 y 0.35, aunque hay que tener en cuenta que depende del sistema en estudio y de la temperatura de operación.

Las isotermas de adsorción-desorción se obtuvieron a -196 °C en un equipo volumétrico Micromeritics Tristar 3000 perteneciente a la Unidad de Apoyo del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Previamente al análisis, las muestras se sometieron a un tratamiento de desgasificación a 250°C K y presión  $< 1.33 \times 10^{-2}$  Pa con el objetivo de obtener una superficie limpia y seca, libre de especies adsorbidas débilmente en la superficie del material. Estas medidas se realizaron utilizando el xerogel procedente del sol de óxido de titanio preparado, tras evaporación a 25°C.



---

### 2.5.5 *Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TAG-DTA)*

La termogravimetría (TGA, siglas en inglés) y el análisis térmico diferencial (DTA, siglas en inglés) son dos técnicas de análisis térmico que pueden ser empleadas de forma combinada para el seguimiento simultáneo de los cambios en el peso de la muestra y de la naturaleza de los procesos endotérmicos y exotérmicos que tienen lugar en una sustancia, cuando ésta se somete a una variación de temperatura controlada.

En una termogravimetría se determina la pérdida o la ganancia de masa en función de la temperatura, que suministra información sobre la estabilidad térmica y composición tanto de la muestra como de los productos que puedan formarse durante el proceso. La derivada del termograma permite una más fácil determinación de la temperatura a la que la velocidad de cambio de masa es máxima, ya que los máximos de las curvas se corresponden con los puntos de inflexión de las curvas termogravimétricas. El instrumento que permite la medida continua del peso de la muestra en función de la temperatura se denomina termobalanza; está constituida por un sistema de balanza y un horno donde se sitúa la muestra.

El análisis térmico diferencial (DTA) detecta los cambios físicos o químicos que acompañan a la liberación o absorción de calor en un material al someterlo a un programa de temperatura, permitiendo estimar la magnitud de estas transiciones energéticas y determinar si se trata de procesos exotérmicos o endotérmicos. En este caso, a medida que el horno se calienta se registra de forma continua la desviación de temperatura de la muestra en relación con una temperatura de referencia.

El análisis térmico de los materiales se llevó a cabo en un equipo Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e. Las muestras se calentaron entre 25°C y 900°C a una velocidad de 5 °C min<sup>-1</sup> bajo una atmósfera dinámica de aire seco de 75 mL min<sup>-1</sup>.

### 2.5.6 *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*

La Microscopía Electrónica, tanto de transmisión como de barrido (SEM, siglas en inglés), así como las técnicas asociadas a ella, como la espectroscopia de energía

dispersiva de rayos X y de pérdida de energía de electrones, proporcionan información local (y no media, como ocurre en la mayoría de técnicas) sobre una muestra bombardeada con un haz de electrones de alta energía (20-1500 kV) a partir de los fenómenos de interacción detectados. La muestra ha de ser conductora o en su defecto recubierta con un material conductor como el carbón grafito o el oro.

Los fenómenos más importantes en esta técnica son la emisión de electrones secundarios de baja energía -hasta 50 eV- y la emisión de electrones retrodispersados (BSE, siglas en inglés), de mayor energía –entre 50 eV y la energía del haz incidente-. La microscopía construye imágenes con gran rango de ampliación y profundidad de campo a partir de los electrones detectados. Los electrones de baja energía son aquellos que consiguen salir de la muestra, mientras que la intensidad de los BSE depende del número atómico promedio de la muestra, lo que permiten generar imágenes donde las zonas más brillantes corresponden a las zonas con mayor número atómico promedio.

De esta forma las imágenes obtenidas permiten conocer las características morfológicas y grado de recubrimiento de la película depositada. Las micrografías de SEM (siglas en inglés) se registraron en un microscopio Hitachi S-3400II de 15 kV ubicado en el laboratorio de la PSA (**Figura 2.6**).



**Figura 2.6** Fotografía del Microscopio Hitachi S-3400.

---

### 2.5.7 *Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)*

La Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, siglas en inglés) es una espectroscopia semi cuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría, estado de oxidación y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

Puesto que la energía del haz incidente es " $h\nu$ ", si el fotoelectrón sale con una energía cinética " $EK$ ", la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura " $EL$ " del átomo en particular, característica de cada elemento según la **ecuación 2.6**:

$$EL = h\nu - EK$$

Ecuación 2.6

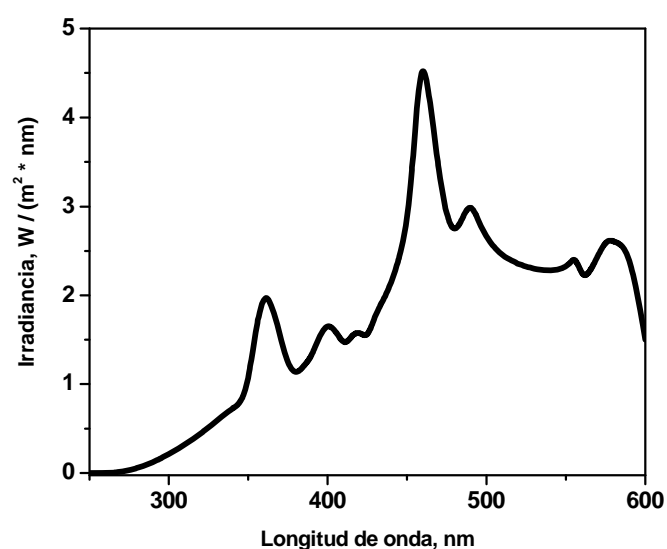
Para ello es necesario trabajar en condiciones de Ultra Vacío (UHV, ultra high vacuum). Los análisis de XPS fueron realizados en un espectrómetro VG Escalab 200R con radiación monocromática Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV) y una fuente de rayos X de 120 W de potencia y un analizador de electrones hemiesférico, perteneciente al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). Las muestras una vez colocadas en el portamuestras se introdujeron en la cámara de pretratamiento para someterlas al proceso de desgasificación a 25°C y  $10^{-3}$  Pa durante 5 h antes de ser transferidos a la cámara de análisis. La presión residual durante la adquisición de datos se mantuvo por debajo de  $3 \times 10^{-7}$  Pa. Las regiones energéticas correspondiente a los elementos de interés (Ti2p, Si2s, O1s, S2p, P2p, Na1s, Cl2p, N1s, F1s) se escanearon tanta veces como fue necesario para obtener una relación señal ruido aceptable. Los espectros se corrigieron tomando como referencia el C1s (284.6 eV).

## 2.6 Ensayos de actividad fotocatalítica

### 2.6.1 *Simulador Solar*

#### Descripción del equipo y fundamento teórico

Al objeto de estudiar, a nivel de laboratorio, la fotoactividad de diferentes materiales y durabilidad del catalizador inmovilizado así como la efectividad de los tratamientos de regeneración, se llevaron a cabo una serie de experimentos bajo radiación solar simulada en un simulador solar (SUNTEST XLS +; Heraeus, Alemania), equipado con una lámpara de arco de Xenón de 2.2 kW. El espectro de emisión de la lámpara proporcionado por el fabricante para longitudes de onda comprendidas entre 250-600 nm se muestra en la **Figura 2.7**. En la **Figura 2.8** se muestra una fotografía del simulador solar SUNTEST situado en el laboratorio de la Plataforma Solar de Almería.



**Figura 2.7** Espectro de emisión generado por el simulador solar entre 250 y 600 nm.



**Figura 2.8** Fotografía del simulador solar SUNTEST XLS + instalado en el laboratorio de la PSA.

Se adaptó un filtro especial de vidrio a la lámpara para evitar el paso de luz de longitudes de onda inferiores a 290 nm. La potencia de la lámpara puede ser ajustada entre 250 y 765 W m<sup>-2</sup> en el rango de 290 a 800 nm, correspondiendo el 9 % de dicho valor a radiación UV (290 a 400 nm). En este trabajo, la potencia de la lámpara se fijó en 765 W m<sup>-2</sup>. Durante el tiempo de tratamiento la temperatura se mantuvo entre 30-36°C.

### Procedimiento

El reactor fotocatalítico diseñado consistió en un tubo de vidrio Pyrex (vidrio de características similares al utilizado en el reactor solar de óptica CPC), de 20 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro interno. Atendiendo a sus dimensiones, el volumen del tubo resulta ser de 98.2 mL. En su interior se introdujeron 115 gr de esferas (peso total soporte + catalizador). Mediante tubos de silicona conectados en los extremos del reactor, éste se comunicaba con un tanque de volumen 2 L en el que se introduce el agua con los contaminantes en la matriz deseada que, con ayuda de una bomba peristáltica, se impulsa hacia el interior del tubo en modo de recirculación, con un caudal de 0.45 L min<sup>-1</sup>. El volumen total de agua tratada fue de 1 L.

### 2.6.2 *Planta piloto para tratamiento de aguas mediante fotocátalisis solar*

#### Descripción del fotorreactor

Los experimentos de degradación de contaminantes mediante fotocátalisis heterogénea llevados a cabo en este trabajo, se han realizado en un campo de captadores cilindro parabólicos compuestos (CPC) ubicado en la PSA (latitud 37 °N, longitud 2.4 °W), con radiación solar natural.

En la PSA existen dos prototipos gemelos formados por dos módulos CPC dispuestos en serie cada uno, con 3 m<sup>2</sup> de superficie irradiada. El reflector CPC está fabricado con aluminio altamente anodizado. Cada uno de los módulos está montado sobre un marco y consta de 12 tubos, estando la estructura inclinada con un ángulo igual a la latitud local del emplazamiento (37°). El fluido de trabajo circula por los tubos de los CPC hasta un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado de 35 L de capacidad mediante tubos opacos de HDPE (polietileno de alta densidad). Una bomba centrífuga (PAN WORLD, Modelo: NH-100 PX, 100 W) devuelve el fluido a los CPC a un caudal constante de 22 L min<sup>-1</sup>, siguiendo un modo de operación en recirculación. De este modo, el flujo, en régimen turbulento, se establece en un circuito formado por tubos de vidrio irradiados y tubos opacos. Las características y dimensiones del fotorreactor se resumen en la **Tabla 2.6**.

**Tabla 2.6** Características de cada prototipo de fotorreactor CPC para aplicaciones de fotocátalisis solar.

Prototipo del fotorreactor CPC (PSA)		Fotorreactor utilizado
Número total de tubos	24	2
Longitud total de cada tubo	1.502 mm	1.502 mm
Longitud irradiada en cada tubo	1.415 mm	1.415 mm
Diámetro exterior de cada tubo	32 mm	32 mm
Diámetro interno de cada tubo	28 mm	28 mm
Transmisividad de cada tubo	$0,900 \leq \tau \leq 0,915$ ( $\lambda \geq 350$ nm)	$0,900 \leq \tau \leq 0,915$ ( $\lambda \geq 350$ nm)
Reflectividad media (300-390 nm)	0,895	0,895
Área total iluminada en el reactor	3,0168 m <sup>2</sup>	0.27 m <sup>2</sup>
Volumen total (min-máx.) (L)	30 - 40 L	10 L
Volumen total iluminado en cada reactor	22 L	0,96 L
Caudal	22 L min <sup>-1</sup>	0.45 L min <sup>-1</sup>
Material de cada tubo	Borosilicato	Borosilicato

Cada uno de los tanques esféricos dispone también de un dispositivo que permite introducir algunos elementos durante un ensayo tales como reactivos, gases (aire, oxígeno, gas inerte, etc.), un electrodo de pH o cualquier otro elemento útil. Por otro lado, en la tubería de entrada al tanque se ha insertado un termopar (PT-100, Philips, Digital-280), que indica la temperatura en cada instante en el agua de ensayo. Seguidamente, en la **Figura 2.9**, se presenta una fotografía del fotorreactor.



**Figura 2.9** Fotografía del fotorreactor CPC con capacidad para tratar 35 L de agua (izquierda). En el detalle, fotografía de los tubos de un módulo de CPC (derecha, superior) y fotografía del tanque y bomba de recirculación (derecha, inferior).

### Procedimiento

Durante los experimentos de fotocatalisis con el catalizador inmovilizado se utilizó el mismo procedimiento en todos los ensayos operando de forma discontinua. En este caso, se modificó la configuración del sistema de modo que se trató un volumen total de agua de 10 L, utilizando 2 tubos de vidrio rellenos con el fotocatalizador. En estas condiciones, la superficie total iluminada fue de  $0.27 \text{ m}^2$  y el volumen irradiado de  $0.96 \text{ L}$  (**Figura 2.10**).



**Figura 2.10** Fotografía del fotorreactor CPC utilizado para los ensayos fotocatalíticos con el sistema inmovilizado: vista general del CPC (derecha); vista en detalle del tubo relleno con esferas de vidrio (izquierda).

En primer lugar se llena la instalación con 10 L de agua desmineralizada, y se adiciona la concentración deseada de los contaminantes cuya degradación se quiere estudiar como se ha mencionado anteriormente. El sistema se opera en recirculación,

126



---

alcanzándose una completa homogeneización de los compuestos una vez transcurridos 15 min. Esta etapa se lleva a cabo con los captadores solares cubiertos, con objeto de evitar cualquier posible efecto que pueda tener la radiación solar sobre la mezcla durante la etapa de homogeneización. En este punto, se toma una muestra para comprobar la concentración inicial de los contaminantes presentes en el sistema. A continuación, se descubren los captadores iniciándose así el estudio de la reacción fotocatalítica en condiciones de irradiación solar. La frecuencia de toma de muestras se adaptó a los requerimientos de cada estudio.

### **2.6.3 Medida de la radiación UV**

#### Descripción del equipo y fundamento teórico

Dependiendo del emplazamiento, la radiación UV sufre variaciones en su intensidad por posibles alteraciones de los agentes atmosféricos que la atenúan, así como por las condiciones meteorológicas siempre cambiantes. Sin embargo, el estudio de los distintos fenómenos atenuadores de la radiación indica que la presencia de nubes es el factor predominante en la región UV [Blanco, 2002]. Las nubes producen, por tanto, una gran disminución de la cantidad de fotones UV que alcanzan la superficie terrestre, aunque su distribución espectral no se ve alterada.

El estudio del rendimiento de los procesos de fotocátalisis solar, se debe realizar mediante el análisis de la degradación del compuesto que se desea eliminar del agua en función del tiempo transcurrido y la radiación incidente sobre el reactor. Se trata de una aproximación que integra la densidad de energía radiante del espectro solar útil para la fotocátalisis solar [Malato y col., 2000].

El equipo utilizado en este trabajo para la medida de la radiación UV global es el radiómetro KIPP&ZONEN, modelo CUV3, con una sensibilidad de  $264 \text{ mV/W}\cdot\text{m}^2$  que se encuentra montado en una plataforma inclinada el mismo ángulo que los captadores cilindro parabólicos ( $37^\circ$ ). Este radiómetro proporciona datos en términos de radiación incidente,  $W_{UV}/\text{m}^2$  para longitudes de onda inferiores a 400 nm. Esta medida de energía media incidente por unidad de superficie es una aproximación válida cuando los tiempos empleados en los experimentos son suficientemente largos en

comparación con los que se producen en las fluctuaciones de radiación. En la **Figura 2.11** se muestra una fotografía del radiómetro empleado en este trabajo.



**Figura 2.11** Fotografía del radiómetro de UV global empleado en los ensayos realizados en la Plataforma Solar de Almería.

La radiación solar incidente sobre el fotorreactor se incluye en los cálculos cinéticos de los experimentos de degradación, mediante una aproximación matemática que permite comparar y combinar experimentos llevados a cabo en diferentes días con diferentes condiciones meteorológicas (presencia de nubes). Para ello se usa una relación entre el tiempo experimental ( $t$ ), el volumen de la planta ( $V_t$ ), la superficie de los captadores iluminada ( $A_r$ ) y la densidad de la radiación ( $UV_G = W_{UV} \text{ m}^{-2}$ ) medida por el radiómetro. Como los datos de radiación son recogidos continuamente, se puede calcular el promedio de la radiación incidente sobre la superficie del colector ( $\overline{UV}_{G,n}$ ) para cada período de tiempo ( $t$ ), y además calcular la energía acumulada en ese período. Consecuentemente, la cantidad de energía recogida por los captadores (por unidad de volumen) desde el comienzo del experimento hasta que cada muestra es tomada puede ser expresada mediante la siguiente ecuación (**ecuación 2.7**):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad \text{Ecuación. 2.7}$$

Donde " $t_n$ " es el tiempo experimental de cada muestra y " $Q_{UV,n}$ " es la energía acumulada (por unidad de volumen,  $\text{kJ L}^{-1}$ ) incidente en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento.

---

En ocasiones, resulta más útil representar los resultados de degradación obtenidos durante los procesos fotocatalíticos solares frente al tiempo de iluminación ( $t_{30W}$ ), en lugar de en términos de  $Q_{UV,n}$  (energía acumulada). Para este propósito puede asumirse que la radiación UV solar media en un día perfectamente soleado durante 2 horas alrededor del mediodía es aproximadamente de  $30 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ . La expresión que permite calcular el tiempo de iluminación viene dada por la **ecuación 2.8**.

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV V_i}{30 V_T}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde  $t_n$  es el tiempo experimental para cada muestra, UV es la radiación solar ultravioleta media medida durante  $\Delta t_n$ ,  $t_{30W}$  es el tiempo de iluminación normalizado,  $V_i$  es el volumen del reactor iluminado y  $V_T$  el volumen total del fotorreactor.

La mayor parte de los resultados obtenidos en los estudios fotocatalíticos descritos en este estudio han sido representados en función del tiempo de iluminación ( $t_{30W}$ ).

#### **2.6.4 Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio Fischeri* (Biofix® Lumi) (UNE\_EN\_ISO-11348\_1998)**

En la actualidad existen diversos ensayos de laboratorio para la determinación experimental de la biotoxicidad aguda de un agua determinada. La respuesta biológica de ciertos organismos expuestos a ésta, permite tomar decisiones acerca de si el vertido es apropiado o no, así como de las consecuencias que podría tener sobre algunos de los parámetros de calidad del medio ambiente. Sin embargo, los ensayos de toxicidad no proporcionan una respuesta absoluta al riesgo que un efluente en particular puede suponer para la población humana. Es decir, una escasa toxicidad sobre peces u otros animales de laboratorio no implica el mismo efecto para el ser humano.

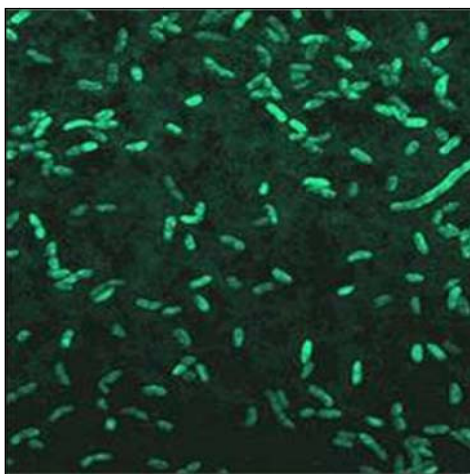
Diversas correlaciones sobre la toxicidad en diferentes especies han sido anteriormente descritas, pero aun así no es fácil extrapolar los resultados obtenidos de unas especies a otras, o utilizarlos para hacer predicciones sobre los efectos dañinos

que un agua tratada o efluente podrían tener sobre el ser humano y el medio ambiente [Hodson, 1985].

### Fundamento teórico

Este bioensayo determina la toxicidad aguda de un agua basándose en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*, NRRL B-11177) en presencia de agentes contaminantes. La toxicidad se expresa como la concentración de compuesto que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial ( $EC_{50}$ ) para contaminantes puros, y como porcentaje de inhibición de la emisión de luz para aguas conteniendo diferentes contaminantes.

*Vibrio fischeri* (véase **Figura 2.12**) es una bacteria gram negativa, anaerobia facultativa, de la familia *Vibrionaceae* cuya característica más representativa es la bioluminiscencia (producción de luz por parte de ciertos organismos vivos). Es importante destacar la estabilidad en la emisión de luz así como la gran sensibilidad que presenta a una amplia variedad de sustancias tóxicas.



**Figura 2.12** Imagen de bacterias de la especie *Vibrio fischeri*.

La reacción de bioluminiscencia bacteriana está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y es indicativa del estado metabólico de la célula, de modo que una disminución de la bioluminiscencia indica la disminución de la respiración celular. Los contaminantes físicos, químicos y biológicos afectan a la

---

respiración celular alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y lípidos y modificando por tanto el nivel de emisión de luminiscencia.

Las posibles interferencias que se pueden encontrar en la medida de la toxicidad aguda mediante este método pueden tener lugar cuando: i) se utilizan sustancias insolubles, débilmente solubles o volátiles, así como las sustancias que reaccionen con la disolución de ensayo, es decir, con el NaCl; ii) son producidas pérdidas de luminiscencia provocadas por la absorción o la dispersión de la luz en caso de aguas fuertemente coloreadas o turbias y, finalmente; iii) las concentraciones de sal en la muestra inicial son superiores a  $20 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl, o los contenidos de otros compuestos que produzcan una osmolaridad equivalente que pueden conducir a efectos hiperosmóticos.

### Procedimiento

En este trabajo de investigación se han empleado *kits* comercialmente conocidos como BioFix<sup>®</sup> Lumi, bacterias luminiscentes para 200 determinaciones Macherey-Nagel (referencia: 945 007), que incluye la solución reconstituyente. Cada *kit* de bacterias incluye un certificado de calidad en conformidad con la UNE\_EN\_ISO 11348-3.

El luminómetro empleado para la medida de la bioluminiscencia emitida por las bacterias es conocido comercialmente como Biofix<sup>®</sup> Lumi-10 (Macherey-Nagel), y dispone de un detector contador ultra rápido de fotones (*Ultra Fast Single Photon Counter*), con un rango espectral de 380 a 630 nm, dando como respuesta el efecto inhibitor o porcentaje de inhibición de la actividad bioluminiscente de la bacteria después de 5, 15 y 30 min de exposición.

El tratamiento de las muestras previo a su análisis requiere, en primer lugar, la eliminación de sólidos en suspensión mediante su filtración a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de  $0.22 \mu\text{m}$  (Millipore Millex<sup>®</sup> GN). Las muestras que sean coloreadas deben ser diluidas para reducir el color, de forma que no interfiera en la medida.

En primer lugar es necesario medir el pH de las muestras y ajustarlo, si es preciso, entre 6 y 8.5. Después, se ajusta la salinidad de las muestras al 2% (p/v) mediante la adición de NaCl sólido.

A continuación se procede a la reconstitución de las bacterias liofilizadas adicionando 11 mL de solución reconstituyente (referencia: 945 007), previamente atemperada a 4°C en el frigorífico durante 30 min. Al cabo de este tiempo se dosifican 500 µL de suspensión bacteriana en cada vial y, después de 10 min de estabilización (siempre a 15° C), se realiza la medida de luminiscencia inicial. Una vez finalizada ésta se añaden 500 µL de la muestra y se espera el tiempo de incubación requerido (5, 15 ó 30 min.). Inmediatamente después de realizar la medida final de intensidad de luz (pasado el tiempo de incubación), se ha obtenido el porcentaje de inhibición correspondiente a esa muestra.

En todos los ensayos, se lleva a cabo una evaluación de la viabilidad de las bacterias una vez reconstituidas. Para ello se prepara un control con igual procedimiento al descrito anteriormente pero al que se le añaden 500 µL de solución salina al 2% en lugar de una muestra.

## 2.7 Ensayo de desinfección

Cuando el agua a tratar va a ser reutilizada, debe estar libre de bacterias fecales como la Escherichia Coli. De acuerdo con la legislación española para la reutilización del agua [Real Decreto 1620/2007], el recuento total de bacterias como unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC mL<sup>-1</sup>) no debe exceder ciertos límites, dependiendo de la forma de reutilización, por ejemplo, inferior a 100 UFC mL<sup>-1</sup> para su reutilización industrial y riego de árboles, menor de 10 UFC mL<sup>-1</sup> para el riego de los pastizales y la recarga de los acuíferos, por debajo de 2 UFC mL<sup>-1</sup> para los jardines y el uso recreativo. Los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales suelen tener una carga muy alta de bacterias superior a 10<sup>5</sup> UFC mL<sup>-1</sup> y una alta carga de coliformes totales mayor de 10<sup>3</sup> UFC mL<sup>-1</sup>.

Una parte de este trabajo fue la evaluación de la eficacia de la desinfección de la fotocatalisis heterogénea mediante TiO<sub>2</sub> inmovilizado. La evaluación se realizó por el método de recuento de placas sencillas con dos diferentes medios de cultivo en placas de Petri estándar llamado recuento en placas heterotróficas.

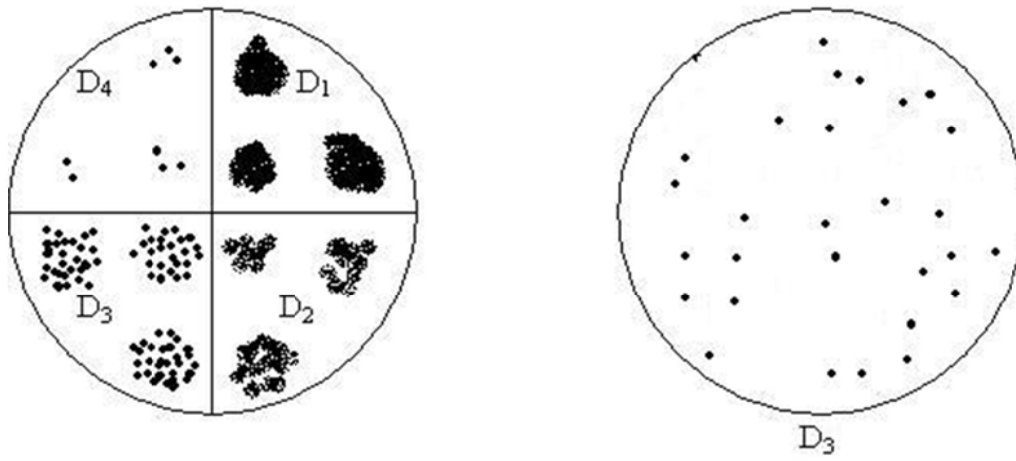
---

Como medio de cultivo se ha utilizado Luria Agar para el recuento total de bacterias y Agar Endo para coliformes totales. Ambos medios de cultivo son rehidratados, y esterilizados en autoclave a 121°C durante 15 minutos. Posteriormente, la suspensión de agar se deja enfriar, se dispersa en placas Petri, que se almacenan después en el frigorífico a 4°C hasta su posterior uso.

Las muestras se almacenan en oscuridad, si no es posible realizar un análisis rápido, de lo contrario, las muestras se diluyen en serie 10 (D1), 100 (D2), 1.000 (D3) y 10.000 (D4) con PBS (tampón fosfato solución). Las soluciones se inoculan con un volumen específico en el agar Petri (total y coliforme), y se incuban a 37° durante 24 horas. Después de la incubación se procede al recuento de las colonias y el número de UFC se calcula mediante la **ecuación 2.9**.

$$UFC/ml = \text{número de colonias} / \text{volumen de muestra en placa (ml)} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Hay dos formas de realizar el recuento en placas. Por lo general 3 gotas de solución de la muestra problema con un volumen de 20 µL que se aplican sobre el plato que se subdivide en cuatro secciones para aplicar las cuatro diluciones (D1 - D4), o una gota de 50 µL de muestra que se aplica y se extiende en el plato entero (ver **Figura 2.13**). Las muestras de este trabajo fueron tratadas en ambos sentidos. Para obtener un buen valor promedio con desviación estándar, se realizaron tres réplicas de cada muestra. Los coliformes totales se midieron sólo a través de la dispersión puesto que en el caso de Agar Endo no es conveniente hacer diluciones.



**Figura 2.13** Imagen de la técnica de recuento de placas. A la izquierda, placa dividida en cuatro secciones con las 4 diluciones. A la derecha, placa por dispersión.



---

## 2.8 Referencias

Blanco J., Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua. Tesis Doctoral. Universidad de Almería, 2002.

Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *Adsorption of gases in Multimolecular*, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.

Cullity B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, EEUU (1959).

Hodson P.V., *A comparison of the acute toxicity of chemicals to fish, rats and mice*, J. Appl. Toxicol. 5 (1985) 220.

Malato S., Blanco J., Richter C., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., *Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Oxamyl*, Solar Energ. Mat. Sol. C. 64 (2000) 1.

Martínez-Bueno M. J., Agüera A. Gómez M. J., Hernando M. D., García-Reyes J. F., Fernández-Alba A. R., *Application of Liquid Chromatography Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater*, Anal. Chem., 79 (2007) 9372.

Matyi R. J., Schwartz L. H., Butt J. B., *Particle Size, Particle Size Distribution, and Related Measurements of Supported Metal Catalysts*, Catal. Rev. Sci. Eng. 29 (1987) 41.

Real Decreto 1620/2007, Boletín oficial del Estado <http://www.boe.es/boe/dias/2007/12/08/pdfs/A50639-50661.pdf>.

Standard Methods for the Examination of water and Wastewater, Ed: Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D., 1998, United Book Press Inc., 20<sup>th</sup> edition, American Public Health Association; American Waterworks Association; Water Environment Federation; Baltimore, Maryland.

Sirisuk A., Hil, C. G., Anderson M. A., *Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings*, Catal. Today 54 (1999) 159.

**CAPÍTULO 3: SELECCIÓN DEL  
CATALIZADOR. ESTUDIOS PREVIOS DE  
ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA Y  
CARACTERIZACIÓN**

---



---

## **3 Selección del catalizador. Estudios previos de actividad fotocatalítica y caracterización**

### **3.1 Objetivo**

El objetivo inicial planteado en este trabajo ha sido la selección de un fotocatalizador inmovilizado que reúna las cualidades necesarias para una aplicación a escala de planta piloto. Los parámetros a tener en cuenta para la selección del fotocatalizador han sido: i) la actividad fotocatalítica, propiedad esencial para la aplicación de estos sistemas a escala real; ii) la adherencia del recubrimiento fotocatalítico al sustrato, iii) el tiempo de vida del fotocatalizador durante el máximo número de ciclos de tratamiento.

En la primera parte de este trabajo se realizó una selección de diferentes materiales ampliamente utilizados como sustrato en aplicaciones fotocatalíticas tales como materiales de vidrio de diferentes geometrías, materiales bi-funcionales basados en un adsorbente y un fotocatalizador y un sustrato metálico de acero inoxidable. Esta selección de materiales se ha llevado a cabo evaluando la actividad fotocatalítica en la degradación de diferentes contaminantes emergentes a escala laboratorio en el simulador solar descrito en el Capítulo 2. Una vez analizadas las propiedades fotocatalíticas de los distintos sistemas, se seleccionó aquel que mejores resultados de actividad mostró. Para conocer las propiedades físico-químicas del fotocatalizador desarrollado, se realizó un análisis de las fases cristalinas mediante difracción de rayos X, área superficial mediante isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, cambios de fase y pérdidas de peso mediante análisis termogravimétrico y análisis de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido.

## 3.2 Diseño Experimental

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los diferentes materiales, primero se realizó un estudio preliminar seleccionando un sistema sencillo formado por una mezcla de tres contaminantes: fenol, flumequina y ácido nalidíxico. La selección de estos contaminantes viene definida por trabajos previos realizados por Sirtori y col. [Sirtori y col., 2011], que muestran una rápida degradación de los mismos con el tiempo de reacción, lo cual permite evaluar las propiedades fotocatalíticas de los diferentes materiales seleccionados de forma rápida y sencilla.

Una vez realizados estos ensayos, se evaluaron las propiedades fotocatalíticas en un sistema más complejo formado, en este caso, por una mezcla de 15 CEs, representativa del efluente de una EDAR, entre los que se incluyen antibióticos, herbicidas y productos de cuidado personal. Los experimentos se llevaron a cabo en un simulador solar con un volumen total de agua tratada de 1L y un volumen de catalizador de 44 cm<sup>3</sup> (aproximadamente 115 g de esferas). El agua introducida en el tanque se recirculó previamente durante 15 min. Tras este tiempo se añadieron los compuestos modelo seleccionados en cada caso a una concentración determinada, sometiendo al sistema a recirculación durante el tiempo necesario para estabilizar los procesos de adsorción-desorción que tienen lugar en el lecho fotocatalítico. Transcurrido este tiempo, se procedió a la toma de la primera muestra que se denominó como  $t_{30W} = 0$  min.

Las muestras se filtraron mediante una jeringa de 0.22 μm PTFE (Millipore Millex<sup>®</sup> GN) para la determinación del COD y para el análisis mediante UPLC. En el segundo caso, el filtro se lavó con una cantidad conocida de acetonitrilo, mezclando ambas soluciones. De esta última, se tomó una alícuota (1 μL) que se inyectó en el sistema de análisis por cromatografía UPLC. Las muestras se recogieron en un intervalo de tiempo de 15 min, determinando de esta forma la variación de la concentración inicial con el tiempo de reacción.

---

### 3.3 Selección del sistema inmovilizado

#### 3.3.1 *Estudio preliminar del fotocatalizador sobre diferentes sustratos*

Una buena parte de los estudios descritos en la bibliografía relacionados con los catalizadores inmovilizados, se basan en el empleo de recubrimientos preparados por el método de *dip-coating* generalmente a través de la preparación de un sol de TiO<sub>2</sub>. Estos recubrimientos fotoactivos están generalmente constituidos por nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de tamaño y cristalinidad controlada, cuya porosidad se puede modular mediante el empleo de agentes generadores de poros.

Teniendo en cuenta el carácter práctico de este trabajo, uno de los objetivos planteados inicialmente fue desarrollar un método de preparación del sistema inmovilizado fácil y sencillo, de forma que se pueda preparar grandes cantidades de material inmovilizado. Como se ha detallado en la descripción de la parte experimental de este trabajo (Cap. 2), se preparó un sol de titanio seleccionando isopropóxido de titanio como precursor de la fase activa [Chen y Dionysiou, 2006a, Chen y Dionysiou, 2006b; Chen y Dionysiou, 2007]. Tras el proceso de peptización y para aumentar su viscosidad, se le añadió una solución de polietilenglicol. Finalmente con el objetivo de aumentar la cantidad de óxido de titanio en el material final, se incorporó a esta mezcla el TiO<sub>2</sub> P25. La ventaja de este método de preparación es que en una sola impregnación, se consigue depositar una cantidad de catalizador suficientemente elevada como para obtener materiales con fotoactividad de forma económicamente viable, que permita el escalado en la producción de catalizador.

En lo que respecta a los materiales utilizados como sustratos, el vidrio es uno de los soportes más interesantes y utilizados en el campo de la fotocatalisis. Este material presenta una elevada transmitancia en el rango UV-A, con valores cercanos al 100% a la longitud de onda de activación del óxido de titanio. Además, su superficie rica en grupos hidroxilo, facilita la interacción con los precursores de la fase activa. Otra ventaja de este material es su resistencia térmica, lo que favorece la fijación del recubrimiento y la eliminación de compuestos procedentes de la síntesis. Algunos de los puntos negativos que se pueden asociar a este material son su elevado peso y su fragilidad lo que hace complicada su manipulación. En lo que respecta a su

conformación, los anillos Raschig y las esferas son algunas de las configuraciones más utilizadas en la bibliografía [Al – Ekabi y Serpone, 1988]. En el caso de los anillos Raschig su estructura abierta reduce la pérdida de carga y aumenta la superficie disponible por volumen de catalizador. Por otro lado, las esferas de vidrio generan una mayor pérdida de carga en el sistema, pero presentan la ventaja asociada a la sencillez del proceso de recubrimiento. Como se ha comentado anteriormente, la técnica de *dip-coating* es una de las formas más utilizadas en la literatura para la deposición de recubrimientos sobre sistemas de vidrio partiendo de un sol que contenga el precursor de la fase activa.

Los materiales basados en sílica son otra alternativa interesante, puesto que estudios realizados muestran que la incorporación de  $\text{TiO}_2$  mejora la actividad fotocatalítica [Al – Ekabi y Serpone, 1988; Matthews, 1987; Mikula y col., 1995; Suárez y col., 2008]. La interacción entre ambos compuestos puede dar lugar a la generación de nuevos centros activos incluso más activos que los materiales de partida, mejorando la resistencia, la estabilidad térmica y el área superficial del material final [Minero y col., 1992]. Entre los compuestos que contienen silicio, las mezclas formadas por  $\text{SiMgOx}:\text{TiO}_2$  han mostrado excelentes resultados en la degradación de contaminantes en fase gas [Hewer, 2009; Suárez y col., 2008; Suárez y col., 2011b], tanto en condiciones de laboratorio como bajo condiciones de radiación solar. Estos materiales bifuncionales, formados por un adsorbente y un fotocatalizador, no sólo muestran una elevada eficiencia fotocatalítica, sino que favorecen la mineralización, evitando la formación de productos secundarios de la reacción [Suárez y col., 2008]. El silicato de magnesio presenta una elevada capacidad de adsorción, con una elevada área superficial y volumen de poros, además de presentar una alta concentración de grupos hidroxilo lo que puede favorecer un aumento de la velocidad de reacción.

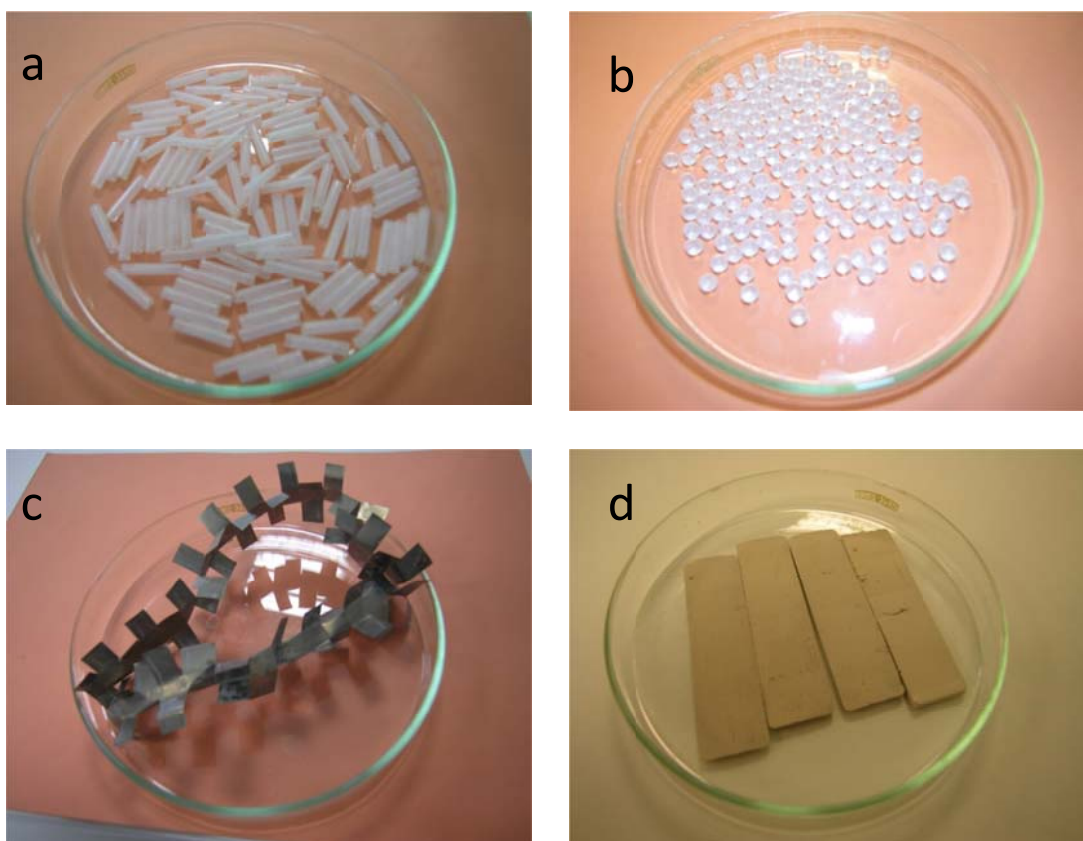
Otros soportes como el acero inoxidable o el aluminio, presentan ciertas ventajas como su bajo precio, su elevada resistencia mecánica y, en el caso del aluminio, su ligereza y su facilidad de manipulación y conformación en diferentes geometrías [Suárez y col., 2013]. Para favorecer la interacción con la fase activa, estos materiales se suelen modificar química o térmicamente mediante varias técnicas para generar una fase de óxido en su superficie. Entre los tratamientos más utilizados se encuentran



---

el anodizado, el tratamiento térmico o el tratamiento químico [Meille, 2006]. Aunque hay pocos estudios con este material para tratamiento de contaminantes, Candal y col., [Candal y col., 1998] desarrollaron un sistema  $\text{TiO}_2$ /aluminio, preparados por sol-gel con buena actividad fotocatalítica, pero con baja estabilidad del recubrimiento como consecuencia de la corrosión del sustrato con el tiempo de reacción.

En este estudio se ha seleccionado el sustrato más adecuado para inmovilizar el óxido de titanio, analizando la influencia del tipo de sustrato, como su geometría y cantidad de óxido de titanio en la actividad fotocatalítica. En todos los casos, se ha utilizado el mismo procedimiento experimental para depositar el óxido de titanio, manteniendo constante el tiempo de inmersión y de extracción, así como el tipo y tiempo de secado. Para ello se seleccionaron sustratos de vidrio sodocálcico, en forma de anillos Rasching (**Figura 3.1.a**) y esferas (**Figura 3.1.b**), láminas de acero inoxidable (**Figura 3.1.c**) y placas de material cerámico basadas en  $\text{SiMgOx}:\text{TiO}_2$  (**Figura 3.1.d**). Los materiales de acero inoxidable-anodizado fueron suministrado por el Departamento de Química Aplicada de la Universidad del País Vasco y los materiales cerámicos basados en  $\text{SiMgOx}:\text{TiO}_2$  fueron preparados por el grupo de Ingeniería de Procesos Catalíticos (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC). En este último caso, estudios previos recogidos en la literatura, tanto de actividad fotocatalítica como de caracterización físico-química, determinaron que una relación  $\text{SiMgOx}:\text{TiO}_2$  óptima de 1:1 (% en peso) y una temperatura de calcinación de  $500^\circ\text{C}$ , permite obtener materiales de resistencia mecánica y propiedades texturales adecuadas. La incorporación del  $\text{TiO}_2$  en la mezcla cerámica (sistemas incorporados) promueve la mineralización frente a los sistemas recubiertos, preparados mediante depósito por recubrimiento que con tiene el óxido de titanio [Suárez y col. 2008].



**Figura 3.1** Fotografías de los diferentes sustratos seleccionados recubiertos con óxido de titanio: a) Anillos Rachig; b) Esferas de vidrio; c) Láminas de acero inoxidable-anodizado; d) Placas cerámicas basadas en SiMgOx:TiO<sub>2</sub> (relación 1:1).

En la tabla que se muestra a continuación (**Tabla 3.1**), se encuentran recogidos los materiales que se utilizaron como sustratos, su procedencia y algunos detalles de su preparación.

**Tabla 3.1** Características de los materiales empleados.

Nombre	Soporte	Geometría	Procedencia	Nº impreg.	TiO <sub>2</sub>	Temperatura [°C]
AR-1	Vidrio sodocálcico	Anillo Rasching 4x14 mm <sup>2</sup> ( $\phi_{\text{interno}}=3$ mm)	Mervilab (comercial)	1	2,0 mg·cm <sup>-3</sup>	400
EF-1	Vidrio sodocálcico	Esferas $\phi=6$ mm	Mervilab (comercial)	1	0,5 mg/esfera 4,5 mg·cm <sup>-3</sup>	400
EF-2	Vidrio	Esferas	Mervilab	2	1,0 mg/esfera	400

	sodocálcico	$\phi = 6 \text{ mm}$	(comercial)			$9,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$	
Al-1*	Acero inoxidable anodizado	Hélice $3 \times 11 \text{ cm}^2$	Universidad País Vasco	1		$3,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	400
Si-Ti**	SiMgOx:TiO <sub>2</sub>	Placa $\text{cm}^2$	2,8x7,0 ICP-CSIC	Sistemas incorporados		50 %peso	500

\*Acero inoxidable: Fe = 69 %; Cr = 18 %; Al= 3 %; C = 6 % (datos obtenidos por SEM-EDX)

\*\*Compuestos mayoritarios SiMgOx:SiO<sub>2</sub> = 60 %; MgO = 18 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6 %; CaO = 2% [Suárez S., 2002]

### 3.3.2 *Resultados de fotodegradación de fenol, ácido nalidíxico y flumequina*

Los primeros ensayos de degradación fotocatalítica de los materiales preparados se realizaron en el simulador solar, seleccionando fenol como contaminante modelo, cuya cinética de degradación es bien conocida. El fenol es un compuesto aromático cuya cinética de degradación con respecto al radical hidroxilo es  $10^{10} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ , [Buxton y col., 1988b; Hoigné y col., 1983]. Sundstrom y col. [Sundstrom y col., 1986] encontraron una dependencia acusada entre la naturaleza del compuesto aromático y su reactividad. Estos autores observaron que la secuencia de reactividad era triclorofenol > tolueno > benceno > tolueno > benceno > diclorofenol > fenol > clorobenceno > clorofenol. Observaron que el fenol tenía una baja reactividad en comparación con otros compuestos aromáticos [Matos y col., 2007]. Los resultados obtenidos para los fotocatalizadores preparados utilizando diferentes sustratos se muestran en la **Figura 3.2**.

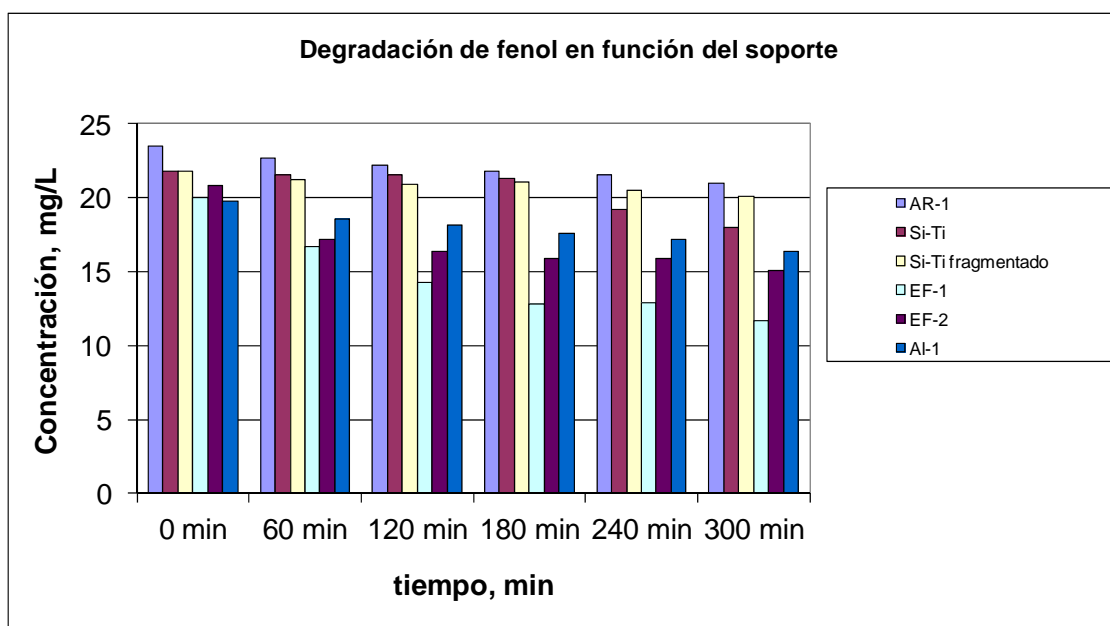


Figura 3.2 Degradación de fenol con el tiempo en función del soporte utilizado.

En esta figura, se muestra la variación de la concentración inicial de fenol con el tiempo de reacción para los distintos sustratos seleccionados. Todos los ensayos se realizaron a una concentración inicial de fenol entre 20-25 mgL<sup>-1</sup> y un volumen total de agua a tratar de 1 L. Como se aprecia en la figura hay una clara dependencia de la eficiencia fotocatalítica con el tipo de material, según el siguiente orden de mayor a menor: EF-1 > EF-2 > Al-1 > Si-Ti > AR-1.

Los anillos Raschig prácticamente no mostraron actividad fotocatalítica, de forma que tras 60 minutos de irradiación la concentración de fenol no varió significativamente respecto al valor inicial. El material cerámico, tanto en forma de placa como fragmentado a modo de esquirlas, tampoco mostró un comportamiento eficiente en la degradación de este compuesto; como se muestra en la gráfica, sólo se observa una ligera disminución de la concentración de fenol con el tiempo de reacción. Las estructuras de acero inoxidable mostraron una mayor actividad fotocatalítica que los anillos Rasching o las placas cerámicas, obteniéndose un valor de conversión de fenol alrededor del 15%. En lo que respecta a las esferas de vidrio de una y dos capas, las primeras destacan por su buen comportamiento en la degradación de este compuesto. Así, después de 300 minutos de tiempo de reacción es el único material entre los ensayados capaces de degradar el 50% de la concentración inicial. Si bien cabía esperar

---

que las esferas de vidrio preparadas con doble cantidad de fase activa fueran más activas que las de una sola capa, los resultados indican que estas últimas son sensiblemente menos eficientes en la degradación de fenol. Si se analiza con detalle los resultados representados en la **Figura 3.2**, se puede observar que a los 60 min, los valores de concentración de fenol son similares para los dos materiales. Sin embargo, a partir de este momento, esta tendencia cambia, disminuyendo la concentración de fenol de una forma más acusada para el material EF-1 que para el material EF-2. Estos resultados parecen indicar que la incorporación de una mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$  se produce con una baja adherencia y por lo tanto se promueve la pérdida de óxido de titanio del sustrato. Éste se puede acumular en zonas poco iluminadas del reactor o incluso en el tanque, de forma que disminuye el tiempo de exposición a la luz UV, justificando de esta manera la atenuación en la curva obtenida.

La baja actividad fotocatalítica de los anillos fue inesperada. Tanto los anillos como las esferas están constituidas por el mismo material (vidrio sodocálcico) y se prepararon siguiendo el mismo procedimiento. La diferencia fundamental radica en la geometría, donde por un lado se trata de anillos de 4 mm de diámetro externo y de esferas de 6 mm de diámetro [Neti y col., 2010]. La diferente geometría lleva asociada importantes variaciones de flujo y diferente pérdida de carga. Neti et al. [Neti y col., 2010] estudiaron la fotodegradación de tolueno, acetona y etanol en fase gas en un sistema de recirculación, para fotocatalizadores basados en óxido de titanio sobre esferas ( $\text{TiO}_2/\text{B}$ ) y anillos Raschig ( $\text{TiO}_2/\text{R}$ ). Los resultados obtenidos muestran que para altas concentraciones de contaminante el sistema  $\text{TiO}_2/\text{R}$  presenta una mayor eficiencia que el  $\text{TiO}_2/\text{B}$ . Los autores lo asignan a que el empaquetamiento en los anillos favorece una mayor superficie disponible y una mejor iluminación del reactor. Sin embargo, para bajas concentraciones de contaminante, el  $\text{TiO}_2/\text{B}$  muestra una actividad fotocatalítica tres veces superior al  $\text{TiO}_2/\text{R}$ . Los autores no explican la dependencia de la actividad con la concentración de contaminante. Las diferencias experimentales entre trabajar en fase acuosa o gas son obvias. Teniendo en cuenta estas consideraciones, la variación en la actividad se ha atribuido a la existencia de problemas de difusión en el interior de los anillos. El agua a tratar, podría quedar ocluida en el interior de los anillos, reduciendo el número de centros activos disponibles para la adsorción y la

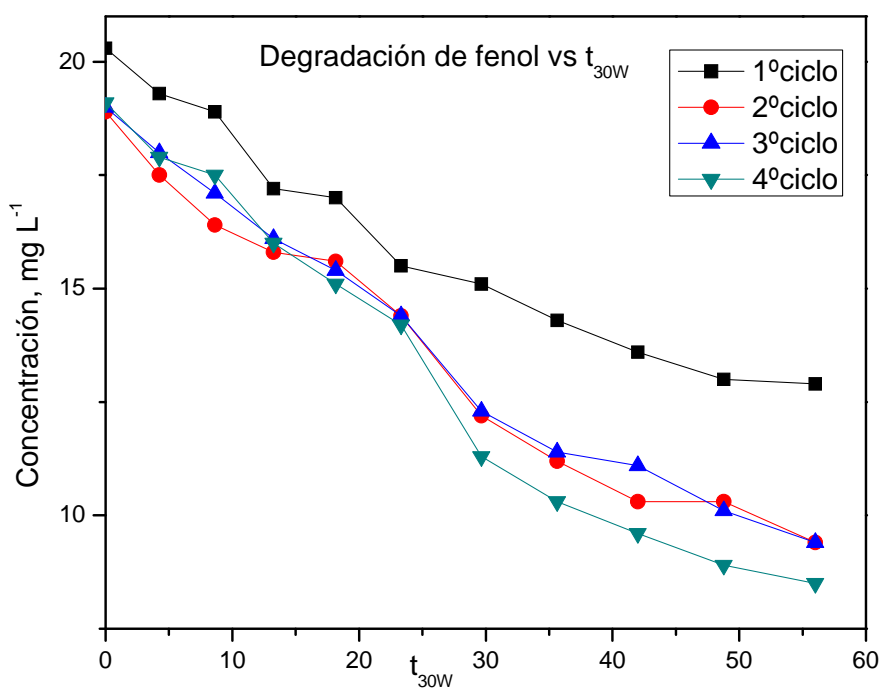
reacción fotocatalítica. Adicionalmente, teniendo en cuenta el empaquetamiento compacto de ambos sistemas, los fotones generados podrían encontrar mayor dificultad en alcanzar el óxido de titanio situado en el interior de los anillos, reduciendo el número de pares electrón-hueco generados. La utilización de anillos de mayor diámetro interno aumentaría el coeficiente de transferencia de materia [Noseir y col., 1995]. Los denominados *Raschig Super-Rings* podrían ser una alternativa a las estructuras seleccionadas en este estudio [Noseir y col., 1995].

En el caso del acero inoxidable, la mala adherencia del material, la difusión de cationes del sustrato a la superficie en el tratamiento térmico a alta temperatura [Fernández y col., 1995, Chen y col., 2006a], o iluminación inadecuada de la estructura al tratarse de un material opaco, pueden ser algunas de las causas de la baja eficiencia fotocatalítica. Chen y col. [Chen y col., 2006b] observaron mediante XPS, la difusión de especies de  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  en recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sobre acero inoxidable, preparados de forma similar, tras tratamiento a alta temperatura. Estas especies pueden actuar como centros de recombinación del par electrón-hueco, disminuyendo la actividad fotocatalítica [Chan y col., 2002; Fernández y col., 1995; Hermann y col., 1999]. Finalmente, el silicato de magnesio [Suárez y col., 2008] es un material fuertemente hidrofílico por lo que la adsorción preferencial de moléculas de agua en lugar de las moléculas de compuesto orgánico, podría ser la responsable de la baja actividad fotocatalítica. De hecho, una de las líneas actuales de investigación está dirigida a desarrollar silicatos hidrofóbicos, que adsorban de forma preferencial los compuestos orgánicos [Kuwahara y col., 2009; Meng y col., 2008; Yamashita y col., 2007].

En vista de los resultados obtenidos, se ha seleccionado el fotocatalizador EF-1 con una cantidad de óxido de titanio de 0,5 mg por esfera, como sistema inmovilizado para continuar este trabajo. La geometría de este material es sencilla y permite la preparación del material a gran escala.

Seguidamente se ha evaluado la variación de la actividad fotocatalítica durante cuatro ciclos consecutivos en la degradación de fenol en las mismas condiciones descritas en la **Figura 3.2**. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 3.3**. En este caso se ha representado la concentración en  $\text{mg L}^{-1}$  en función del tiempo de irradiación normalizado ( $t_{30w}$ ). A  $t_{30w}$  de 30 min, se observa una degradación de fenol del 25%,

mientras que para el segundo, tercer y cuarto ciclo, las curvas obtenidas son prácticamente iguales, alcanzando un 35% de reducción respecto a la concentración inicial. Al final del ensayo, se observa, que tras el cuarto ciclo se obtiene una degradación entorno al 80%. Esto puede ser debido a la presencia de ciertos compuestos procedentes de la síntesis y que no se han eliminado adecuadamente. Durante el primer ciclo, estos compuestos podrían ser oxidados aumentando el número de centros activos disponibles en los ciclos sucesivos. Los resultados indican que el catalizador mantiene su actividad durante al menos cuatro ciclos consecutivos, lo que apunta a una buena adherencia del recubrimiento al sustrato en las condiciones de ensayo seleccionadas.



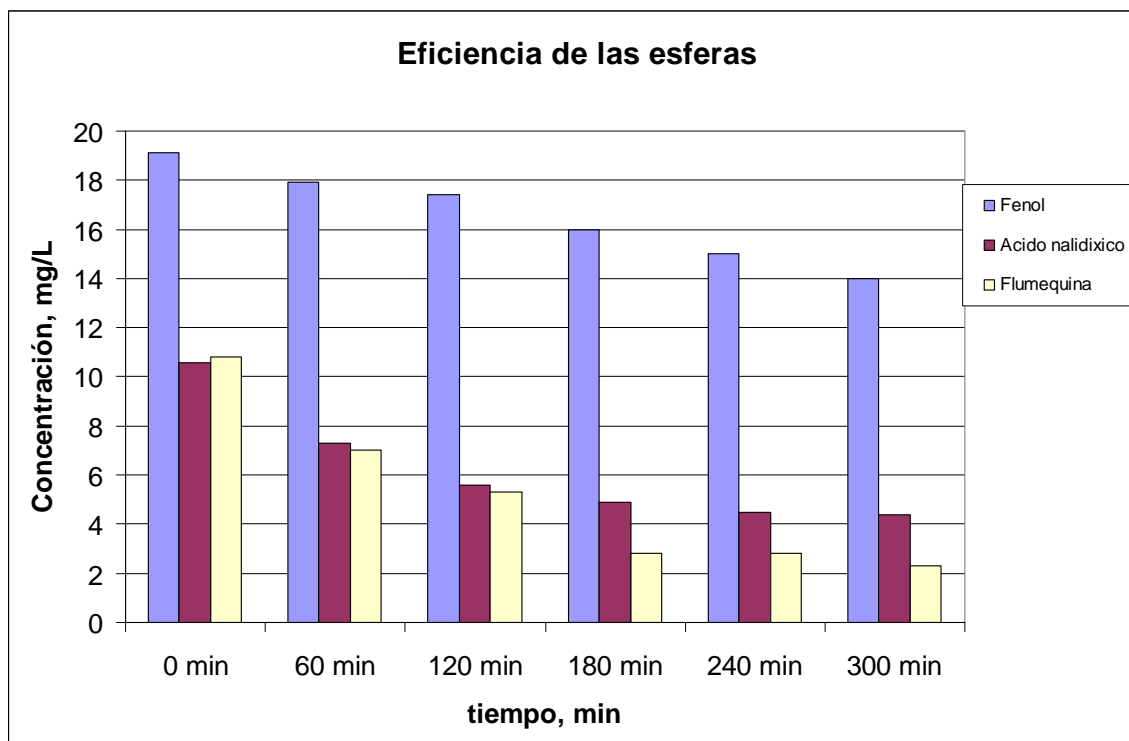
**Figura 3.3** Resultados de degradación de fenol vs  $t_{30W}$  en función del número de ciclos.

Seguidamente se ha determinado la actividad del fotocatalizador seleccionado en una matriz más compleja constituida por: fenol ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), ácido nalidíxico ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) y flumequina ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Las concentraciones iniciales de cada compuesto se

seleccionaron en función de sus cinéticas y trabajos anteriores [Malato y col., 2000; Maldonado y col., 2001; Sirtori y col., 2011].

Tanto el ácido nalidíxico como la flumequina son fármacos que se indican en el tratamiento de infecciones causadas por bacterias. La flumequina es un derivado tricíclico con un átomo de flúor en su estructura. Ambos compuestos se han elegido puesto que habitualmente se encuentran en aguas naturales y presentan niveles de degradación discretos cuando se someten a procesos de tratamientos usuales utilizados en una EDAR [Pérez y Barceló, 2007].

En la **Figura 3.4** se muestra la degradación de estos tres compuestos con el tiempo en el primer ciclo de reacción para el catalizador EF-1. Como se aprecia, el fenol presenta una degradación en torno al 26%, el ácido nalidíxico presenta una conversión alrededor del 60% y la flumequina se reduce en un 80% a 300 min de reacción. Los resultados indican la adsorción preferencial del ácido nalidíxico y la flumequina en los centros activos en comparación con el fenol.



**Figura 3.4** Eficiencia de las esferas de vidrio frente a diferentes compuestos para el primer ciclo de reacción.



---

Con estos resultados, se puede concluir que el fotocatalizador seleccionado mantiene la eficiencia en una matriz más compleja constituida por tres compuestos, fenol, flumequina y ácido nalidíxico.

### **3.3.3 Resultados de fotodegradación de 15 contaminantes emergentes**

Seguidamente se ha evaluado la fotoactividad y la durabilidad del catalizador en presencia de una mezcla más compleja de contaminantes formada por 15 contaminantes emergentes. Al igual que en los casos anteriores estos experimentos se han realizado en el simulador solar. Este sistema experimental permite realizar ensayos a pequeña escala, evitando la preparación de grandes cantidades de catalizador. La concentración seleccionada en estos experimentos ha sido de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , un compromiso entre la actual concentración de CEs en efluentes de EDAR y la cantidad requerida para una adecuada sensibilidad y seguimiento de la cinética de degradación en el análisis cromatográfico. Los ensayos se realizaron en una matriz de agua destilada durante dos ciclos consecutivos. Las esferas se introdujeron en el reactor y se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar restos de  $\text{TiO}_2$  débilmente adherido a la superficie del sustrato. En primer lugar, se ha evaluado la posible adsorción de los contaminantes en condiciones de oscuridad, procediendo de forma similar a la explicada anteriormente pero en ausencia de radiación. En la **Figura 3.5** se muestran los resultados obtenidos para los quince contaminantes en función del tiempo. Siendo  $C/C_0$  la concentración relativa, donde  $C$  es la concentración de un determinado CE a un determinado tiempo de reacción y  $C_0$  es la concentración inicial del CE. Los resultados indican una disminución importante de la concentración de triclosan, progesterona y ofloxacino con el tiempo de irradiación, siendo menos acusada para el hidroxibifenilo. El resto de los compuestos seleccionados no se adsorben de forma apreciable en las condiciones de trabajo seleccionadas.

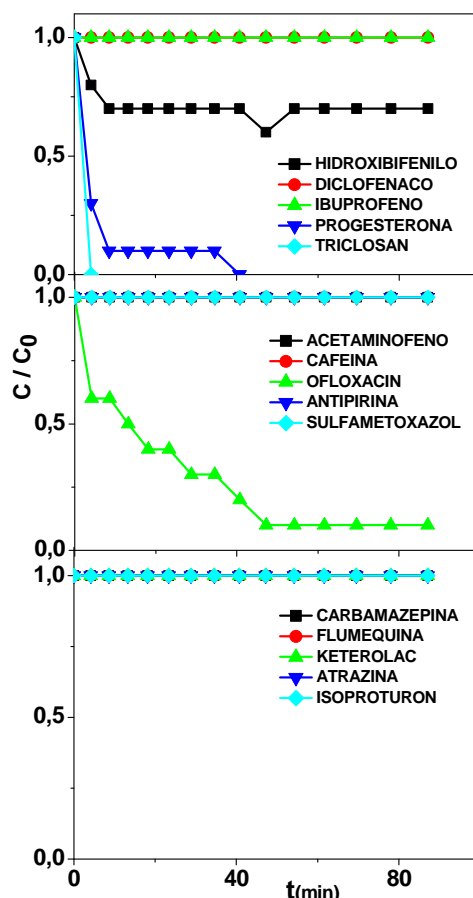
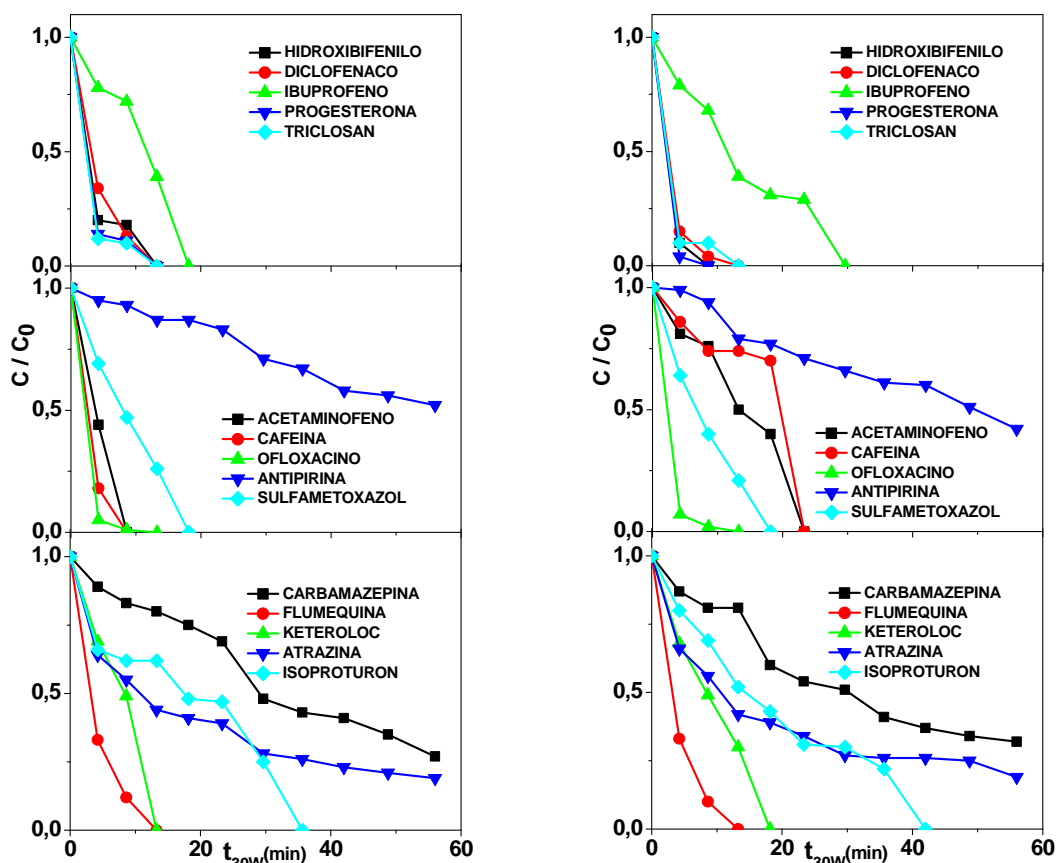


Figura 3.5 Adsorción de los 15 CEs en el simulador solar bajo oscuridad.

En la **Figura 3.6** se muestran los resultados obtenidos con los 15 contaminantes modelo durante un primer ciclo (**Figura 3.6 izquierda**) y un segundo ciclo (**Figura 3.6 derecha**), ambos con una potencia de  $69 \text{ W m}^{-2}$  en el rango UV (290-400 nm). En una etapa previa a la iluminación del reactor, el agua con los 15 contaminantes se recirculó durante el tiempo suficiente para estabilizar los procesos de adsorción-desorción de los CEs en el fotocatalizador.



**Figura 3.6** Degradación de 15 CE's en agua destilada en el simulador solar (izquierda) un 1<sup>er</sup> ciclo, (derecha) un 2<sup>o</sup> ciclo en el simulador solar.

El tiempo de irradiación normalizado (t<sub>30W</sub>) necesario para alcanzar la degradación por debajo del límite de cuantificación (LOQ) para el hidroxibifenilo, diclofenaco, progesterona, triclosan y ofloxacín fue inferior a 5 min en ambos ciclos, para flumequina alrededor de 10 minutos, para acetaminofeno, cafeína, sulfametoxazol y ketoroloc fue de 20 min, y finalmente para ibuprofeno e isoproturon en torno a 40 minutos. Después de 60 minutos siguen presentes atrazina, carbamazepina y antipirina en una concentración de 20 µg L<sup>-1</sup>, 30 µg L<sup>-1</sup> y 40 µg L<sup>-1</sup> respectivamente. El contenido de carbono orgánico total del agua se debe principalmente al metanol usado en la preparación de la mezcla de CE's, aunque debería ser mencionado que se reduce de 13 a 7 mg L<sup>-1</sup> en ambos ciclos, demostrando que el fotocatalizador inmovilizado también es capaz de mineralizar una parte significativa del contenido de carga orgánica. Los resultados obtenidos durante el segundo ciclo fueron, en términos generales, muy similares a los obtenidos durante el primer ciclo, lo que indica la estabilidad del fotocatalizador en las condiciones de operación seleccionadas. Los únicos compuestos

donde se modificó apreciablemente la velocidad de reacción fueron el acetaminofeno y la cafeína, variando el tiempo  $t_{30w}$  requerido para su degradación total de 10 min a 30 min. Sí se observó una disminución del pH inicial de 7.1 a 5.1 como resultado del proceso de mineralización.

En vista de estos resultados se puede concluir que el fotocatalizador inmovilizado es capaz de degradar la mayoría de los CEs en menos de 40 minutos de tiempo de iluminación ( $t_{30w}$ ). Teniendo en cuenta que la potencia a la que se trabaja en el simulador solar es de  $69 \text{ W m}^{-2}$  en el rango UV, entre un 50-100% mayor que la radiación solar UV en un día soleado, es evidente que es necesario realizar ensayos bajo condiciones reales de radiación solar para demostrar la viabilidad del sistema fotocatalítico desarrollado.

### **3.4 Caracterización físico-química del fotocatalizador seleccionado**

Los estudios anteriores demuestran las buenas propiedades del sistema inmovilizado preparado sobre el sustrato de vidrio con geometría esférica. Como se ha explicado en la parte experimental, el sol preparado a partir de isopropóxido de titanio contiene polietilenglicol (PEG) como agente generador de poros y aglutinante, e incorpora en la preparación  $\text{TiO}_2$ -P25 para aumentar la cantidad de material fotoactivo depositado y la heterogeneidad de las partículas. A continuación se muestran los resultados de caracterización realizados para relacionar sus propiedades físico-químicas con las propiedades fotocatalíticas.

La caracterización del sistema inmovilizado por técnicas como la adsorción-desorción de nitrógeno, el análisis termogravimétrico o la difracción de rayos X es complicada, debida fundamentalmente a la baja relación entre la cantidad de fotocatalizador y el volumen de sustrato. Por este motivo, se ha procedido a la caracterización del xerogel resultante de la evaporación del disolvente, denominado "xerogel+ $\text{TiO}_2$ -P25". Como materiales de referencia se procedió a preparar un sol similar al anterior pero sin la adición de polietilenglicol ni  $\text{TiO}_2$ -P25, el cual se ha designado como xerogel de

referencia y el óxido de titanio P25 como óxido de referencia. Estos materiales se han tratado térmicamente a 100°C y 400°C, siendo esta última la temperatura a la que se calcinaron las muestras EF-1. De esta forma se pretende analizar las posibles transformaciones que tienen lugar durante el tratamiento térmico. La relación de los materiales sintetizados y del óxido de titanio comercial (TiO<sub>2</sub>P25) así como el tamaño de cristal y las propiedades texturales se encuentran recogidos en la **Tabla 3.2**.

**Tabla 3.2** Propiedades de textura y tamaño de cristal.

Muestras	Temperatura [°C]	Tamaño del cristal, nm			Area BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Volumen de poro [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Diámetro de poro [nm]
		anatasa	Rutilo	brookita			
TiO <sub>2</sub> -P25	100°C	21.0	26.2	-	47	-	-
TiO <sub>2</sub> -P25	400°C	21.5	27.0	-	45	-	-
Xerogel	100°C	4.2	6.0	4.1	314	0.28	3.8
Xerogel	400°C	6.9	11.7	5.0	149	0.24	8.0
Xerogel +	100°C	23.3 <sup>1</sup>	17.5	-	213	0.23	3.8
TiO <sub>2</sub> -P25		3.7 <sup>2</sup>					
Xerogel +	400°C	25.1 <sup>1</sup>	19.7	5.3	138	0.29	6.6
TiO <sub>2</sub> -P25		5.9 <sup>2</sup>					

<sup>1</sup> Para partículas de P25

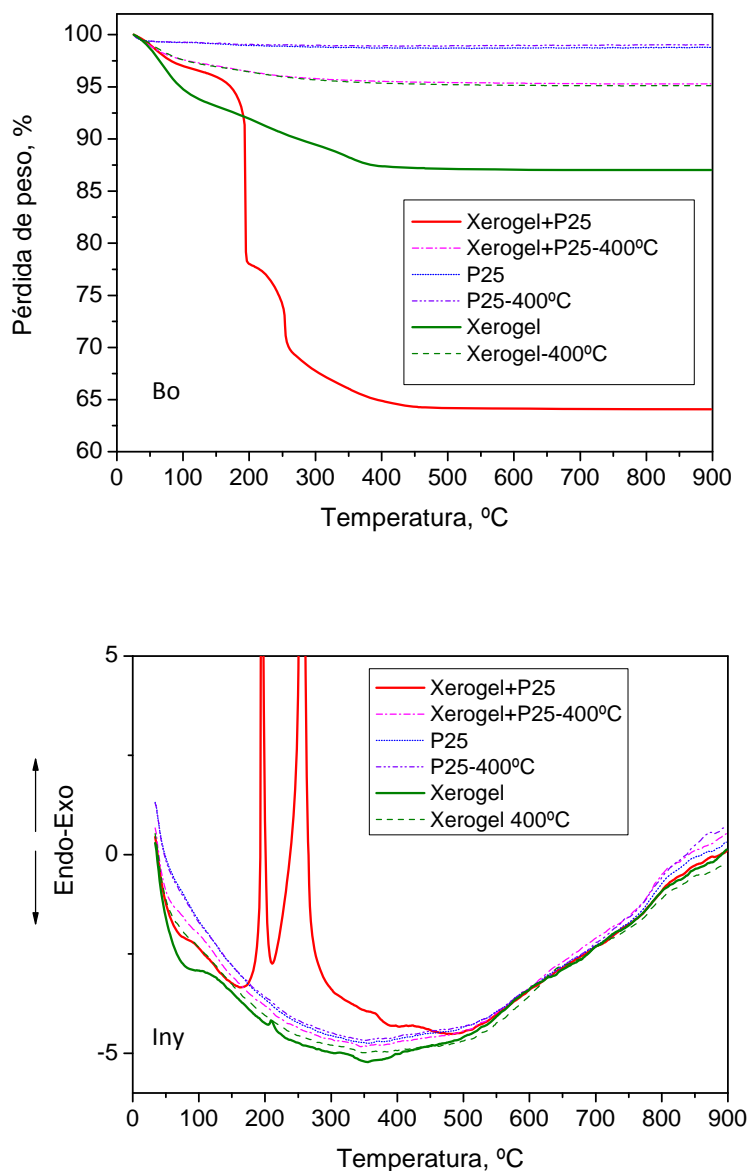
<sup>2</sup> Para partículas de P25 en el sol

En primer lugar, se ha determinado la temperatura a la cual el polietilenglicol, agente generador de poros y utilizado para mejorar la adherencia del óxido de titanio al sustrato se descompone por acción de la temperatura. Para ello se realizó el análisis termogravimétrico (TGA-DTA) de las muestras recogidas en la **Tabla 3.2**. Los resultados se muestran en la **Figura 3.7a** y **3.7b**. El xerogel preparado con PEG pierde un 36% de su peso entre 25°C y 400°C, no observándose pérdida de peso significativa a partir de esta temperatura. Estos resultados indican que la mayor parte del PEG y de los restos orgánicos originados en la síntesis se eliminan completamente a 400°C.

La curva de TGA obtenida para el xerogel modificado presenta tres partes bien definidas: entre 25°C y 100°C con una pérdida total de peso del 3,5%; entre 100°C y 210°C con una disminución de alrededor del 19,0% y por encima de 210°C con una pérdida de peso del 14,6%. Para poder interpretar estos resultados hay que tener en cuenta la curva obtenida con el xerogel de referencia. Para este material la pérdida total de peso es sensiblemente inferior al anterior, con tan sólo un 13%. Esta pérdida

de peso está relacionada principalmente con la desorción del disolvente empleado en la síntesis, la oxidación de los compuestos orgánicos y la descomposición de nitratos y posibles cambios estructurales que puede sufrir el óxido de titanio.

De acuerdo a Xu y Anderson [Xu y Anderson, 1989; Xu y Anderson, 1994], hasta los 100°C, se elimina el agua fisisorbida que lleva asociado un pico endotérmico característico además de los disolventes orgánicos.

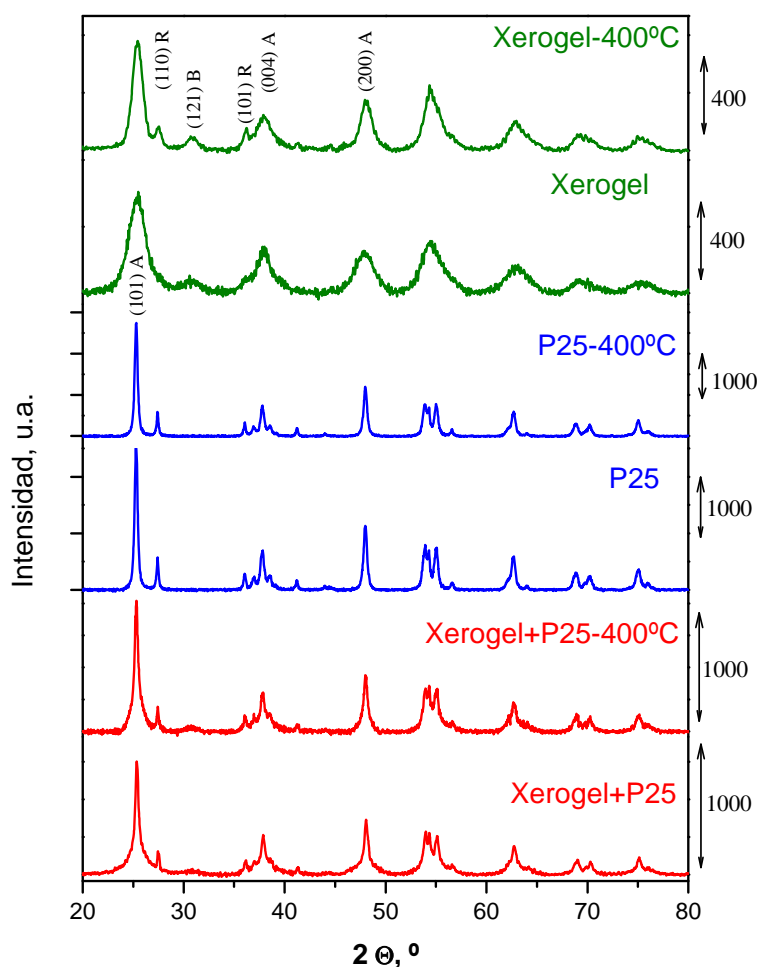


**Figura 3.7** Curvas obtenidas por a) análisis termogravimétrico y b) análisis térmico diferencial para el xerogel modificado y los materiales de referencia (xerogel y  $\text{TiO}_2$  P25).

---

Por encima de esta temperatura, en el intervalo comprendido entre 150-300°C, tiene lugar la eliminación de grupos orgánicos enlazados y los grupos nitratos, la cristalización de TiO<sub>2</sub> tiene lugar entre 300°C y 450°C y el cambio de fase de anatasa a rutilo entre 450°C y 600°C, mostrando una banda ancha exotérmica en la curva ATD. El óxido de titanio P25, el otro material usado en la preparación del xerogel modificado, se muestra estable en el rango de temperatura de estudio, no presentando una pérdida importante de peso. Así, hasta 100°C la pérdida de peso se ha atribuido a la eliminación del agua fisisorbida y los restos orgánicos procedentes del proceso síntesis del sol. La segunda y tercera pérdida de peso, con picos exotérmicos a 194°C y 257°C, se han atribuido a la eliminación del PEG enlazado con diferentes tamaños de partícula de TiO<sub>2</sub>, aquellas procedentes del isopropóxido de titanio y a las del titanio comercial. En función de estos resultados, se puede concluir que una temperatura de tratamiento de 400°C durante 1 h asegura la eliminación total del PEG y evitar la transición a la fase rutilo que se observa a 600°C. La curva TGA-DTA del xerogel modificado tratado a 400°C está cerca del xerogel de referencia tratado a la misma temperatura, verificando la eliminación total del PEG.

Los resultados de XRD obtenidos para estos materiales antes y después de la temperatura final de tratamiento se muestran en la **Figura 3.8**. En esta figura se han señalado exclusivamente las líneas de difracción más representativas de las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub> con el fin de evitar el solapamiento entre las diferentes fases.



**Figura 3.8** Difractogramas de rayos X del xerogel sintetizado preparado con  $\text{TiO}_2$ -P25 y los materiales de referencia tratados a 100°C y 400°C. Fase anatasa- $\text{TiO}_2$  (101), fase rutilo- $\text{TiO}_2$  (110) y fase brookita  $\text{TiO}_2$  (121).

El xerogel de referencia secado a 100°C muestra la huella digital de las líneas de difracción características de la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$ -anatasa (101) (004) (200), y una pequeña contribución de la fase brookita (121) [Coronado y col., 2008]. La fase rutilo característica por presentar los picos de difracción en los planos (110) (101) se distingue claramente tras el tratamiento térmico a 400°C, dejándose intuir ligeramente a 100°C con la presencia de un ligero hombro en el pico centrado a 25°. Como cabía esperar, el  $\text{TiO}_2$ -P25 se caracteriza por presentar las dos fases cristalinas mayoritarias del  $\text{TiO}_2$ , la anatasa y el rutilo, en una proporción 80/20. Los xerogeles modificados muestran las propiedades de ambos materiales de referencia, observándose la presencia de las tres fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  y como era de esperar con una mayor



cristalinidad atribuida al TiO<sub>2</sub>-P25 comparada con el xerogel de referencia. Los cálculos del tamaño medio del cristal mediante la ecuación de Scherrer, basada en los datos obtenidos de la anchura a mitad de pico (Apartado 2.5.3) se muestran en la **Tabla 3.2** para las fases cristalinas encontradas. El tamaño de los cristales de óxido de titanio en el xerogel de referencia después de la calcinación es alrededor de 7 nm para la fase anatasa, 12 nm para la fase rutilo y 5 nm para la fase brookita. El tamaño de cristal aumenta ligeramente con la temperatura de calcinación. Por otro lado, el TiO<sub>2</sub>-P25 se caracteriza por un tamaño de cristal para el TiO<sub>2</sub> anatasa de 21 nm y de rutilo entre 26-27 nm independientes del tratamiento térmico, lo que indica que este material ha sufrido un tratamiento térmico previo.

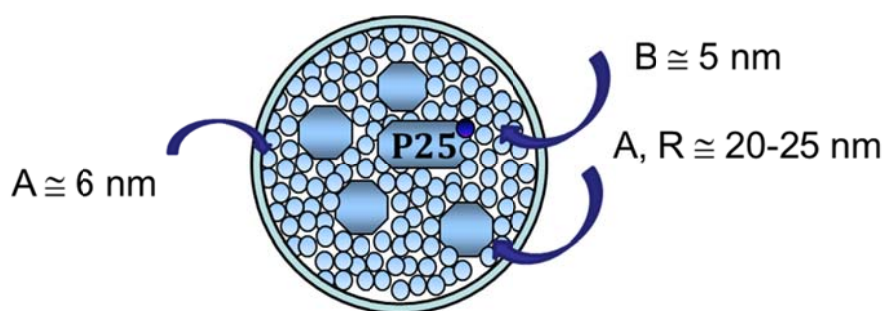
El análisis detallado del pico de difracción centrado a 25° (plano (101)) para el xerogel modificado con TiO<sub>2</sub>-P25, muestra la presencia de cristales de TiO<sub>2</sub>-anatasa de dos tamaños diferentes. La deconvolución de este pico, ha permitido calcular partículas cristalinas de tamaño medio en torno a 23 nm y 4 nm correspondientes a cristales formadas a partir del TiO<sub>2</sub>-P25 y del isopropóxido de titanio respectivamente. Los datos recogidos en la tabla también muestran que el tratamiento térmico a 400°C y la eliminación del agente generador de poros en dicho tratamiento, aumenta ligeramente el tamaño de cristal pasando de 23 nm a 25 nm y de 4 nm a 6 nm y la aparición de la fase brookita con un tamaño medio de cristal en torno a 5 nm. Se ha calculado la proporción de las fases de óxido de titanio, mediante las ecuaciones empíricas (ecuaciones 3.1-3.3) propuestas por Zhang y Banfield para muestras donde están presentes estas tres fases [Zhang y Banfield, 2000].

$$W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$W_R = \frac{A_R}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$W_B = \frac{k_B A_B}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad \text{Ecuación 3.3.}$$

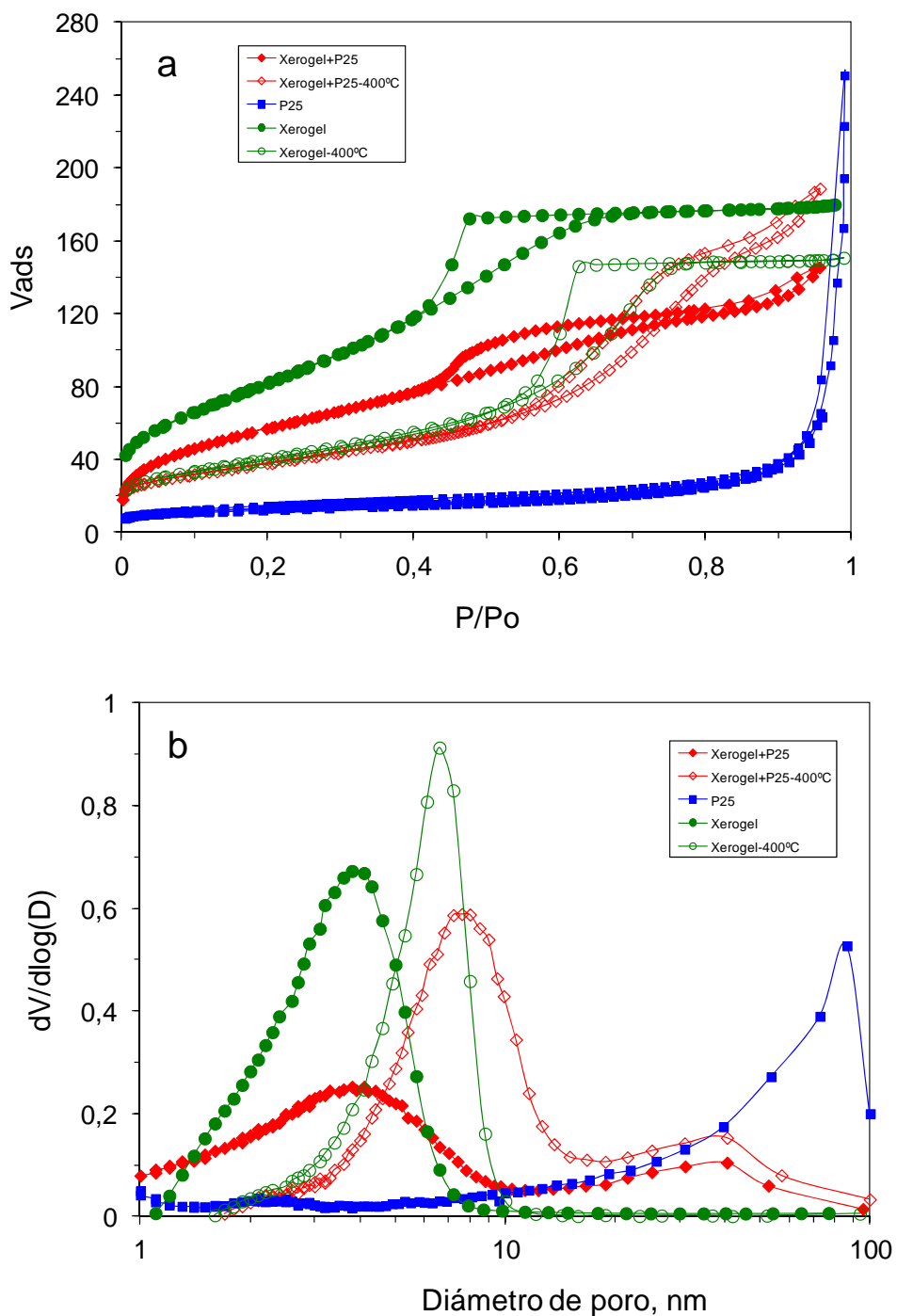
Donde  $W_A$ ,  $W_R$  y  $W_B$  son las fracciones en tanto por ciento en peso de anatasa, rutilo y brookita respectivamente,  $A_A$ ,  $A_R$  y  $A_B$  corresponden a las intensidades integradas de los picos (101) de la anatasa, (110) para el rutilo y (121) de la brookita, considerando valores de los coeficientes  $k_A = 0,886$ ,  $k_B = 2,721$ . Según los cálculos realizados, el xerogel modificado está formado por un 78% de anatasa, 12% rutilo y un 10% de brookita. En el caso de láminas delgadas preparadas por un método sol-gel similar, se observa la formación de nanopartículas de anatasa y rutilo de tamaño similar a los obtenidos en este trabajo con tamaño inferior a 8 nm [Portela y col., 2007]. A pesar de las diferencias existentes entre el xerogel y la lámina desarrollada sobre el sustrato, los resultados obtenidos indican que el recubrimiento podría estar formado por partículas o agregados relativamente grandes de óxido de titanio anatasa y rutilo procedentes del  $\text{TiO}_2$ -P25, embebidas en una matriz formada por nanopartículas de anatasa procedentes del isopropóxido y una cantidad menor de cristales de brookita (véase **Figura 3.9**). Estos resultados estarían de acuerdo con los obtenidos por Chao y col. [Chao y col., 2003]. Estos autores apuntan a que durante el proceso de calcinación a  $400^\circ\text{C}$ , las nanopartículas de anatasa hacen de matriz, proporcionando consistencia y adherencia al recubrimiento. Por otro lado, es importante destacar que la presencia de diferentes fases de óxido de titanio en contacto, favorece la separación de carga y por tanto aumenta la actividad fotocatalítica [Bickley y col., 1991].



**Figura 3.9** Esquema de la distribución de partículas de titanio en la superficie del fotocatalizador inmovilizado.

El área superficial y el volumen de poros (**Tabla 3.2**) se han determinado mediante los datos obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  representados en la

**Figura 3.10a.** Además se han calculado la distribución de poros, cuyas curvas se muestran en la **Figura 3.10b.**



**Figura 3.10** a) Isothermas de adsorción – desorción de N<sub>2</sub> y b) Distribución del tamaño de poro para los materiales de referencia y el xerogel modificado.

Las isothermas correspondientes al óxido de titanio P25 indican que apenas hay diferencias entre el material tratado a 400°C y el tratado a 100°C, manteniéndose el área superficial en torno a 45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> con un volumen de poro en torno a 0,39 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Las isothermas de este material se ajustan a una isoterma tipo II, característica de un material no poroso, según la clasificación de la IUPAC [Rouquel y col., 1999]. El xerogel procedente del sol de referencia (que no contiene ni PEG ni titania comercial) presenta un área superficial de 314 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> disminuyendo a 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> tras el tratamiento a 400°C. En ambos casos, las curvas corresponden a isothermas tipo IV, característica de materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis tipo II correspondiente a partículas esféricas con poros tipo cuello de botella. Por otro lado, el xerogel modificado, muestra un área BET de 213 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> sensiblemente menor que el xerogel de referencia, debido al menor contenido de óxido de titanio procedente del isopropóxido. La comparación del área superficial de los materiales tratados a 400°C (149 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y 138 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para el xerogel y el xerogel modificado respectivamente) indica que el PEG prácticamente no modifica el área superficial del material. El tipo de isothermas del xerogel modificado se puede decir que están entre los dos tipos encontrados para los materiales de referencia. Las curvas se ajustan bien a una isoterma tipo II con una parte reversible a presión relativa baja y una bajada fuerte indicando la presencia de una pequeña fracción de microporos. La muestra tratada a baja temperatura presenta una histéresis tipo H2 a presiones parciales altas y una tipo H3 a bajas presiones parciales. Este último se suele asociar a agregados de partículas planas formando poros tipo rendija, probablemente debido a la formación de agregados entre las nanopartículas del TiO<sub>2</sub> generadas a partir del isopropóxido y el TiO<sub>2</sub>-P25 en el proceso de preparación del sol [Gregg y Sing, 1967]. Es importante destacar que el ciclo de histéresis evoluciona a un tipo H3 en muestras calcinadas, probablemente debido a la formación de poros tipo rendija de mayor tamaño por efecto de la temperatura.

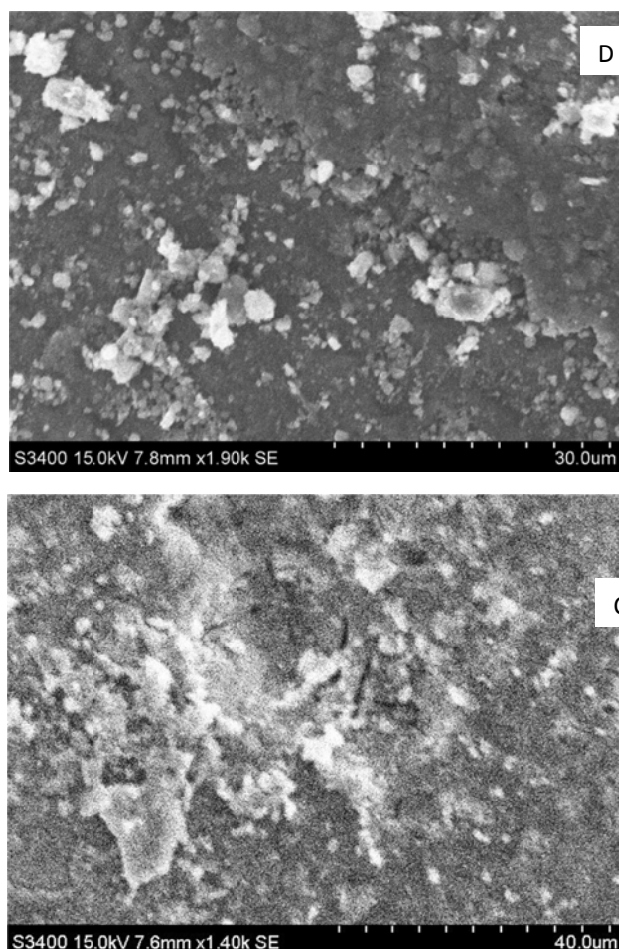
En la **Figura 3.10b** se muestran las curvas de distribución de poro de los materiales preparados, obtenidos de la rama de adsorción de la isoterma para evitar los posibles efectos de bloqueo de poros que pueden tener lugar en la rama de desorción. Las muestras preparadas a partir del xerogel tratadas a 100°C presentan poros con un diámetro medio entorno a 4 nm. Estos poros se han asignado a la separación interna

---

existente en los agregados, formados en el proceso de aglomeración de partículas primarias de óxido de titanio en el proceso de síntesis [Xu y Anderson, 1991]. Estos poros aumentan de tamaño hasta 7 nm en el proceso de tratamiento térmico. El efecto de sinterización de las partículas por efecto del tratamiento térmico, explica el desplazamiento observado en el diámetro medio de poro y la formación de partículas de mayor tamaño de cristal. El TiO<sub>2</sub>-P25 es un material no poroso, como se desprende de la isoterma (**Figura 3.10a**). Sin embargo, la fuerte subida del volumen adsorbido a presión parcial alta, asociada al aumento observado en la curva de distribución de poros, indica la presencia de una porosidad adicional en el rango de los meso-macro poros, asociado a la separación entre agregados de partículas. De nuevo, el comportamiento de los materiales de referencia ayuda a entender los resultados obtenidos para el xerogel modificado. Este material presenta una distribución porosa bimodal, donde los poros encontrados en el xerogel preparado con Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> se mantienen. La diferencia encontrada es que la banda es ligeramente más ancha y menos intensa, indicando menor volumen de poros en el intervalo entre 1-10 nm y una distribución menos homogénea. Además se puede observar la presencia de poros de tamaño medio en torno a 40 nm. Estos poros se han asociado a los espacios generados entre los agregados del TiO<sub>2</sub> del isopropóxido y del TiO<sub>2</sub>-P25. Además, el volumen de poro aumenta significativamente en la muestra calcinada (0,23 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> vs 0,29 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) como resultado de la eliminación del PEG. Según datos encontrados en la bibliografía, la eliminación del PEG puede dar lugar a macroporos con tamaño de poro de 150 nm [Chen y Dionysiou, 2007]. Sin embargo, el dispositivo experimental utilizado no permite alcanzar diámetros de poro superiores a 40 nm, por lo que habría que recurrir a otras técnicas como la Porosimetría de Intrusión de Mercurio para analizar la macroporosidad.

Considerando que la formación de agregados de TiO<sub>2</sub>-P25 de gran tamaño pueden dar lugar a la formación de grietas [Chen y Dionysiou, 2006a] y que esto puede tener un efecto perjudicial a largo plazo en la estabilidad mecánica del recubrimiento en aplicaciones de tratamiento de agua, se ha analizado la posible formación de agregados y la morfología general de las partículas presentes en el recubrimiento mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la **Figura 3.11** se muestran dos

micrografías de la superficie del recubrimiento de una esfera antes (**Figura 3.11a**) y después de haber sido utilizado durante cinco ciclos en el captador solar (**Figura 3.11b**) (véase Capítulo 4, apartado 4.3.1). Los resultados son similares a los publicados por otros autores que utilizan preparaciones similares [Balasubramanian y col., 2004; Chen y Dionysiou, 2006b; Chen y Dionysiou, 2007], donde se aprecia la rugosidad de la superficie y la formación de agregados de  $\text{TiO}_2$ -P25 de gran tamaño de hasta  $3 \mu\text{m}$  y la presencia de otros más pequeños en torno a  $1.5 \mu\text{m}$ . Comparando las micrografías del fotocatalizador antes y después, se observa la rugosidad de la superficie del catalizador con una apariencia granular. El catalizador usado presenta el mismo aspecto, manteniendo la presencia de agregados de óxido de titanio en toda la superficie analizada. Estos resultados indican la buena resistencia mecánica del recubrimiento en las condiciones de trabajo estudiadas.



**Figura 3.11** Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido SEM de la superficie del catalizador antes (a) y después de su uso (b).

---

Los resultados obtenidos permiten concluir que el fotocatalizador inmovilizado EF-1 desarrollado, presenta una elevada eficiencia fotocatalítica en la degradación de contaminantes de diferente naturaleza (fenol, ácido nalidixico, flumequina y contaminantes emergentes). La película de óxido de titanio incorporada al sustrato presenta una adherencia óptima tras varios ciclos consecutivos del uso del catalizador en reacción en las condiciones de operación seleccionadas para este estudio.





---

### 3.5 Referencias

Al- Ekabi H., Serpone N., *Effect of activated carbon content in TiO<sub>2</sub>-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane*, J. Phys. Chem. 119 (1988) 5726.

Balasubramaniam G., Dionysiou D.D., Cuidan M.T., Baudin I., Laine J.M., *Evaluating the activities of immobilized TiO<sub>2</sub> powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water*, Appl. Catal. B 47 (2004) 73.

Bickley R. I., González-Carreño T., Lees J. S., Palmisano L., Tilley J. D. T., *A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts*, J. Solid State Chem. 92 (1)(1991) 178.

Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B., *Critical Review of rate constants of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (-OH<sup>•</sup> / O<sup>•</sup>) in aqueous solutions*, J. Phys. Chem. 17 (1988b) 513.

Candal R. J., Zeltner W. A., Anderson M. A., *TiO<sub>2</sub>-Mediated Photoelectrocatalytic Purification of Water*, Adv. Oxd. Tech. 3 (1998) 270.

Chao H. E., Yun Y. U., et al., *Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder*, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (9) (2003) 1457.

Chan A. H. C., Porter J. F., Barford J. P., Chan C. K., *Effect of thermal treatment on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> coatings for photocatalytic oxidation of benzoic acid*, J. Mater. Res. 17 (2002) 1758.

Chen Y., Dionysiou D.D., *Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO<sub>2</sub> films prepared by the P-25 powder modified sol-gel method*, J. Mol. Catal. A-Chem. 244 (2006a) 73.

Chen Y., Dionysiou D.D., *TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel: the role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods*, Appl. Catal. B 62 (2006b) 255.

Chen Y., Dionysiou D.D., *A comparative study on physicochemical properties and photocatalytic behavior of macroporous TiO<sub>2</sub>-P25 composite films and macroporous TiO<sub>2</sub> films coated on stainless steel substrate*, Appl. Catal. A 317 (2007) 129.

Coronado J.M., Suárez S., Portela R., Sánchez B., *Preparation of photocatalytic coatings adopted to the elimination of airborne pollutants: influence of the substrate on the degradation efficiency*, J. Adv. Oxid. Technol. 11 (2) (2008) 362.

Fernández A., Lassaletta G., Jiménez V. M., Justo A., González A.R., Hermann J. M., Tahiri H., Ait-Ichou Y., *Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification*, Appl. Catal. B 7 (1995) 49.

Gregg S.H., Sing K.S., *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York (1967).

Hermann J. M., Tahiri H., Guillard C., Pichat P., *Photocatalytic degradation of aqueous hydroxyl-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water*, Catal. Today 54 (1999) 131.

Hewer T.L.R., Suárez S., Coronado J.M., Portela R., Avila, P., and Sánchez B., *Hybrid photocatalysts for the degradation of trichloroethylene in air*, Catal. Today 13 (3-4) (2009) 302.

Hoigné J., Bader H., *Rate constants of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water II*, Water Res. 17 (1983) 173.

Kuwahara Y., Kamegawa T., *Fabrication of hydrophobic zeolites using triethoxyfluorosilane and their application for photocatalytic degradation of acetaldehyde*, Top. Catal. 52 (2009) 643.

Malato S., Blanco J., Richter C., Fernández P., Maldonado M. I., *Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: oxamyl*, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 64 (2000) 1.

Malato S., Blanco J., Richter C., Maldonado M. I., *Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Application to pesticide container recycling*, Appl. Catal. B 25 (2000) 28.

Maldonado M. I., Malato S., Blanco J., *Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar*, Editorial CIEMAT. ISBN 978-84-7834-541-0 2001.

---

Matos J., Laine J., Herrmann J.M., Uzcategui D., Brito J.L., *Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation*, Appl. Catal. B 70 (2007) 461.

Matthews R.W., *Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO<sub>2</sub> as a stationary phase*, Sol. Energy 338 – 6 (1987) 405.

Meille V., *Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces*, Appl. Catal. A 315 (2006) 1.

Meng X., Quian Z., *Sol-gel immobilization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> on hydrophobic clay and its removal of methyl orange from water*, J.Sol- Gel Sci Techn 46 (2008) 195.

Mikula M., Brezová V., Sepan M., Pach L., Karpinsky L., *Comparison of Photocatalytic activity of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> and P25-TiO<sub>2</sub> particles supported on commercial fiberglass fabric*, Mater. Sci. Lett. 14 (1995) 615.

Minero C., Catozzo F., Pelizzetti E., *Role of adsorption in photocatalytic reactions of organic molecules in aqueous titania suspensions*, E. Langmuir 8 (1992) 481.

Neti N.R., Parmar G.R., Bakardjieva S., Subrt J., *Thick film titania on glass supports for vapour phase photocatalytic degradation of toluene, acetone and ethanol*, Chem. Eng. J. 163 (3) (2010) 219.

Noseir S.A., El-Kayar A., Farag H.A., Sedahmed G.H., *Forced convection solid-liquid mass transfer at a fixed bed of Rasching rings*, Int. Commun. Heat Mass 22 (1) (1995) 111.

Pérez S. y Barceló D., *Identification of photodegradates of enalapril and its human metabolite enalaprilat with advanced mass spectrometric techniques*, in Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Workshop Liq. Cromatogr. Tandem Mass Spectrom. Screening Trace Level Quantitation Environm. Food Samples. Barcelona, España: IIQAB-BSIC (2006) 39.

Portela R., Sánchez B., Coronado J.M., Candal R., and Suárez S., *Selection of TiO<sub>2</sub>-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H<sub>2</sub>S removal*, Catal. Today 129 (2007) (1-2):223.

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., *Adsorption by Powders and Porous solids*, Academic Press, London (1999).

Sirtori C., Zapata A., Gernjak W., Malato S., López A., Agüera A., *Solar photo-Fenton degradation of nalidixic acid in waters and wastewaters of different composition. Analytical assessment by LC-TOF-MS*, *Water Res.* 45 (2011) 1736.

Suárez S., Coronado J.M., Portela R., Martín J.C., Yates M., Ávila P., and Sánchez B., *On the preparation of TiO<sub>2</sub>-sepiolite hybrid materials for the photocatalytic degradation of TCE: influence of TiO<sub>2</sub> distribution in the mineralization*, *Environ. Sci Technol.* 42 (2008) (16) 5892.

Suárez S., Hewer T.L.R., Portela R., Hernandez-Alonso M.D., Freire R.S., and Sánchez B., *Behaviour of TiO<sub>2</sub>-SiMgOx hybrid composites on the solar photocatalytic degradation of polluted air*. *Appl. Catal. B* 101 (2011b) (3-4) 176.

Suárez S., *Immobilised photocatalysts*, In: Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications, Series: Green Energy and Technology. Coronado J.M., Fresno F., Hernández-Alonso M.D., Portela R. (Eds.) 2013.

Suárez S, Tesis Doctoral, *Desarrollo de catalizadores SCR altamente selectivos a nitrógeno para plantas de ácido nítrico*, Universidad de Alcalá, ICP-CISC, 2002.

Sundstrom D. W., Klei H. E., *Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*, NTIS PB87-149357 (1986).

Xu Q., Anderson M.A., *Synthesis of porosity controlled ceramic membranes*, *J. Mater. Res.* 6 (5) (1991) 1073.

Xu Q., Anderson M.A., *Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> xerogels*, *J. Am. Ceram. Soc.* 1939 (1994) 77.

Xu Q., Anderson M.A., *Physical-Chemical Properties of TiO<sub>2</sub> Membranes Controlled by Sol-Gel processing*, *Mater. Res. Symp. Proc.* 132 (1989) 4.

Yamashita H., Kawasaki S., Yuan S., Maekawa K., Anpo, M., Matsunura, M., *Efficient adsorption and photocatalytic degradation of organic pollutants diluted in water using*

---

*the fluoride-modified hydrophobic titanium oxide photocatalysts: Ti-containing Beta zeolite and TiO<sub>2</sub> loades on HMS mesoporous silica, Catal. Today 126 (2007) 375.*

Zhang H., Banfield J. F., *Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>, J. Phys. Chem. B 104 (15) (2000) 3481.*



**CAPÍTULO 4: DEGRADACIÓN DE  
CONTAMINANTES A BAJA  
CONCENTRACIÓN EN AGUAS RESIDUALES  
MUNICIPALES**

---





---

## 4 Degradación de contaminantes a baja concentración en aguas residuales municipales

### 4.1 Objetivo

El presente capítulo tiene como objetivo analizar la influencia de la naturaleza de la matriz de agua en la eficiencia fotocatalítica para la degradación de los 15 CEs seleccionados con el sistema fotocatalítico seleccionado en el capítulo anterior. Para lograr este objetivo, se ha partido de diferentes tipos de agua, empezando por una matriz sencilla formada por agua destilada, pasando por una matriz de agua de red sintética, para terminar analizando el comportamiento del fotocatalizador en una matriz compleja de agua simulada de efluente y efluente real, procedente de la estación depuradora de aguas residuales situada en El Ejido (Almería). Los resultados obtenidos se han comparado con los mostrados por el sistema formado por una suspensión de óxido de titanio. De forma complementaria y puesto que el agua para su reutilización debe cumplir ciertos límites de carga bacteriana (jardines, campos, uso agrícola, recarga de acuíferos,...) se han llevado a cabo estudios iniciales de desinfección de las aguas tratadas, utilizando E. Coli como bacteria modelo. También se han comparado los resultados obtenidos con aquellos mostrados por el proceso SODIS así como los sistemas en suspensión. Finalmente se ha analizado la posible toxicidad asociado a la utilización de partículas de óxido de titanio mediante los ensayos de bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio Fischeri*.

### 4.2 Diseño Experimental

La concentración de los microcontaminantes y contaminantes emergentes en las EDARs es, generalmente, bastante baja [Gómez y col., 2007; Martínez Bueno y col., 2007]. Por este motivo se decidió trabajar con cada contaminante modelo a una concentración de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Esta concentración, aunque se encuentra algo alejada de la concentración real de un efluente, es considerada lo suficientemente baja para simular el nivel de concentración real y al mismo tiempo, lo suficientemente alta como

para ser detectada, sin grandes dificultades, en un sistema UPLC y poder seguir analíticamente la cinética de degradación.

La secuencia de trabajo está basada en la composición y matriz de los efluentes de aguas reales, los cuales cambian a diario. Para ello, el estudio se inició tomando como base una matriz de agua destilada sencilla denominada (DW: Distilled Water). Posteriormente, se sustituyó por una matriz más compleja, denominada agua sintética (SW: Synthetic Water, formada por agua destilada más sales minerales). A continuación, se modificó la complejidad de la matriz para simular el efluente de una EDAR, la cual se denominará agua real simulada (SE: Simulated Water). Para terminar, este estudio se completó seleccionando un agua real de efluente procedente de una EDAR (RE: Real Water) (ver **Tabla 2.2-2.4**).

Los experimentos se llevaron a cabo en el sistema de CPCs, utilizando dos de los 16 tubos que componen el captador, en los cuales se introdujo el fotocatalizador inmovilizado. El agua a tratar se incorporó al tanque añadiendo los compuestos modelo; tras estabilización de la posible adsorción-desorción de los contaminantes, en oscuridad, los captadores se destaparon procediendo a la toma de la primera muestra denominada  $t_0$ .

### **4.3 Degradación de microcontaminantes en agua**

En este apartado se detallan los resultados obtenidos con el fotocatalizador seleccionado, de acuerdo al tipo de matriz de agua, a la que se incorpora los 15 contaminantes modelo. Las esferas se introdujeron en el reactor y se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar restos de  $TiO_2$  que pudieran haberse quedado en la superficie del fotocatalizador débilmente anclados. De esta forma se pretende impedir el efecto que podrían producir las partículas de  $TiO_2$  en suspensión liberadas del fotocatalizador inmovilizado. La actividad fotocatalítica se evaluó durante cinco ciclos consecutivos. Adicionalmente, se ha realizado un estudio con el óxido de titanio en suspensión de forma que se pretende establecer una comparación entre ambos sistemas.

### 4.3.1 Degradación de los CE con el catalizador inmovilizado en agua destilada

Los experimentos se realizaron con los 15 contaminantes emergentes elegidos (acetaminofeno, antipirina, atrazina, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, flumequina, ibuprofeno, isotroturon, keteroloc, metropolol, ofloxacino, progesterona, sulfametoxazol y triclosan) con una concentración de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  en agua destilada en el reactor CPC. Se realizó una serie formada por 5 ciclos consecutivos de reacción con el mismo fotocatalizador, incorporando después de cada ciclo una nueva disolución, manteniendo la misma concentración de los 15 CE seleccionados.

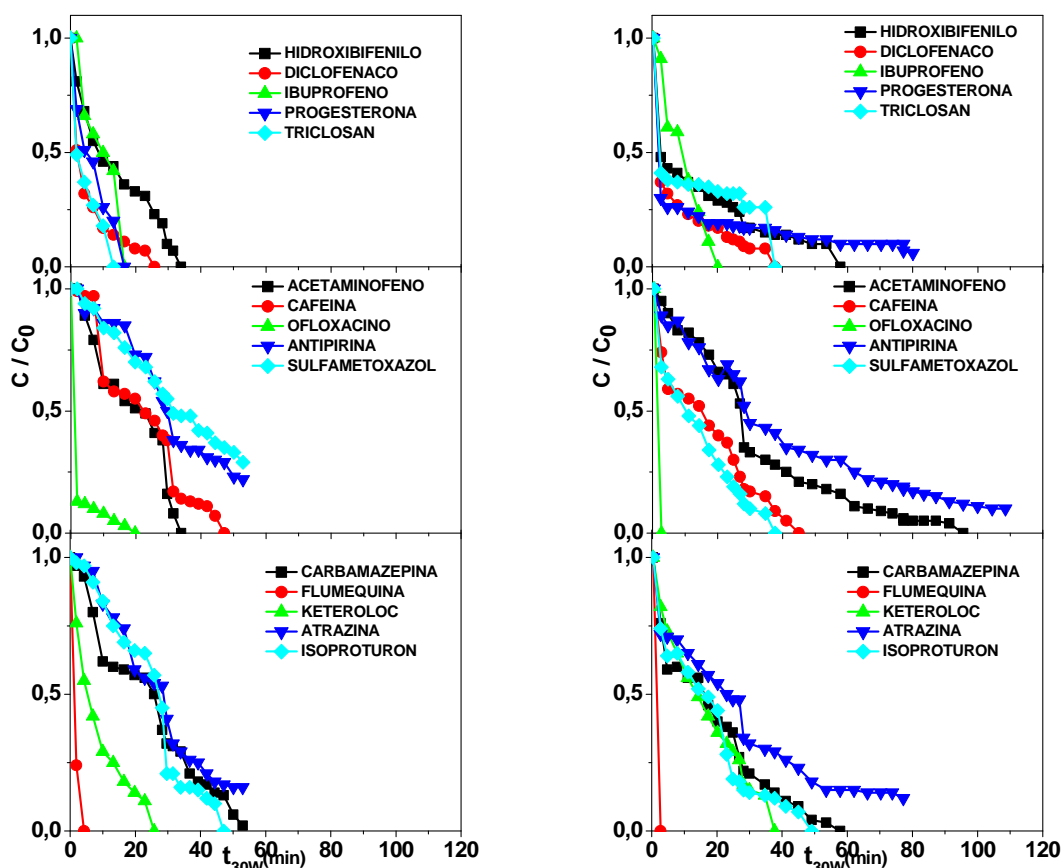


Figura 4.1 Degradación de 15 CE a una concentración inicial de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  en agua destilada durante un 1<sup>er</sup> (izquierda) y 5<sup>º</sup> (derecha) ciclo de tratamiento, con el sistema inmovilizado.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.1 (izquierda)** para el primer ciclo donde se observó una variación del pH de 5.2 a 4.2 y se produjo una reducción del COD de  $14.46$  a  $11.37 \text{ mg L}^{-1}$ . El contenido orgánico total del agua se debe

principalmente al metanol utilizado en la preparación de la mezcla de los contaminantes emergentes seleccionados. Sin embargo, en todos los casos se observó una reducción de este valor, demostrando que el fotocatalizador inmovilizado es capaz de mineralizar una parte significativa del contenido orgánico. La mayoría de los CEs son degradados en un  $t_{30W}$  de iluminación inferior a 60 min, excepto la antipirina y el sulfametoxazol que presentan un comportamiento persistente. Por otro lado, la flumequina, el oxoflacin y el hidroxibifenilo se degradaron muy rápido.

En la **Figura 4.1 (derecha)**, se puede observar la variación de la concentración de los 15 contaminantes en el quinto ciclo de reacción. Observando la figura anterior, se puede apreciar que algunos compuestos presentan una cinética más rápida en el primer ciclo, y otros compuestos en el 5º ciclo, aunque la tendencia general es que la cinética se ralentiza moderadamente. Este comportamiento poco coherente está relacionado con las concentraciones de trabajo tan bajas seleccionadas. Como se puede apreciar, la mayoría de los compuestos son degradados en un tiempo de iluminación inferior a 60 min, mientras que el acetaminofeno requiere alrededor de 100 min de iluminación para ser oxidado. La atrazina y la antipirina muestran un comportamiento más resistente en todos los ensayos realizados. En este caso el pH se acidificó ligeramente respecto al pH medido en el primer ciclo, viéndose reducido de un valor 4.98 a 4.13, y se produjo una reducción del COD de 12.98 a 10.30 mg L<sup>-1</sup>.

En la **Tabla 4.1** se muestran los resultados de las cinéticas obtenidas para el primer y quinto ciclo de reacción con un coeficiente de regresión  $R^2$  superior a 0.9 en todos los casos. El uso continuo del fotocatalizador inmovilizado reduce ligeramente su eficacia, desplazando el tiempo al cual se obtiene un 90% de conversión a valores mayores para el acetaminofeno, el ofloxacin, la antipirina, la atrazina, la progesterona y el triclosan. Como se aprecia para el sulfametoxazol, el tiempo  $t_{30W}$  se reduce de más de 70 min a valores en torno a 40 min. En el caso de la carbamazepina, el ketorolac, la cafeína y el isoproturon las cinéticas son muy parecidas y no se observa una variación significativa, cuando se reutiliza el catalizador durante varios ciclos consecutivos. Por tanto, estos resultados permiten concluir que en una matriz sencilla de agua destilada el cien por cien de los compuestos son eliminados en el primer ciclo de reacción y que el uso continuo del fotocatalizador inmovilizado reduce ligeramente su eficacia. En el capítulo

178

5 de esta memoria, se profundizará sobre la influencia de la naturaleza de los CEs en la variación de la actividad con los ciclos de reacción, planteando posibles alternativas de regeneración del fotocatalizador para recuperar la actividad fotocatalítica.

**Tabla 4.1** Cinéticas de primer orden y tiempo de iluminación para un 90% de degradación de cada CE con TiO<sub>2</sub> en suspensión (5 mg L<sup>-1</sup>) y TiO<sub>2</sub> inmovilizado (1<sup>er</sup> y 5<sup>o</sup> ciclo).

Contaminante emergente	TiO <sub>2</sub> , 5mg/L		TiO <sub>2</sub> Inmovilizado (1 <sup>er</sup> ciclo)		TiO <sub>2</sub> Inmovilizado (5 <sup>o</sup> ciclo)	
	t <sub>30W,90%</sub>	k,	t <sub>30W,90%</sub>	k,	t <sub>30W,90%</sub>	k,
	min	min <sup>-1</sup>	min	min <sup>-1</sup>	min	min <sup>-1</sup>
Acetaminofeno	74.60	0.03	31.50	0.08	66.24	0.05
Cafeína	17.90	0.05	41.91	0.05	37.95	0.08
Ofloxacino	-	-	1.90	1.58	11.06	0.23
Antipirina	99.35	0.02	-	-	104.41	0.02
Sulfametoxazol	52.62	0.04	-	-	29.84	0.09
Carbamazepina	33.70	0.03	47.10	0.08	41.15	0.09
Flumequina	17.90	0.14	3.10	0.46	-	-
Ketorolac	62.90	0.04	22.90	0.09	-	-
Atrazina			31.50	0.08	29.84	0.07
Isoproturón	78.50	0.02	41.90	0.05	41.15	0.06
Hydroxibifenilo	74.60	0.03	1.90	1.58	49.15	0.05
Diclofénaco	52.65	0.03	19.80	0.13	29.84	0.08
Ibuprofeno	74.60	0.01	18.14	0.05	17.33	0.13
Progesterona			22.79	0.07	-	-
Triclosán	52.65	0.02	16.51	0.10	66.24	0.02

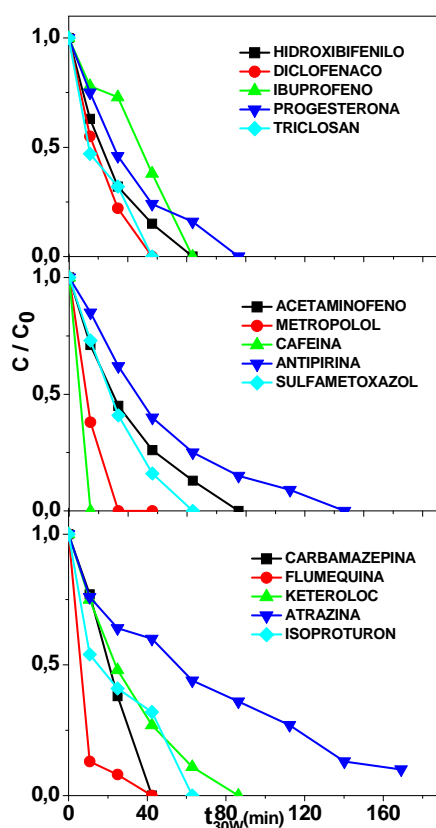
Con el fin de comparar el sistema basado en TiO<sub>2</sub> inmovilizado con el sistema en suspensión, se realizaron una serie de experimentos en el mismo reactor. Para calcular la cantidad de óxido de titanio necesaria para poder realizar este estudio comparativo, se hizo una estimación de la cantidad de óxido de titanio en cada esfera. Para ello, se pesaron diez recipientes con 50 esferas cada uno y se calculó el contenido medio de óxido de titanio. El resultado obtenido indicó que el contenido medio de TiO<sub>2</sub> en cada esfera es alrededor de 0.5 mg (0.5 mg de TiO<sub>2</sub>/esfera). Teniendo en cuenta que se introdujeron 6.700 esferas en 2.050 L de volumen de reactor, (1.025 L de volumen por cada tubo), la cantidad de catalizador si la comparamos con la concentración de TiO<sub>2</sub> en suspensión debería ser 3.35 g en 10 L de fotorreactor, o 0.34 g L<sup>-1</sup>. Puesto que cuando introducimos el fotocatalizador inmovilizado solo lo hacemos en la parte iluminada (1.92 L) y en el caso de TiO<sub>2</sub> en suspensión es para el volumen total (10 L), la concentración de TiO<sub>2</sub> en suspensión debería ser aproximadamente 5 veces más alta

(1.675 g L<sup>-1</sup>). Esta concentración está lejos de la concentración óptima de este tipo de fotorreactor (0.2 g L<sup>-1</sup>) [Fernández – Ibañez, 2003] y podría provocar importantes efectos de adsorción, enmascarando la verdadera fotocatalisis heterogénea. Para evitar la adsorción de CEs y así una mejor comparación de las cinéticas de reacción y determinar si los resultados con el fotocatalizador inmovilizado son de alguna forma comparables a los ensayos en suspensión con bajas concentraciones de TiO<sub>2</sub>, se decidió llevar a cabo los experimentos a una concentración de óxido de titanio de tan solo 5·10<sup>-3</sup> g L<sup>-1</sup>. Se debe mencionar que la cinética correspondiente a una baja concentración de TiO<sub>2</sub> debe ser más lenta que para la concentración óptima de TiO<sub>2</sub> en suspensión, puesto que aproximadamente sólo el 10% de los fotones podrían ser absorbidos en un fotorreactor de 30 mm de diámetro [Malato y col., 2004]. Por este motivo, la comparación con menor contenido en TiO<sub>2</sub> en suspensión (5·10<sup>-3</sup> g L<sup>-1</sup>) es más realista, si se tiene en cuenta la actividad del fotocatalizador inmovilizado. El ensayo con TiO<sub>2</sub> en suspensión (Degussa TiO<sub>2</sub>-P25) (**Figura 4.2**) muestra la completa degradación de los 15 contaminantes antes de 100 min de iluminación excepto para la atrazina, la antipirina y la progesterona. Es importante destacar que, no es posible determinar un comportamiento específico o común en todos los CEs tanto para el caso de TiO<sub>2</sub> inmovilizado como TiO<sub>2</sub> en suspensión, siendo algunos compuestos degradados con mayor facilidad cuando se trabaja con TiO<sub>2</sub> en suspensión y otros cuando el TiO<sub>2</sub> está inmovilizado sobre esferas de vidrio. Al igual que en el caso anterior, el oxoflacin y la flumequina se degradan más rápidamente que el resto de los compuestos mientras que la atrazina, la antipirina y la progesterona necesitan tiempo t<sub>30W</sub> elevados. Los datos de tiempo t<sub>30W</sub> requeridos para la degradación de un 90% de la concentración inicial de cada CE así como los datos de las constantes cinéticas, que en la mayoría de los casos se ajustan a una cinética de primer orden se recogen en la **Tabla 4.1**. Existen algunos compuestos que se ajustan a una cinética de orden cero, como es el caso del ibuprofeno para TiO<sub>2</sub> en suspensión y para acetaminofeno, atrazina, cafeina, carbamazepina, flumequina y ketorolac para el primer ciclo en el sistema formado por el catalizador inmovilizado.

En este ensayo se observó una variación del pH de 7.06 a 5.13, obteniendo unos valores de contenido orgánico total inicial de 13 mg L<sup>-1</sup> y un valor final de 10 mg L<sup>-1</sup>. El

pH fue ligeramente inferior en el caso del catalizador inmovilizado respecto al sistema en suspensión, asociado al pH de la síntesis del sol (pH =2.2) que da lugar a un óxido de titanio más ácido en el primer caso.

Para ver la reproducibilidad de los ensayos, se repitió el experimento anterior en las mismas condiciones. En este segundo ensayo, la reducción del COD observada fue de 13.75 a 9.6 mg L<sup>-1</sup> -similar al caso anterior- y se obtuvieron curvas de degradación similares a las mostradas en la **Figura 4.2**.



**Figura 4.2** Degradación de 15 CE a una concentración inicial de 100 µg L<sup>-1</sup> con 5 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> en suspensión en agua destilada.

Los resultados obtenidos permiten concluir que el sistema inmovilizado presenta resultados similares tras cinco ciclos de reacción al sistema en suspensión en el rango de concentración seleccionado. Para un análisis correcto de los resultados no hay que olvidar que la concentración de óxido de titanio en suspensión seleccionada es muy baja y que las condiciones fluidodinámicas de ambos sistemas son muy diferentes

(pérdida de carga, limitaciones en la difusión, interacción de los fotones con el semiconductor, etc). Teniendo en cuenta estas consideraciones, los resultados apuntan a que el sistema desarrollado en este trabajo es una alternativa viable al sistema convencional en suspensión. Este hecho es de especial relevancia, ya que generalmente los sistemas inmovilizados suelen presentar eficiencias sensiblemente inferiores a los sistemas en suspensión.

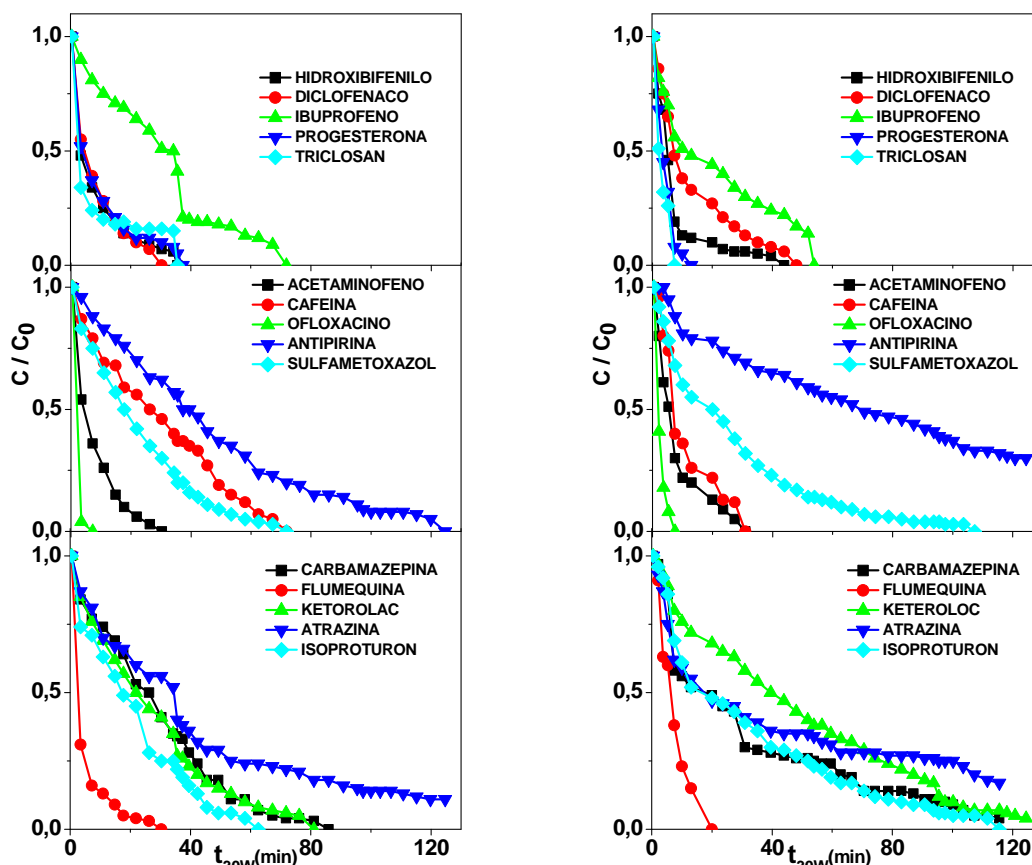
#### **4.3.2 Degradación de los CEs con el catalizador inmovilizado en matriz de agua sintética (SW)**

En el apartado anterior se ha demostrado que, el sistema fotocatalítico seleccionado permite la degradación de la mayor parte de los CEs seleccionados en agua destilada, incluso después de cinco ciclos de reacción consecutivos. Puesto que el propósito de este estudio es la reutilización de agua tratada para riego de invernaderos, campos de golf, jardines públicos, etc., se debe evaluar el efecto de la matriz, usando agua sintética (SW) que simula agua de red de carácter moderadamente duro basada en la preparación descrita en Standards Methods [Standard Methods for the Examination of water and Wastewater, 1998]. Para ello, se introdujeron esferas nuevas en el reactor para realizar una serie de cinco ciclos. Al igual que en el caso anterior, el fotocatalizador se lavó varias veces con agua destilada para eliminar restos de  $\text{TiO}_2$  que puedan haberse quedado débilmente anclados a la superficie del catalizador.

En la **Figura 4.3**, se muestran los resultados obtenidos para el primer (**izquierda**) y quinto ciclo (**derecha**) de agua sintética de red (SW). Como se aprecia en la figura correspondiente al primer ciclo, a  $t_{30W}$  en torno a 120 min se consigue la degradación de la mayor parte de los compuestos. La mayoría de los compuestos se degradan en un tiempo  $t_{30W}$  inferior a 85 min, siendo la antipirina y la atrazina los compuestos que necesitan más tiempo de reacción para degradarse totalmente. El contenido orgánico se redujo notablemente de 14.61 a un valor tres veces menor, en torno a  $5.0 \text{ mg L}^{-1}$ , mientras que el pH apenas varió de un valor inicial de 7.46 a 7.29 al final del experimento. En este caso la disminución en el carbono orgánico total en un 65% indica la eficacia en la mineralización. La incorporación en la matriz del agua destilada



de sales como  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{KCl}$  produce un desplazamiento de las curvas hacia la derecha, respecto a los resultados mostrados en la **Figura 4.1**, ralentizando el proceso de mineralización. Por citar un ejemplo el ibuprofeno se degrada totalmente a un tiempo de 20 min para la matriz de agua destilada (DW) mientras que requiere cerca de 70 min en el caso de trabajar con una agua de carácter moderadamente dura. La presencia de especies inorgánicas en una concentración considerablemente alta, comparada con los contaminantes modelo a tratar, puede dar lugar a la adsorción de las mismas en los centros activos del óxido de titanio, produciendo una disminución de los centros activos disponibles para llevar a cabo la adsorción y posterior fotooxidación de los CE.



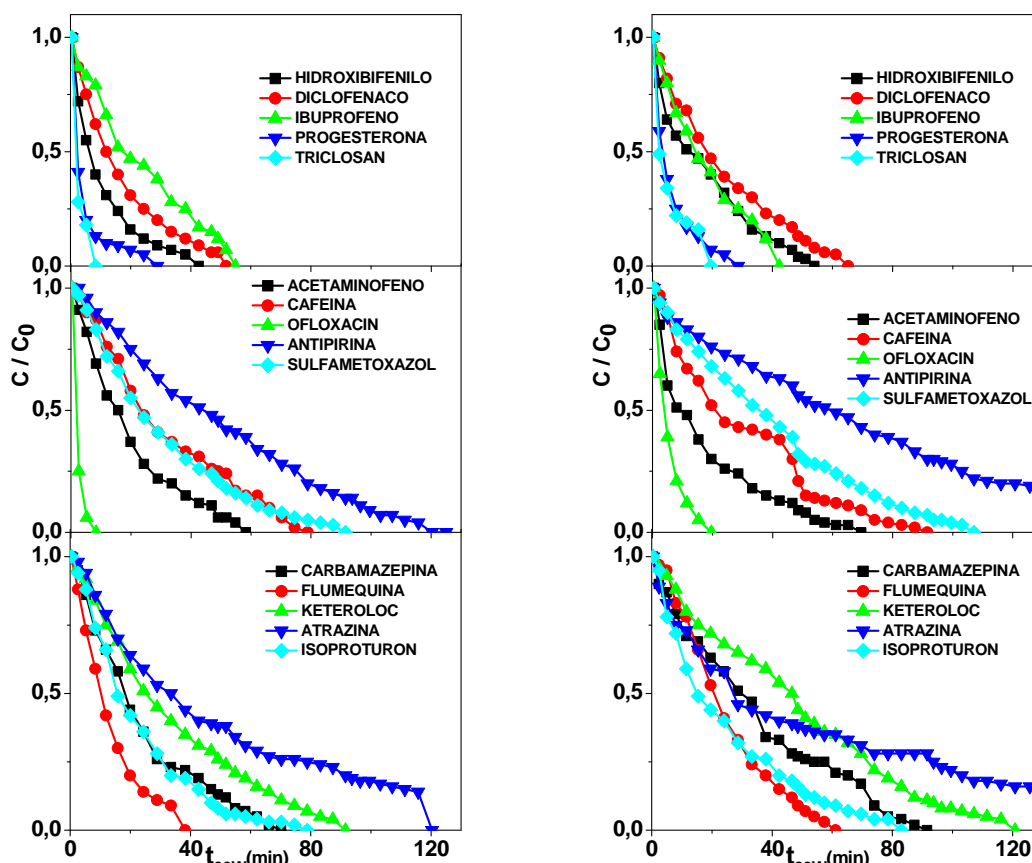
**Figura 4.3** Degradación de 15 CE a una concentración de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  en agua simulada de red (SW) durante un 1<sup>er</sup> (izquierda) y 5<sup>o</sup> (derecha) ciclo de tratamiento.

Al igual que en el caso anterior, se ha evaluado la actividad fotocatalítica tras cinco ciclos de reacción consecutivos. En la **Figura 4.3 (derecha)**, se muestran los resultados correspondientes al quinto ciclo de tratamiento para este tipo de agua. El hidroxibifenilo, diclofenaco, ibuprofeno, progesterona, triclosan, acetaminofeno,

cafeína, ofloxacino y flumequina son degradados a un tiempo inferior a 80 min. La carbamazepina, sulfametoxazol e isotroturon necesitan 120 minutos para disminuir su concentración a valores próximos a cero mientras que la antipirina, la atrazina y el ketorolac requieren tiempos superiores a los 130 minutos. En línea con los resultados anteriores el contenido orgánico se reduce de 13.80 a 8.50 mg L<sup>-1</sup> observándose una ligera variación del pH de 7.67 a 7.25. Como se ha comentado anteriormente, no es posible establecer tendencias generales, pero sí que se observa un desplazamiento de las curvas hacia la derecha cuando se pasa del primer ciclo (**Figura 4.3 izquierda**) al quinto ciclo reacción (**Figura 4.3 derecha**), como se puede apreciar para la antipirina, sulfametoxazol, ketorolac, carbamazepina e isotroturon. El ofloxacino y la flumequina siguen la misma tendencia observada anteriormente con una cinética de reacción muy rápida.

#### ***4.3.3 Degradación de los CEs con el catalizador inmovilizado en agua simulada de efluente (SE).***

La siguiente etapa ha sido evaluar la actividad catalítica del fotocatalizador con agua simulada de efluente (SE) (véase 2.2), [Standard Methods for the Examination of water and Wastewater, 1998]. Esta agua contiene las sales características del agua sintética además de contener peptona, extracto de carne, urea, fosfato potásico, cloruro cálcico heptahidratado y sulfato de magnesio heptahidratado. Los experimentos se llevaron a cabo de la misma forma descrita en los casos anteriores, utilizando una nueva carga de fotocatalizador. En la **Figura 4.4**, se muestran los resultados obtenidos en el primer (**izquierda**) y quinto ciclo (**derecha**) de tratamiento con agua simulada de efluente (SE).

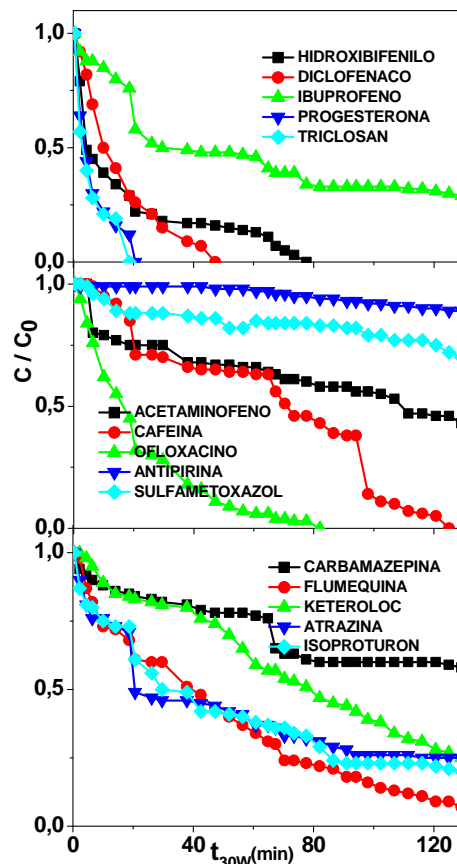


**Figura 4.4** Degradación de 15 CE a una concentración de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  con  $\text{TiO}_2$  inmovilizado en agua simulada de efluente (SE) de EDAR durante el 1<sup>er</sup> (izquierda) y 5<sup>o</sup> (derecha) ciclo de tratamiento.

Como se puede observar en la **Figura 4.4 (izquierda)**, todos los compuestos son degradados bajo esta matriz de agua simulada con el fotocatalizador inmovilizado a un  $t_{30W}$  aproximadamente de 120 min. El hidroxibifenilo, diclofénaco, ibuprofeno, progesterona, triclosan, ofloxacino, acetaminofeno y flumequina son degradados por debajo de su LOQ en un tiempo inferior a 60 minutos, seguidos de un segundo grupo de compuestos formado por la cafeína, sulfametoxazol, carbamazepina, ketorolac e isoproturón donde el tiempo se desplaza hasta los 100 minutos. De nuevo la atrazina y la antipirina son los compuestos que requieren mayor tiempo para ser degradados por debajo de su LOQ. El contenido orgánico inicial aumentó a  $20.77 \text{ mg L}^{-1}$  viéndose reducido por la acción fotocatalítica a  $8.8 \text{ mg L}^{-1}$ . Los resultados obtenidos tras cinco ciclos de uso continuado del fotocatalizador, son similares a los descritos anteriormente, de forma que las cinéticas de degradación se ralentizan respecto al primer ciclo como se aprecia en la **Figura 4.4 (derecha)**. Comparando estos resultados

con los mostrados en la **Figure 4.3 (derecha)** para agua simulada, se observa un desplazamiento a tiempos de tratamiento mayores para la mayor parte de los ECs, excepto para diclofenaco y la carbamazepina. De nuevo la antipirina y la atrazina requieren más de 120 minutos para ser eliminados del medio de reacción. La conclusión más notable que se puede obtener de los resultados obtenidos hasta el momento, es que al aumentar la complejidad de la matriz de agua utilizada, se incrementa el tiempo de tratamiento para conseguir valores de eficiencia fotocatalítica similares. Sin embargo, la adición de nuevas sales como fosfato potásico o el cloruro cálcico, así como la incorporación de compuestos orgánicos al agua simulada, tiene un efecto menos severo que el observado cuando se incorporan  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{KCl}$  al agua destilada. La disminución de la actividad fotocatalítica, al igual que el caso anterior, está relacionada por la adsorción preferencial de estos compuesto en el fotocatalizador. Un resultado muy positivo que se demuestra con estos experimentos, es que incluso con la complejidad de la matriz de agua utilizada, a los 120 min de reacción, el sistema desarrollado en este trabajo es capaz de eliminar la mayoría de los CEs inicialmente incluidos. Finalmente la antipirina y la atrazina son los compuestos más difícilmente degradables entre los estudiados, ya sea en matriz de agua destilada, agua simulada o agua simulada de efluente.

Las curvas de degradación obtenidas para el sistema de  $\text{TiO}_2$  en suspensión a una concentración de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  se encuentran recogidas en la **Figura 4.5**.



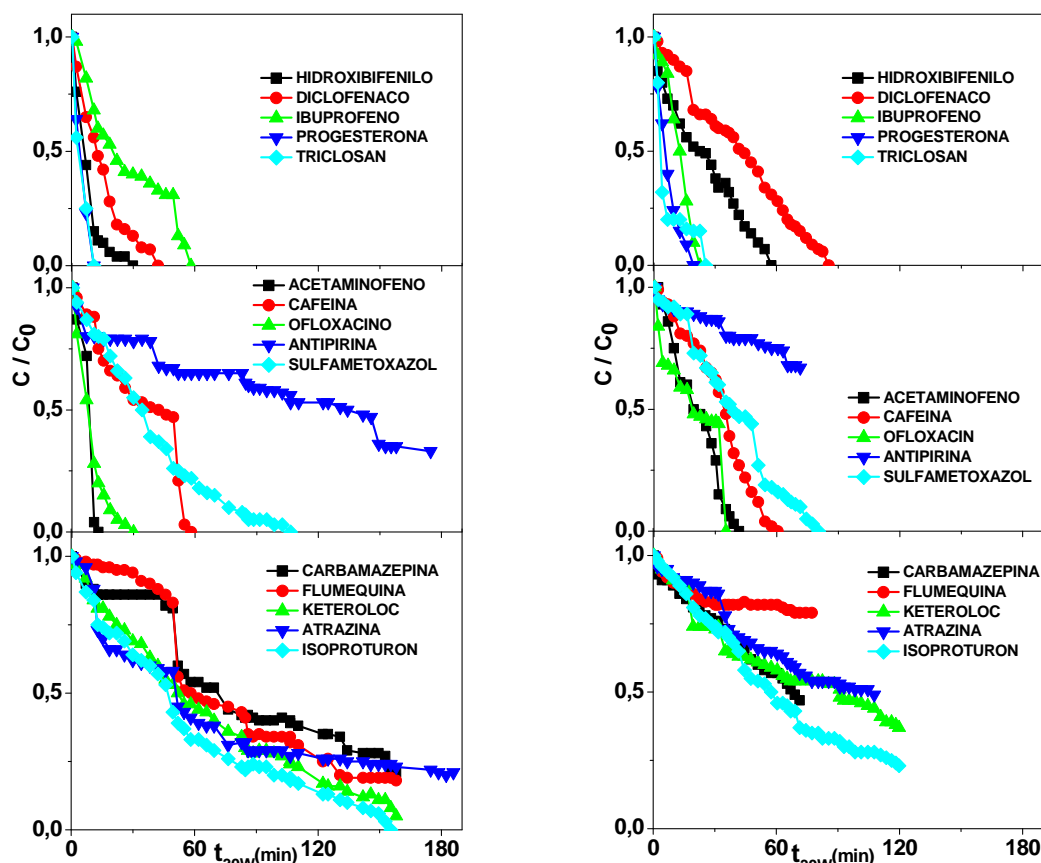
**Figura 4.5** Degradación de 15 CE a una concentración inicial de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  con  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  en suspensión y  $\text{pH} = 7.79$  en agua simulada de efluente (SE).

Lo primero que se aprecia al comparar estos resultados con los obtenidos para el catalizador inmovilizado tras cinco ciclos consecutivos de reacción (**Figura 4.4**) es un desplazamiento de las curvas a tiempo mayor para obtener el mismo valor de degradación. Así por ejemplo, el hidroxibifenilo requiere un tiempo de irradiación de 60 min para alcanzar la degradación total con el sistema inmovilizado, mientras que este tiempo se traslada a 80 min con el sistema en suspensión. En este último caso, y como se aprecia en la figura, solo se degradan completamente el hidroxibifenilo, diclofenaco, progesterona, triclosan, cafeína y ofloxacino antes de 120 minutos de iluminación. El resto de compuestos presentan cinéticas más lentas y requieren tiempos de exposición superiores a los 130 min. El contenido orgánico se redujo en un 78% de  $34.63$  a  $7.64 \text{ mg L}^{-1}$ , manteniéndose el pH similar al sistema inmovilizado con valores de  $7.79$  a  $7.56$  antes y después de la reacción.

#### 4.3.4 Degradación de los CE's con el catalizador inmobilizado en efluente real de EDAR (RE)

Finalmente, se ha evaluado las propiedades del fotocatalizador utilizando agua procedente de una estación depuradora de aguas residuales. Estos experimentos se llevaron a cabo con efluente real de la EDAR de El Ejido (Almería), a la salida del tratamiento biológico secundario con una carga orgánica inicial de  $13 \text{ mg L}^{-1}$ .

Se realizaron cinco ciclos de tratamiento con la matriz de agua real fortificando con los 15 CE's para evaluar la durabilidad y fotoactividad del sistema fotocatalítico. En el primer ciclo la carga orgánica se redujo de  $26.46$  a  $17.11 \text{ mg L}^{-1}$  con una variación del pH de  $8.70$  a  $7.82$ . La **Figura 4.6** muestra los resultados de degradación de los 15 CE's durante el primer ciclo (**izquierda**) y quinto ciclo (**derecha**).



**Figura 4.6** Degradación de 15 EC's a una concentración inicial de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$  inmobilizado en efluente real de EDAR durante el 1<sup>er</sup> (izquierda) y el 5<sup>o</sup> ciclo de tratamiento (derecha).

Hidroxibifenilo, diclofenaco, ibuprofeno, progesterona, triclosan, ofloxacino, acetaminofeno y cafeína se degradan en menos de 60 min de tiempo de iluminación

---

por debajo de su LOQ y el sulfametoxazol en menos de 100 minutos. Solamente isoproturon y ketorolac requieren más de 150 minutos para su completa degradación. Como se aprecia en la figura, la antipirina, la atrazina, la carbamazepina y la flumequina no se degradan totalmente. En este caso, es importante resaltar que el análisis previo que se hizo al efluente de la depuradora dió una concentración de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de carbamazepina, con lo que la concentración inicial de carbamazepina en este ensayo fue de  $120 \mu\text{g L}^{-1}$ . En la literatura la carbamazepina está descrita como un contaminante bastante persistente raramente degradado completamente en EDARs [Castiglioni y col., 2005].

En la **Figura 4.6 (derecha)** se muestran las curvas de degradación correspondientes al quinto ciclo, obteniéndose resultados similares a los descritos para las matrices de agua anteriores. El hidroxibifenilo, diclofénaco, ibuprofeno, progesterona, triclosan, acetaminofeno, ofloxacino, cafeína y sulfametoxazol son degradados en menos de 90 minutos de tiempo de iluminación, mientras que la antipirina, flumequina, ketorolac, atrazina, isoproturon, y carbamazepina no se degradan por debajo del LOQ. En el 5º ciclo la carga orgánica se redujo de 22.70 a  $17.17 \text{ mg L}^{-1}$ .

Es importante considerar que el uso prolongado del fotocatalizador disminuye su eficiencia. En general, los contaminantes se degradan más lentamente en el 5º ciclo, pero no hay una correlación lógica entre el número de ciclos y la pérdida de actividad. El diclofénaco y el hidroxibifenilo requieren más tiempo de iluminación para su completa degradación, con un aumento del número de ciclos en todos los ensayos realizados. Por el contrario, en el caso de de antipirina, atrazina, carbamazepina y flumequina se degrada sólo un pequeño porcentaje al aumentar el número de ciclos de uso del sistema fotocatalítico. Los resultados de las constantes cinéticas de primer orden de los correspondientes compuestos en primer y quinto ciclo en agua real (RE) se encuentran en la **Tabla 4.2**.

**Tabla 4.2** Cinéticas de primer orden con  $t_{30w}$  para el 90% de degradación de los 15 CEs con  $TiO_2$  inmovilizado en un efluente real de EDAR (RE).

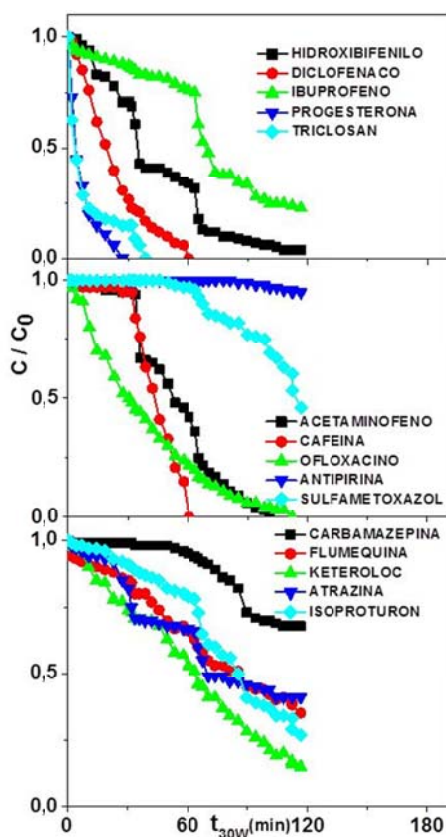
Contaminante emergente	1 <sup>er</sup> ciclo			5 <sup>o</sup> ciclo		
	$t_{30w,90\%}$ , min	k, $min^{-1}$	$R^2$	$t_{30w,90\%}$ , min	k, $min^{-1}$	$R^2$
Acetaminofeno	24.17	0.09	0.90	42.09	0.05	0.99
Cafeína	54.95	0.02	0.90	50.96	0.04	0.90
Ofloxacino	22.72	0.101	0.99	32.36	0.07	0.90
Antipirina	-	-	-	-	-	-
Sulfametoxazol	77.72	0.03	0.99	69.96	0.03	0.90
Carbamazepina	-	-	-	-	-	-
Flumequina	-	-	-	-	-	-
Ketorolac	135.88	0.02	0.99	-	-	-
Atrazina	-	-	-	-	-	-
Isoproturon	134.25	0.02	0.90	-	-	-
Hydroxibifenilo	15.47	0.15	0.99	52.28	0.04	0.90
Diclofénaco	32.80	0.07	0.99	77.04	0.03	0.99
Ibuprofeno	53.31	0.04	0.90	19.45	0.12	0.90
Progesterona	11.87	0.19	1.00	15.75	0.15	0.99
Triclosan	12.16	0.19	1.00	22.37	0.10	0.90

En la **Tabla 4.2** se muestran los resultados de las cinéticas obtenidas para el primer y quinto ciclo de reacción con un coeficiente de regresión  $R^2$  superior a 0.9 en todos los casos. Como se ha comentado previamente, el uso continuado del fotocatalizador inmovilizado reduce ligeramente su eficacia, lo que desplaza el tiempo, a valores mayores, al cual se obtiene un 90% de conversión. A excepción de la antipirina, carbamazepina, flumequina y atrazina que no se muestran estos valores puesto que requieren valores mayores a 140 min. Como se aprecia para el ketorolac y el isoproturon, el tiempo  $t_{30w}$  se aumenta de más de 130 min a valores mucho más altos. En el caso de la cafeína, ofloxacino, sulfametoxazol y progesterona las cinéticas son muy parecidas y no se observa una variación significativa, cuando se reutiliza el catalizador durante varios ciclos consecutivos.

Las curvas obtenidas con el sistema en suspensión con agua real se muestran en la **Figura 4.7**. Como se puede apreciar, en la mayor parte de los casos, se requieren tiempos de exposición mayores, que en el caso del sistema inmovilizado. Esto es especialmente llamativo para el ibuprofeno o para el sulfametoxazol donde para el sistema inmovilizado se requiere un  $t_{30w}$  de 60 min para su total desaparición, mientras que se encuentran a una concentración relativamente elevada para el

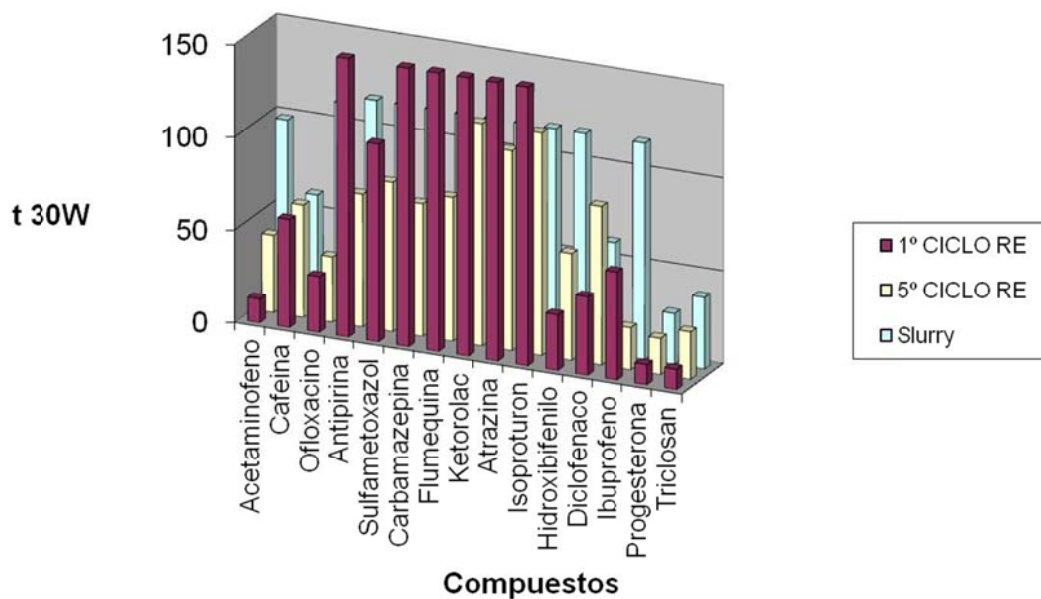


sistema en suspensión tras 120 min. La progesterona, triclosan, diclofenaco, ibuprofeno, cafeína, ofloxacino y flumequina se degradan al 90% antes de 120 minutos de tiempo de iluminación lo que supone que solamente siete de los CE's seleccionados son degradados en estas condiciones experimentales. En este caso, el contenido orgánico se redujo de 32.67 a 18.74 mg L<sup>-1</sup>. Por tanto, los resultados apuntan claramente a la mejor eficiencia del sistema inmovilizado que el formado por partículas de TiO<sub>2</sub> en suspensión para el tratamiento de agua real, a una concentración de 5 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 4.7** Degradación de 15 CE's a una concentración inicial de 100 µg L<sup>-1</sup> con 5 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> en suspensión y pH = 7.94 en efluente real de EDAR (RE).

La **Figura 4.8** resume en un diagrama de barras y de forma más clara la variación del  $t_{30W}$  requerido para alcanzar una degradación del 90 % para los 15 CE's con el sistema de TiO<sub>2</sub> en suspensión, y para el sistema inmovilizado con agua real tras el primer y quinto uso continuado del fotocatalizador.



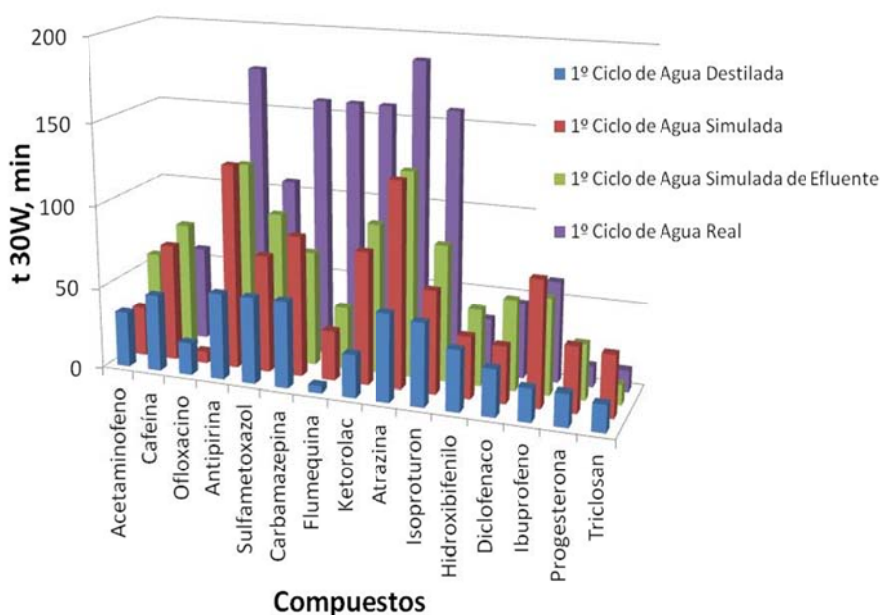
**Figura 4.8** Diagrama de barras: comparativa entre 1<sup>er</sup> ciclo, 5<sup>o</sup> ciclo de fotocatalizador inmobilizado y TiO<sub>2</sub> en suspensión en función de los CEs.

Es importante destacar que tras aproximadamente 150 min de tiempo de exposición, se consigue el 90 % de degradación de todos los compuestos, lo que demuestra la eficiencia de esta tecnología. El acetaminofeno, ofloxacino, sulfametoxazol, hidroxibifenilo, diclofenaco, ibuprofeno y triclosan, se degradan más rápido con el sistema desarrollado en este estudio que con el sistema en suspensión durante el primer ciclo. Si se comparan los resultados con los del quinto ciclo, se observa la misma tendencia para el acetaminofeno, ofloxacino, sulfametoxazol, hidroxibifenilo, progesterona y triclosán. Sólo en el caso del diclofenaco, el ensayo con TiO<sub>2</sub> en suspensión presenta una cinética claramente más rápida que con el 5<sup>o</sup> ciclo del catalizador. La antipirina, sulfametoxazol, carbamazepina, flumequina, ketorolac, atrazina e isoproturon, son los compuestos que requieren mayores tiempos de tratamiento, siendo los más difíciles de degradar. Los resultados obtenidos para estos compuestos son independientes del tipo de configuración del catalizador.

Finalmente, en la **Figura 4.9** se ha representado el tiempo al que se consigue una disminución de la concentración por debajo del LOQ, para los quince CES, en función de la naturaleza de la matriz de agua a tratar tomando los resultados obtenidos para el primer ciclo de reacción. En esta figura, se observa de una forma bastante clara, que la

adición de diferentes compuestos a la matriz de agua destilada, aumenta el tiempo de tratamiento requerido para la degradación total de los CE's estudiados. El aumento del tiempo de tratamiento es significativo al pasar de una matriz de agua destilada a una matriz de agua simulada.

Sin embargo, las diferencias observadas entre los resultados obtenidos con esta última y la matriz de agua simulada de efluente son menos acusados. Por último, la utilización de agua real de efluente, aumenta significativamente el tiempo de tratamiento, como se puede apreciar para el sulfametoxazol, carbamazepina, flumequina, ketorolac, atrazina e isoproturon, donde el tiempo  $t_{30W}$  se triplica al pasar de una matriz de agua destilada a una matriz de agua real. Los resultados indican la relevancia de este parámetro en el tratamiento de contaminantes emergentes. La medida de la eficiencia del fotocatalizador con agua real es compleja, desde el punto de vista analítico y también por las dificultades asociadas a la variación de la composición del agua a tratar. Sin embargo, este estudio revela la importancia de este tipo de medidas para alcanzar una visión completa del comportamiento del fotocatalizador en condiciones lo más parecidas posibles a las condiciones de operación reales.



**Figura 4.9** Comparativa de los resultados obtenidos para la eliminación de los CE's en función de la naturaleza de la matriz de agua utilizada.

#### **4.4 Evaluación de la desinfección con el fotocatalizador**

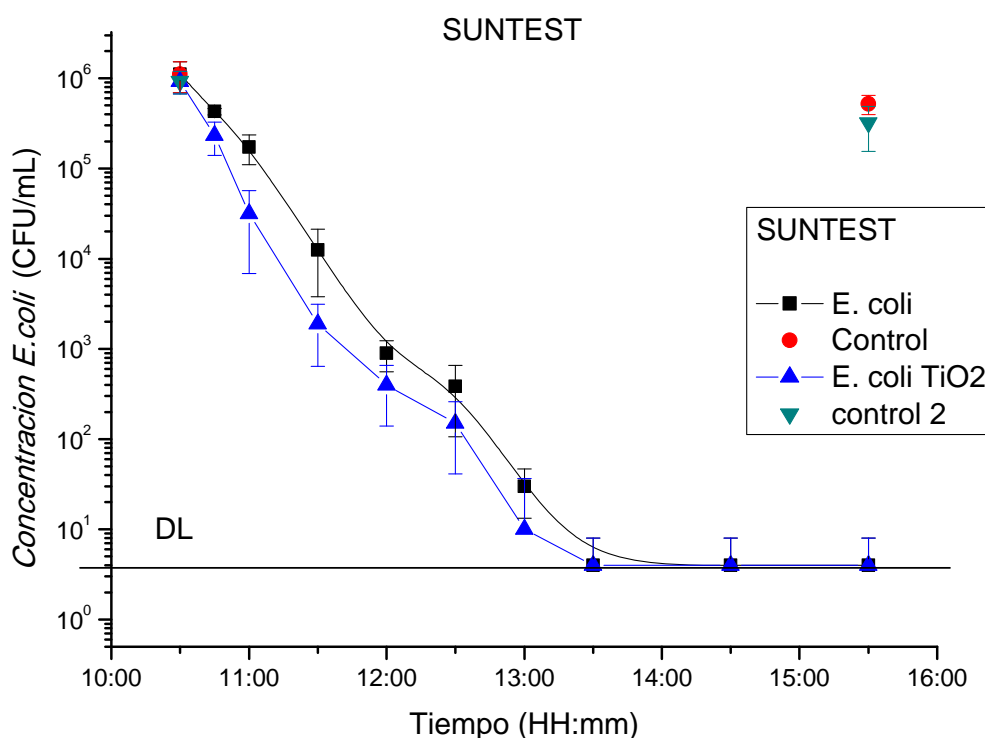
Otra parte de este trabajo ha consistido en hacer un estudio preliminar sobre las propiedades fotocatalíticas del sistema inmovilizado en la desinfección de agua. El agua reutilizada apta para riego debe cumplir ciertos criterios de carga microbiológica (bacterias, parásitos, etc.). Para analizar las propiedades fotocatalíticas del sistema desarrollado en la degradación de bacterias se tomaron muestras del agua a tratar (inicialmente agua destilada), se le añadió una carga bacteriana conocida de *Escherichia Coli* (*E. Coli*) y se evaluó el cambio en la concentración de unidades formadoras de colonias (CFU) con el tiempo de exposición.

Inicialmente, se realizó un ensayo previo en el simulador solar, con una matriz de agua destilada, en el cual se comparó la eficiencia del fotocatalizador frente a la desinfección solar o proceso SODIS. Este proceso utiliza la energía solar para destruir los microorganismos patógenos que causan enfermedades transmitidas por el agua [Ubomba-Jaswa, 2009]. Los microorganismos patógenos son vulnerables a dos efectos de la luz solar: la radiación en el espectro de luz UV-A (longitud de onda 320-400nm) y la temperatura (incremento en la temperatura del agua). La combinación de estas dos propiedades, da lugar a un efecto sinérgico, donde el efecto combinado es mayor que la suma de cada uno de los procesos individuales. Esto implica que la mortalidad de los microorganismos se incrementa cuando están expuestos a temperatura elevada y a luz UV-A simultáneamente [Boyle y col., 2008; Navntoft y col., 2008; Pólo-López y col., 2011].

Estos ensayos (dos réplicas) se realizaron en recipientes cerrados de volumen 100 mL en el simulador solar Suntest XLS+ (Heraeus, Germany) a temperatura 25°C y una radiación media acumulada de 30.6 KJ m<sup>-2</sup> [Boyle y col., 2008; Ubomba-Jaswa y col., 2008]. De forma complementaria se realizaron dos experimentos de control con los recipientes tapados, para analizar el comportamiento del sistema en ausencia de radiación con y sin fotocatalizador. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.10** donde se representa la variación de la concentración de *E. Coli* con el tiempo de exposición, para el sistema inmovilizado, el proceso SODIS, y los dos ensayos de control. Los ensayos de control indican que en ausencia de radiación solar no hay

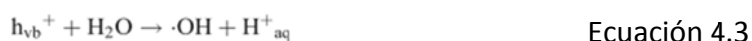
apenas modificación del número de CFU con el tiempo. En el caso del proceso SODIS y con el sistema inmovilizado sí que se aprecia una disminución significativa del número de CFU con en tiempo de exposición, de forma que tras 180 min se eliminan la mayor parte de las bacterias inicialmente introducidas en el sistema, alcanzando valores por debajo del límite de detección (DL). La desinfección solar (SODIS) presenta una cinética ligeramente más lenta que cuando se realizan los experimentos con el fotocatalizador inmovilizado, si bien apenas se observan diferencias en el tiempo al cual se alcanza la conversión cercana al 100 %. La sensibilidad del proceso SODIS a la luz solar para *E. coli* según Boyle [Boyle y col., 2008] en un  $t_{90}$  min (tiempo hasta que el 90% de la población es inactivada mediante exposición al sol) es 33.4 min.

Por tanto, los ensayos en condiciones de radiación simulada indican que el sistema inmovilizado no supone una mejora significativa en la desinfección respecto al proceso SODIS.



**Figura 4.10** Cinéticas de degradación de *E. Colli*: (Línea negra) proceso de desinfección solar, SODIS; (Línea azul) desinfección con el sistema inmovilizado.

Matsunaga y col. publicaron uno de los primeros trabajos en desinfección fotocatalítica utilizando óxido de titanio. En este trabajo los autores demostraron que la fotooxidación de la Coenzyma A (CoA) en bacterias como el *Lactobacillus Acidophilus* y la *E. Coli* podía llevarse a cabo utilizando suspensiones de óxido de titanio [Matsunaga y col., 1985]. La disminución de la CoA en las células disminuye la actividad metabólica dando lugar a la muerte celular. Según los autores, a mayor complejidad y espesor de la pared celular más difícil es lograr su destrucción. Respecto al efecto bactericida que produce el óxido de titanio, los resultados publicados en la literatura indican que en primer lugar se daña la pared celular [Huang y col., 2000; Kiwi y Nadtochenko, 2005; Sunada y col., 1998]. Una vez iniciado el proceso de fotooxidación, éste va aumentando la permeabilidad de la pared celular de forma que se produce la oxidación de los elementos intracelulares hasta llegar a la muerte celular. A pesar de la multitud de trabajos publicados en la literatura en este tema, el mecanismo biocida del óxido de titanio no está del todo claro. Las principales especies de oxígeno reactivo o *Reactive Oxygen Species* (ROS) involucradas en el proceso de destrucción celular no sólo están relacionadas con el radical hidroxilo (OH•) sino que otras especies como el radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) que en disolución pueden dar lugar a la formación de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), más radicales hidroxilo o hidroperóxido, podrían promover el proceso de inactivación, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



---

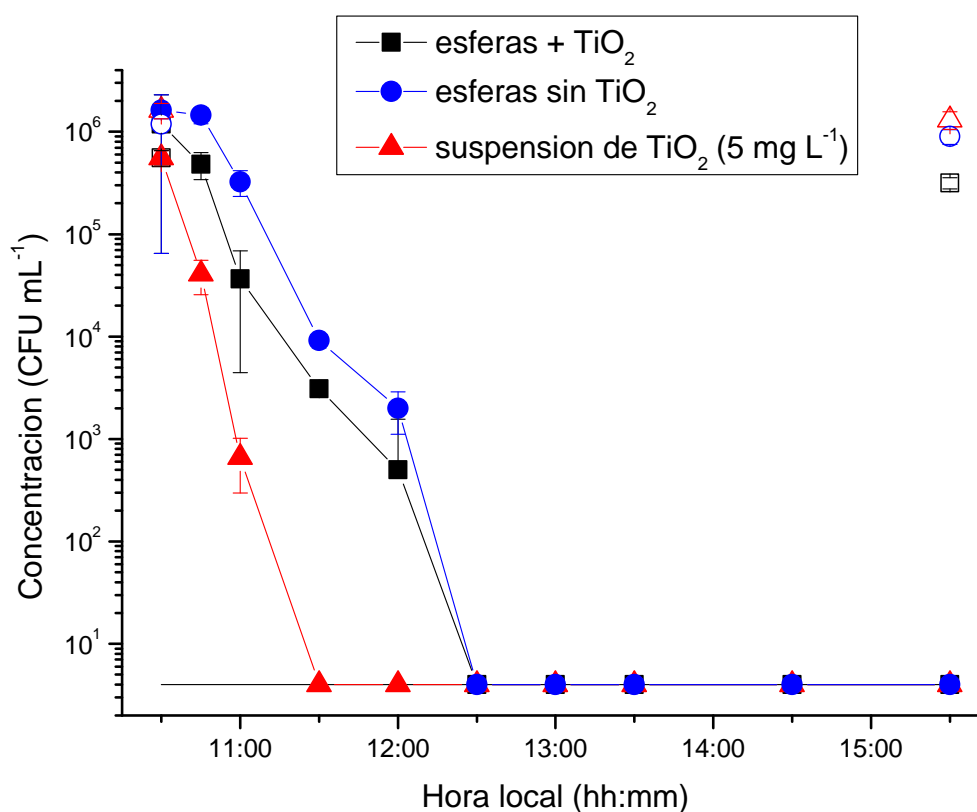
A continuación, se completó el ensayo anterior exponiendo los recipientes a la luz solar como se puede observar en la **Figura 4.11**. De forma análoga al experimento anterior, se prepararon varios recipientes, con el sistema inmobilizado, con el sustrato de vidrio sin fotocatalizador y con el sistema de TiO<sub>2</sub> suspensión a una concentración de 5 mg L<sup>-1</sup>. Los recipientes se expusieron al sol durante 5 h de 10:30 h hasta las 15:30 h con una temperatura media durante el ensayo de 30°C.



**Figura 4.11** Fotografía tomada durante el ensayo de desinfección con luz solar.

En la **Figura 4.12**, se ha representado los datos obtenidos de variación de concentración de CFU con el tiempo de exposición. Al igual que en el caso anterior, se midieron los puntos de control equivalentes a los anteriores pero en ausencia de luz. La evaluación de los puntos de control indica que en condiciones de temperatura similar y en ausencia de radiación solar, no se produce apenas variación en la concentración de *E.Coli* con el tiempo, por lo que se puede considerar que la presencia

del óxido de titanio no muestra ninguna influencia en la concentración de bacterias [Zhang y col., 2004]. Como se aprecia en la figura, la cinética de desinfección es más rápida en el caso del sistema inmovilizado que para la desinfección solar (SODIS).



**Figura 4.12** Cinéticas de degradación de E- Coli mediante luz solar: (■) TiO<sub>2</sub> inmovilizado, (●) proceso SODIS y (▲) suspensión de TiO<sub>2</sub>. (□, ○, △) puntos de control.

Como se aprecia en la figura anterior, la cinética del sistema de TiO<sub>2</sub> en suspensión es la más rápida de todas, por lo que se puede establecer la siguiente tendencia: TiO<sub>2</sub>-suspensión > TiO<sub>2</sub>-inmovilizado > SODIS. En el primero de los casos, tan solo son necesarios 60 min de iluminación para obtener un concentración de bacterias por debajo del límite de detección. El sistema de TiO<sub>2</sub>-inmovilizado requiere aproximadamente 40 min más de irradiación para alcanzar este mismo valor, pero mejora la cinética del proceso SODIS convencional.

La desinfección solar de las aguas tratadas, es decir, la inactivación de bacterias presentes en el agua depende de muchos factores como el pH, la matriz del agua, el



---

contenido en especies iónicas y el punto isoeléctrico [Gumy y col., 2006a; Rincón y Pulgarin, 2004a; Rincón y Pulgarin, 2007]. La tendencia muestra ser una inactivación incompleta, aunque en realidad esta solo se puede apreciar cuando se alcanza el límite de detección 1 CFU mL<sup>-1</sup>.

Los resultados mostrados en este trabajo están de acuerdo con los obtenidos por McLoughlin y col. [McLoughlin y col., 2004] donde demuestran que la velocidad de desactivación de las bacterias utilizando radiación solar puede ser aumentada incorporando al sistema pequeñas concentraciones de óxido de titanio en suspensión. La degradación de contaminantes en agua con el sistema en suspensión es generalmente más eficiente que cuando se inmoviliza el semiconductor en un sustrato. Esta misma tendencia se puede esperar para los microorganismos [Fernández-Ibáñez, 2005; Rincón y Pulgarín, 2004; Rincón y Pulgarín, 2005] aunque el proceso es diferente. Un contacto estrecho entre la bacteria y el óxido de titanio aumenta el daño producido por oxidación [Foster y col. 2011]. De hecho, numerosos estudios demuestran que los sistemas en suspensión son más eficientes que los sistemas inmovilizados. El contacto íntimo entre las partículas de óxido de titanio y los microorganismos en suspensión, unido a la mayor capacidad de formación de especies ROS parece ser los factores determinantes [Caballero y col., 2009; Gumy y col., 2006a, 2006b; Horie y col., 1996]. En la literatura se pueden encontrar diferentes sistemas inmovilizados que han sido empleados para desinfección fotocatalítica, sustratos de vidrio, utilizando fibras de vidrio [Ireland y col., 1993; Fernández-Ibáñez, 2005], láminas delgadas de óxido de titanio [Sunada y col., 1998], acero inoxidable [Yu y col., 2003] aluminio (fibras de aluminio), polímeros [Sichel y col., 2007], titanio, textiles [Yuranova y col., 2006]. Kim y col. [Kim y col., 2005] estudiaron la eliminación de algal blooms en agua potable utilizando cuentas huecas de vidrio.

Los sistemas inmovilizados son muy útiles para la generación de agua potable, ya que evitan la etapa posterior de separación del fotocatalizador del fluido. Es importante destacar que el estudio realizado con el sistema inmovilizado es preliminar y que posiblemente la optimización de ciertos parámetros de reacción como la relación volumen de agua tratada/volumen de catalizador, tipo de reactor (continuo o tipo batch), irradiancia media o la temperatura, resultaría en un aumento de la eficiencia

fotocatalítica. Los resultados obtenidos en este trabajo indican una ligera mejoría del sistema inmovilizado respecto a la desinfección solar, aunque el estudio se completará en un futuro teniendo en cuenta los parámetros descritos anteriormente.

#### **4.5 Evaluación de la toxicidad con *Vibrio fischeri***

Es bien conocido el hecho de que la oxidación y la degradación de ciertos contaminantes orgánicos puede producir intermedios que aumentan la toxicidad respecto a los compuestos iniciales [Meyer y Thurman, 1996]. Puesto que, las aguas tratadas se reutilizan, se debe garantizar que el agua no contenga sustancias tóxicas, o que el tratamiento presente un agua menos tóxica que el agua sin tratar. La toxicidad se evaluó utilizando una disolución que contiene la mezcla de CEs a una concentración de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada componente en una matriz de agua real. Además se analizaron muestras de agua una vez tratadas. Todos los ensayos de evaluación de la toxicidad con la bacteria *V. fischeri* se llevaron a cabo al pH natural del agua ( $\text{pH} = 7.9$ ) y según el procedimiento descrito en la sección 2.6.4. Es importante destacar que la concentración de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  no exceden los valores de  $\text{EC}_{50}$  correspondientes a cada contaminante [Sanderson y Thomsen, 2009]. En ningún caso se detectó efecto sinérgico sobre la toxicidad evaluada por la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria *V. fischeri* con esta mezcla de CEs. Esto demuestra que las aguas residuales que contienen CEs en esta concentración no presentan toxicidad a la salida de la EDAR, en las condiciones de análisis seleccionadas

---

## 4.6 Referencias

Boyle M., Sichel C., Fernández-Ibañez P., Arias-Quiroz G.B., Iriarte-Puña M., Mercado A., Ubomba-Jaswa E., McGuigan K.G., *Bactericidal effect of Solar Water Disinfection under real Sunlight Conditions*, Appl. Environ. Microb. 74 (2008) 2997.

Castiglioni S., Bagnati R., Calamari D., Fanelli R., Zuccato E., *A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters*, J. Chromatogr. A, 1092 (2005) 206.

Caballero L, Whitehead KA, Allen NS, Verran J., *Inactivation of Escherichia coli on immobilized TiO<sub>2</sub> using fluorescent light*, J. Photoch. Photobio. A 202 (2009) 92.

Fernández-Ibañez P., J. Blanco, C. Sichel, S. Malato, *Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors*, Catal. Today 101 (2005), 345.

Fernández-Ibañez P., Tesis Doctoral, *Propiedades coloidales de partículas de TiO<sub>2</sub>. Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*, Universidad de Granada, 2003.

Foster, H.A., Ditta, I.B., Varghese, S., and Steele, A. *Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity*, Appl Microbiol. Biotechnol. 90 (2011) 1847.

Gómez M.J., Martínez Bueno M.J., Lacorte S., Fernández-Alba A.R., Agüera A., *Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast*, Chemosphere 66 (2007) 993.

Gumy D, Morais C, Bowen P, Pulgarin C, Giraldo S, Hadju R, Kiwi J. *Catalytic activity of commercial TiO<sub>2</sub> powders for the abatement of the bacteria (E. coli) under solar simulated light: influence of the isoelectric point*, Appl. Catal. B. 63 (2006a) 76.

Gumy D, Rincón AG, Hajdu R, Pulgarin C. *Solar photo-catalysis for detoxification and disinfection of water: different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study*, Sol. Energy 80 (2010) 1376.

Horie Y, David DA, Taya M, Tone S. *Effects of light intensity and titanium dioxide concentration on photocatalytic sterilization rates of microbial cells*, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 3920.

Huang Z., Maness P.C., Blake D.M., Wolfrum E.J., Smolinski S.L., Jacoby W.A., *Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis*, J. Photoch. Photobio. A 130 (2-3) (2000) 163.

Ireland, P. Klostermann, E.W. Rice, R.M. Clark, *Inactivation of Escherichia Coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation*, Environ. Microbiol. 59 (1993) 1668.

Kim S.C, Lee D.K. *Inactivation of algal blooms in eutrophic water of drinking water supplies with the photocatalysis of TiO<sub>2</sub> thin film on hollow glass beads*, Wat. Sci. Technol. 52 (2005) (9) 145.

Kiwi J., Nadochenki V., *Evidence for the mechanism of photocatalytic degradation of the bacterial wall membrane at the TiO<sub>2</sub> interface by ATR-FTIR and laser kinetic spectroscopy*, Langmuir 21(10) (2005) 4631.

Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Alarcón D., Collares M., Farinha J., *Engineering of Solar Photocatalytic Collectors*, Correia de Oliveira J., Sol. Energy 77 (2004) 513.

Matsunaga T., Tomoda T.R., Nakajima T., and Wake, H., *Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders*, FEMS Microbiol. Lett. 29 (1985) 211.

Martínez Bueno M. J., Agüera A., Gómez M. J., Hernando M. D., García-Reyes J. F., Fernández-Alba A. R., *Application of Liquid Chromatography/ Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater*, Anal. Chem., 79 (2007) 9372.

---

Meyer M.T., Thurman E.M., *Herbicide Metabolites in Surface Water and Ground Water*, ACS Symposium Series 630, American Chemical Society: Washington D.C., (1996).

McLoughlin O.A., Kehoe S.C., McGuigan K.G., Duffy E.F., Al Touati F., Gernjak W., Oller Alberola I., Malato Rodríguez S., Gill L.W., *Solar disinfection of contaminated water: a comparison of three small-scale reactor*, Sol. Energy 77 (2004) 657.

Navntoft C., Ubomba-Jaswa E., McGuigan K.G., Fernández-Ibáñez P., *Effectiveness of solar disinfection using batch reactors with non-imaging aluminium reflectors under real conditions: Natural well-water and solar light*, J. Photoch. Photobio. B 93 (2008) 155.

Polo-López M.I., Fernández-Ibáñez P., Ubomba-Jaswa E., Navntot C., García-Fernández I., Dunlop P.S.M., Schmid M., Byrne J.A., McGuigan K.G., *Elimination of water pathogens with solar radiation using an automated sequential batch CPC reactor*, J. Hazard. Mat. 196 (2011) 16.

Rincón A.G., Pulgarin C. *Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: implications in solar water disinfection*, Appl. Catal. B 51 (2004a) 283.

Rincón A.G., Pulgarin C., *Bactericidal action of illuminated TiO<sub>2</sub> on pure Escherichia Coli and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time*, Appl. Catal. B 49 (2004) 99.

Rincón A.G., Pulgarin C., *Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHOTE) in the TiO<sub>2</sub> photo-assisted treatment of mixed E.Coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater*, Catal. Today 101 (2005) 331.

Rincón A.G., Pulgarin C. *Solar photolytic and photocatalytic disinfection of water at laboratory and field scale. Effect of the chemical composition of water and study of the postirradiation events*, J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME 129 (2007) (1) 100.

Sanderson H., Thomsen M., *Comparative analysis of pharmaceuticals versus industrial chemicals acute aquatic toxicity classification according to the United*

*Nations predictability of pharmaceuticals acute aquatic toxicity and their predominant acute toxic mode-of-action*, Toxicol. Lett. 187 (2009) 84.

Sichel C, Blanco J, Malato S, Fernandez-Ibanez P. *Effects of experimental conditions on E. coli survival during solar photo-catalytic water disinfection*, J Photochem Photobiol A 189 (2007a) 239.

Sunada K., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A., *Bactericidal and detoxification effects of TiO<sub>2</sub> thin films photocatalysts*, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 726.

Standard Methods for the Examination of water and Wastewater, Ed: Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D., 1998, United Book Press Inc., 20<sup>th</sup> edition, American Public Health Association; American Waterworks Association; Water Environment Federation; Baltimore, Maryland.

Ubomba-Jaswa E.M. Tesis Doctoral, *A study of the genotoxic implications and enhancement technologies for solar disinfection (SODIS) of drinking water*, Royal College of Surgeons in Ireland, 2009.

Ubomba-Jaswa E.M., Boyle M.A. R., McGuigan, *Inactivation of enteropathogenic E. coli by solar disinfection (SODIS) under simulated sunlight conditions*, J. of Physics: Conference Series 101 (2008).

Yu J.C, Ho W.K, Lin J, Yip K.Y, Wong P.K. *Photocatalytic activity, antibacterial effect, and photoinduced hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> films coated on a stainless steel substrate*, Environ. Sci. Technol. 37 (2003a) 2296.

Yuranova T, Rincon AG, Pulgarin C, Laub D, Xantopoulos N, Mathieu HJ, Kiwi J. *Performance and characterization of Ag-cotton and Ag/TiO<sub>2</sub> loaded textiles during the abatement of E. coli*. J. Photoch. Photobio. A 181 (2006) 363.

Zhang P., Scudato R.J., Germano G., *Solar catalytic inactivation of Escherichia Coli in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub> as catalyst*, Chemosphere 28 (1994) 607.

# **CAPÍTULO 5: TRATAMIENTOS DE REGENERACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR**

---





---

## 5 Tratamientos de Regeneración del fotocatalizador

### 5.1. Objetivo

El capítulo 4 de esta memoria, ha mostrado la capacidad del fotocatalizador inmovilizado en la fotodegradación de los CEs seleccionados. Sin embargo, los resultados indican una ligera disminución en la velocidad de reacción inicial con el uso continuado del fotocatalizador. La disminución de la eficiencia en la fotooxidación de los CEs se ha observado trabajando con diferentes matrices, tanto para agua destilada, como para agua simulada de efluente y efluente real. Por tanto, es necesario estudiar con mayor profundidad la influencia del número de ciclos de tratamiento en la actividad fotocatalítica, así como intentar determinar las especies responsables de la desactivación del fotocatalizador. Otra estrategia a seguir consiste en definir posibles estrategias de regeneración que permitan reutilizar el catalizador ampliando el tiempo de operación del sistema fotocatalítico.

El primer objetivo de este capítulo ha sido abordar un estudio más detallado de la influencia del número de ciclos de tratamiento continuado del fotocatalizador, en la actividad fotocatalítica para cada contaminante emergente seleccionado. Para ello se ha analizado con detalle cada una de las curvas de degradación con el tiempo de iluminación para cada CE, obtenidas con radiación solar en el colector CPC durante cuatro ciclos consecutivos.

El segundo objetivo planteado en este capítulo ha sido establecer la efectividad de diferentes tratamientos de regeneración del fotocatalizador, analizando las posibles especies adsorbidas en la superficie del fotocatalizador., Se han seleccionado diferentes estrategias de regeneración lavando el sistema fotocatalítica con disoluciones acuosas , de compuestos básicos como el hidróxido sódico y el hidróxido amónico, la utilización de peróxido de hidrógeno en combinación con irradiación UV y finalmente un tratamiento térmico a la temperatura de síntesis del fotocatalizador en atmósfera de aire. Por simplicidad, los tratamientos de regeneración y los ensayos de actividad fotocatalítica posteriores se realizaron en el reactor fotocatalítico a escala de

laboratorio, en condiciones de radiación simulada utilizando el SUNTEST (véase capítulo 2).

## 5.2. Diseño Experimental

La evaluación de la variación de la actividad fotocatalítica con el número de ciclos de reacción para cada contaminante, se llevó a cabo en la planta piloto solar basada en los colectores CPC descrita en el capítulo 4. Las diferentes estrategias de regeneración así como la evaluación de la recuperación de la actividad fotocatalítica, se llevaron a cabo a escala laboratorio en un reactor de lecho fijo utilizando el simulador solar como fuente de irradiación. Los ensayos se realizaron a una intensidad de radiación constante de  $765 \text{ W m}^{-2}$ , a temperatura entre 30-36°C, con una cantidad sensiblemente menor de esferas (aproximadamente 100 g), un volumen irradiado de 0.07 L, un volumen de agua destilada de 1 L y a un caudal de  $0.45 \text{ L min}^{-1}$ . Los diferentes tratamientos de regeneración *in situ* se llevaron a cabo en el reactor de lecho fijo a caudal constante de  $0.45 \text{ L min}^{-1}$  utilizando las siguientes disoluciones acuosas: i) 1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  combinado con irradiación UV durante 8 h; ii) 3 M NaOH durante 1 h o iii) 3 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  durante 1 h. Después de cada tratamiento, el catalizador se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH próximo al pH natural del agua. Para el tratamiento *ex situ*, el catalizador usado se trató térmicamente a 400°C durante 180 min. Para poder establecer una comparación entre los resultados obtenidos, se analizó la actividad fotocatalítica para el catalizador usado bajo condiciones de radiación solar en condiciones de laboratorio y que se ha referido de aquí en los sucesivo como catalizador usado.

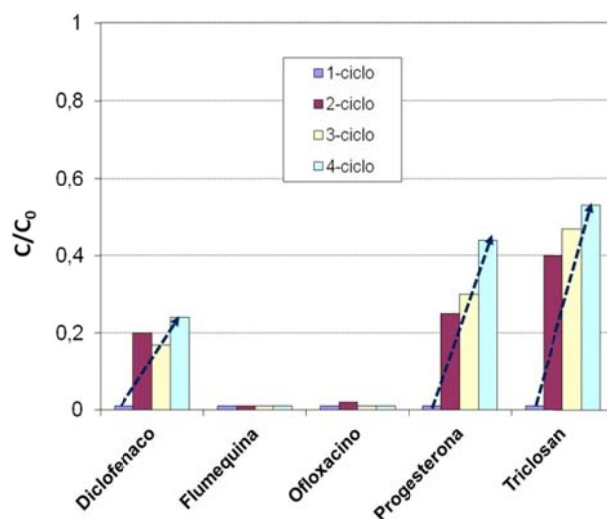
## 5.3. Variación de la fotoactividad con el número de ciclos.

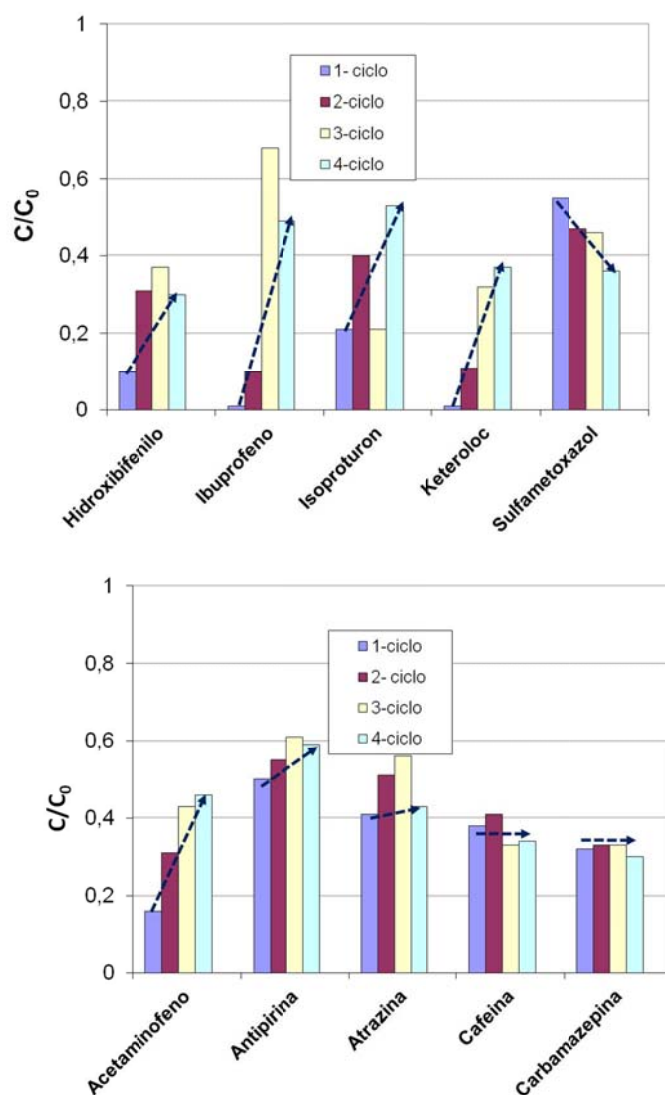
En el capítulo anterior se mostraron los resultados de actividad fotocatalítica tras el primer y quinto ciclo de reacción. En este apartado se plantea realizar un estudio más detallado que permita evaluar el cambio progresivo de la eficiencia tras cada ciclo de reacción. A continuación se recogen los resultados obtenidos para la degradación

---

fotocatalítica de cada uno de los CE seleccionados, durante los primeros cuatro ciclos de tratamiento, definiendo como ciclo de reacción las etapas que se describen a continuación: a) adición de los CE en la concentración deseada al tanque; b) recirculación y homogeneización de los procesos de adsorción-desorción en condiciones de oscuridad; c) ensayo de actividad fotocatalítica en condiciones de irradiación solar; d) limpieza del sistema con agua destilada.

La **Figura 5.1** muestra la variación de la concentración relativa ( $C/C_0$ ), donde  $C$  es la concentración de un determinado CE a un determinado tiempo de reacción y  $C_0$  es la concentración inicial del CE, para los 15 CE durante los cuatro ciclos fotocatalíticos consecutivos a un valor fijo de  $t_{30W}$  de 30 min, agrupados por grupos de cinco compuestos.





**Figura 5.1** Evolución de la concentración relativa de los CE (representado por  $C/C_0$ ) con el número de ciclos a  $t_{30W}=30$  min.  $C_0 = 100$  g L<sup>-1</sup> para cada contaminante.

Los datos recogidos en la figura anterior indican que la mayor parte de los compuestos experimentan un aumento del valor de  $C/C_0$  con respecto al número de ciclos. La disminución en la velocidad de reacción puede estar relacionada con la acumulación de productos o intermedios de reacción, ya sean especies orgánicas o inorgánicas, en los centros activos del fotocatalizador. Estas especies pueden provocar efectos de apantallamiento de la radiación UV, disminuyendo el número de fotones que llegan al semiconductor o la adsorción competitiva en los centros activos superficiales, disminuyendo el número de centros activos disponibles para que la reacción fotocatalítica tenga lugar. Además, la presencia de precipitados y otros compuestos

---

adsorbidos en la superficie, pueden competir por los fotones, promover la captación de los huecos, así como reaccionar directamente con el semiconductor [Burns, 1999; Rizzo y col., 2007]. Como consecuencia, la competencia de estas especies por los centros activos del óxido de titanio conduce al desplazamiento de aniones de hidróxido de la superficie del semiconductor, dando como resultado una disminución de la formación de radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  y por tanto, una disminución de la fotoeficiencia [Chong y col., 2010].

La antipirina, la atrazina, la cafeína, la carbamazepina, el isoproturon y el sulfametoxazol presentan los valores de concentración inicial más altos en el primer ciclo, sugiriendo una baja constante de adsorción en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Todos estos CEs tienen grupos amino y amida en la estructura, pero carecen de elementos halógenos. Los valores de conversión para la cafeína y la carbamazepina no variaron significativamente con el número de ciclos, manteniendo un nivel de conversión estable en torno al 65%. Estos resultados sugieren que estos dos compuestos pueden ser fácilmente desorbidos durante el protocolo de limpieza entre ciclo y ciclo. Por el contrario, la velocidad de degradación observada para el sulfametoxazol aumenta con el número de ciclos. Este comportamiento se podría justificar considerando que un determinado tipo de centros activos donde se adsorbe este compuesto, requiere de una etapa inicial de oxidación de posibles especies orgánicas adsorbidas en la superficie, probablemente procedentes de la síntesis del fotocatalizador [Portela y col., 2007]. Finalmente, los datos muestran que para el ibuprofeno, ketorolac, diclofenaco, flumequina, ofloxacino, progesterona y triclosán se alcanzan valores de conversión total incluso en el cuarto ciclo de reacción. Los resultados obtenidos para la flumequina y el ofloxacino son particularmente relevantes ya que son degradados totalmente incluso después del cuarto ciclo fotocatalítico.

Los experimentos de adsorción realizados en oscuridad con los 15 CEs seleccionados muestran una fuerte capacidad de adsorción para la progesterona y el ofloxacino. La degradación total de los CEs que contienen heteroátomos de flúor o cloro en su estructura indica la adsorción preferencial de este tipo de compuestos. La presencia de un heteroátomo con una elevada electronegatividad como el flúor o el cloro, promueven la interacción con los centros ácidos de Lewis del titanio, favoreciendo su

adsorción y posterior degradación fotocatalítica. Por otro lado, los resultados obtenidos indican que la interacción de los CEs que contienen grupos amino y amida en su estructura presentan una menor interacción con la fase activa y como consecuencia se obtienen valores de conversión menores que para los anteriores durante el primer ciclo de reacción. Es importante destacar que al aumentar el tiempo de reacción  $t_{30W}$  a 120 min (**Figura 4.2**), la mayoría de los CEs son completamente degradados, con una conversión cercana al 100% después de cuatro ciclos de reacción consecutivos.

#### **5.4. Estrategias de Regeneración**

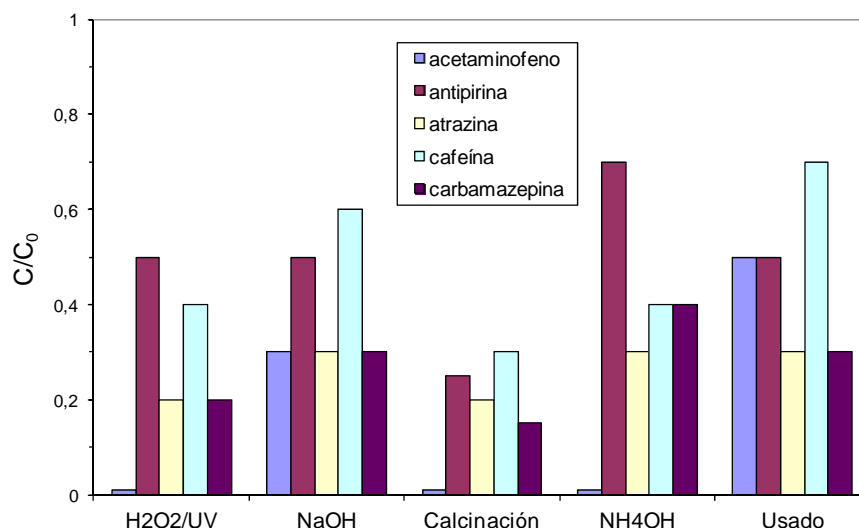
Desde el punto de vista económico y práctico, la desactivación del fotocatalizador es un aspecto clave a tener en cuenta para la implementación de un sistema fotocatalítico a gran escala [Lewandowski y Ollis, 2003; Sauer y Ollis, 1996]. La acumulación de intermedios de reacción junto con la formación de especies en la superficie del fotocatalizador fuertemente adsorbidas en los centros activos son algunas de las causas principales de la pérdida de la actividad fotocatalítica durante el tratamiento [Sun y col., 2003]. La acumulación de iones inorgánicos [Crittenden y col., 1996; Guillard y col., 2003; Rincón y Pulgarín, 2004], especies carbonáceas y metales son algunas de las responsables de la disminución de la actividad fotocatalítica [Chong y col., 2010]. Por lo tanto, la identificación de diferentes estrategias de regeneración para recuperar la actividad fotocatalítica inicial y mantener la ventana de operación del catalizador, es una de las tareas que están abordando diferentes grupos de investigación. Sin embargo, los trabajos que se encuentran en la literatura referidos a sistemas inmovilizados para el tratamiento de CEs son escasos y no suelen establecer comparaciones entre diferentes métodos. Los tratamientos de regeneración descritos en la literatura incluyen el uso de agentes alcalinos tales como NaOH [Tuprakay y Liengcharemsit, 2005] o  $\text{NH}_4\text{OH}$  [Rosso y col., 2001; Simone y col., 1991], el tratamiento térmico a alta temperatura manteniendo las propiedades físico-químicas originales del material [Tasbihi y col., 2007], el uso de radiación UV [Prieto y Feroso,

---

2007; Zou y Zhu, 2007] o la utilización de agua oxigenada de forma individual o bien combinada con radiación UV [Kanna y col., 2010].

Con el objetivo de recuperar el rendimiento inicial del fotocatalizador usado tras varios ciclos de reacción se han seleccionado varias estrategias de regeneración de las anteriormente citadas, incluyendo procesos de oxidación y tratamientos con soluciones alcalinas, de forma que se ha pretendido establecer una comparación entre las diferentes estrategias. Los procesos de oxidación seleccionados incluyen la utilización de disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$  en combinación con radiación UV y el tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera de aire. Como tratamientos básicos se han seleccionado un tratamiento con una base fuerte como el hidróxido sódico (NaOH) y otro con una base débil como el hidróxido amónico  $NH_4OH$  ( $K_b=1.8 \cdot 10^{-5}$ ). Como se ha comentado anteriormente y teniendo en cuenta el número de tratamientos y la elevada cantidad de catalizador necesario para llevar a cabo los experimentos en el CPC, estos experimentos se realizaron a escala laboratorio en un reactor fotocatalítico más pequeño que requiere menor cantidad de catalizador, con un volumen irradiado de 0.5 L (véase capítulo 2). Además, para poder comparar el efecto de los diferentes tratamientos en la recuperación o no de la actividad fotocatalítica de los 15 CEs, se han tomado los resultados a un tiempo  $t_{30W}$  determinado, de forma que se pudieran apreciar diferencias significativas entre los diferentes tratamientos. Por lo tanto, los valores representados en las **Figuras 5.2, 5.3 y 5.4** son obtenidos a partir de las curvas de velocidad de reacción, donde se analiza la evolución de la concentración inicial de los diferentes compuestos durante un  $t_{30W}$  de 120 min. Los resultados obtenidos tras los diferentes procesos de regeneración para el acetaminofeno, la antipirina, la atrazina, la cafeína y la carbamazepina, se muestran en la **Figura 5.2** a un  $t_{30W}$  igual a 90 min. Además, se han recogido los resultados obtenidos con el catalizador usado en el reactor CPC en matriz de agua destilada durante cinco ciclos consecutivos y cuya actividad se ha evaluado posteriormente a escala laboratorio en el SUNTEST bajo radiación simulada. Como se puede apreciar, el ensayo con el catalizador usado en el CPC muestra una concentración significativa de estos compuestos, si lo comparamos con los datos obtenidos en el laboratorio. Esto se debe a las diferencias entre las condiciones de operación de los ensayos llevados a

cabo en el CPC y los ensayos realizados a escala de laboratorio. La cantidad de fotocatalizador y el tiempo de residencia son algunos de los parámetros que hay que tener en cuenta para explicar las diferencias observadas.



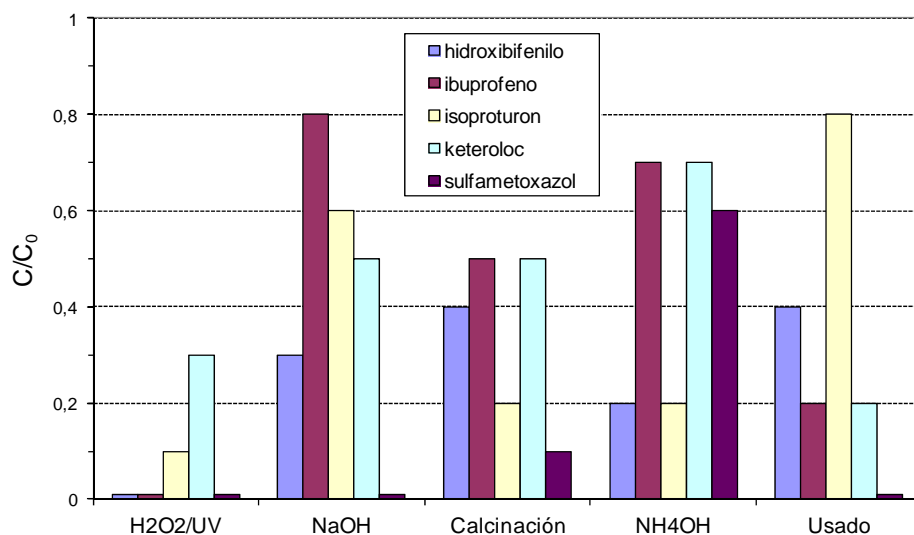
**Figura 5.2** Comparación de los resultados obtenidos para los diferentes procesos de regeneración para acetaminofeno, antipirina, atrazina, cafeína, y carbamazepina a  $t_{30W}=90$  min (respecto al fotocatalizador utilizado en el 5º ciclo),  $C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$  para cada contaminante.

A pesar de las dificultades asociadas a trabajar con concentraciones de contaminantes tan bajas a niveles de  $\mu\text{g L}^{-1}$  características de los contaminantes emergentes y la gran variedad de compuestos analizados, el estudio realizado permite obtener algunas conclusiones. El acetaminofeno es un compuesto muy sensible a cualquiera de los tratamientos de regeneración estudiados y puede ser nuevamente degradado después del tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , calcinación o  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Sin embargo, el tratamiento con NaOH se muestra poco eficiente para este compuesto. Por el contrario, la antipirina no es sensible a ninguno de los procesos y únicamente después del tratamiento de calcinación la concentración disminuye un 50% con respecto a los datos obtenidos para el catalizador usado. La atrazina y la carbamazepina son otros de los compuestos difíciles de eliminar y solamente el tratamiento de calcinación muestra un efecto positivo. La cafeína es el único que presenta una concentración elevada en el ensayo de referencia con el catalizador usado con un valor de  $C/C_0$  de 0.7. Después del



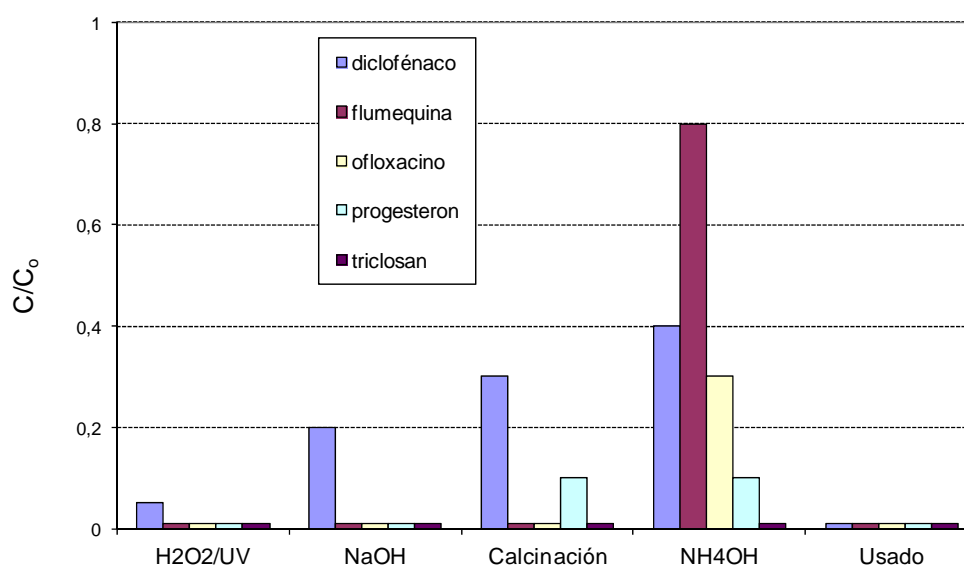
tratamiento de calcinación, este valor disminuye a 0.3 mejorando su eliminación cerca del 67%. Los resultados obtenidos permiten concluir que los tratamientos alcalinos con NaOH y NH<sub>4</sub>OH muestran efectos positivos solamente para el acetaminofeno y la cafeína. A pesar de la disminución en la concentración tras estos procesos de regeneración, la degradación no es total, obteniendo concentraciones significativas tras 90 min. Por otro lado, los tratamientos oxidativos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV o el tratamiento térmico, dan lugar a un alto grado de recuperación de la actividad fotocatalítica para este grupo de CEs.

Los datos obtenidos para el hidroxibifenilo, el ibuprofeno, el isoproturon, el ketorolac y el sulfametoxazol tras los diferentes tratamientos de regeneración se muestran en la **Figura 5.3** a un tiempo  $t_{30W}$  de 60 min. La concentración del isoproturon disminuye significativamente tras la mayor parte de los procesos de regeneración, aunque el tratamiento de NaOH da lugar a una menor recuperación de la actividad fotocatalítica. Por otro lado, los tratamientos de regeneración del catalizador inmovilizado no son efectivos para el tratamiento del ketorolac, siendo su concentración incluso superior al dato obtenido con el catalizador usado. El único tratamiento efectivo para el ibuprofeno, que consigue eliminar totalmente este compuesto es el tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV



**Figura 5.3** Comparación de los resultados obtenidos para los diferentes tratamientos de regeneración para: hidroxibifenilo, ibuprofeno, isoproturon, ketorolac y sulfametoxazol a  $t_{30W}$  = 60 min (respecto al fotocatalizador utilizado en el 5º ciclo).

El tercer grupo de compuestos, formado por aquellos que presentan una velocidad de degradación más rápida, (diclofenaco, flumequina, ofloxacino, progesterona, y triclosán) se analizó a un tiempo de 30 min (**Figura 5.4**). El diclofenaco, el ofloxacino, la progesterona, y el triclosán son moléculas fácilmente eliminadas con este catalizador. Incluso el catalizador usado y ensayado en condiciones del simulador solar muestra la degradación total de estos compuestos. Este hecho dificulta la evaluación de la influencia del tratamiento de regeneración en la recuperación de la eficiencia fotocatalítica. Solamente el tratamiento de  $\text{NH}_4\text{OH}$  parece tener un efecto negativo con un incremento apreciable de la concentración de estos contaminantes. Estos resultados pueden estar relacionados con la presencia de nitratos o especies  $\text{NH}^+$  en la superficie del fotocatalizador después de este tratamiento que dificulten la adsorción de estos compuestos.

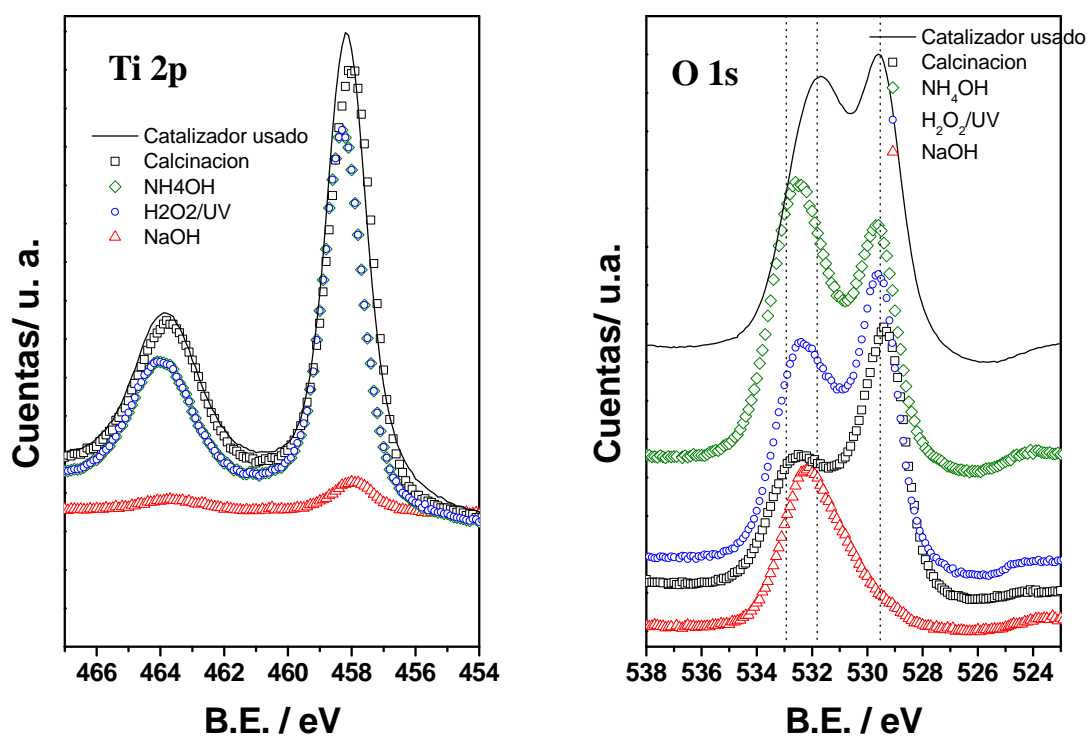


**Figura 5.4** Comparación de los resultados obtenidos para los diferentes tratamientos de regeneración para: diclofenaco, flumequina, ofloxacino, progesterona y ticlosan  $t_{30W} = 30$  min (respecto al fotocatalizador usado).

#### 5.4.1. *Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

El número elevado de CEs estudiados y su baja concentración hace difícil obtener conclusiones generales que se puedan aplicar a la amplia gama de compuestos

estudiados. Además, la baja cantidad de  $\text{TiO}_2$  hace que la caracterización *in-situ* del fotocatalizador sea compleja. Con objeto de tratar de entender los resultados de actividad fotocatalítica obtenidos con el catalizador usado y tras los diferentes tratamientos de regeneración y de tratar de determinar la presencia de especies adsorbidas en la superficie del catalizador, se ha procedido a realizar un análisis mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) del catalizador inmovilizado. Para ello, se ha analizado tanto los elementos que conforman el semiconductor (Ti, O) como los elementos presentes en la estructura de los CEs seleccionados (F, S, N, Cl).



**Figura 5.5** Espectros XPS de los niveles internos del Ti2p (izquierda) y O1s (derecha) para el fotocatalizador usado y después de los diferentes tratamientos de regeneración.

En la **Figura 5.5** se muestran los resultados obtenidos para las regiones del Ti2p y O1s del catalizador usado y del catalizador tras los diferentes tratamientos de regeneración (NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  y calcinación). Como se esperaba, la región Ti2p muestra dos picos centrados a 458.0 eV y 464.0 eV correspondiente al  $\text{Ti}2p_{3/2}$  y  $\text{Ti}2p_{1/2}$  [Wagner y col., 1979]. Los espectros de todos los catalizadores regenerados, excepto el tratado

con NaOH, muestran el doblete característico de la región Ti2p del TiO<sub>2</sub>. En el caso del espectro obtenido para el fotocatalizador tratado con NaOH, se observa un pico de intensidad baja en la región del Ti2p<sub>3/2</sub>. Los resultados indican que el tratamiento de fotocatalizador con esta base alcalina fuerte, provoca la eliminación de la mayor parte del recubrimiento de las esferas de vidrio. Sin embargo, los resultados mostrados en la **Figuras 5.2, 5.3 y 5.4**, indican que existe cierta actividad fotocatalítica tras el tratamiento de regeneración. Para explicar estos resultados, hay que tener en cuenta que el tratamiento de regeneración del fotocatalizador se realiza *in-situ*, y que como consecuencia, la capa de TiO<sub>2</sub> parcialmente eliminada o débilmente anclada en la superficie de las esferas, puede dar lugar a la generación de una suspensión de titanio que permanece en el reactor durante los ensayos catalíticos. Por tanto, los resultados apuntan a que la actividad fotocatalítica observada, está relacionada con la presencia de óxido de titanio en suspensión y no inmovilizado.

Los espectros correspondientes a los electrones de las capas internas del O1s para los diferentes catalizadores muestran la presencia de al menos tres picos centrados a 529.5, 531.8 y 532.8 eV. Estos picos se han asignado a las especies O<sub>2</sub><sup>-</sup> de TiO<sub>2</sub>, a grupos de Ti-OH [Shang y col., 2002] y, al menos parcialmente, a especies de oxígeno del SiO<sub>2</sub> de las esferas de vidrio [Sun y col., 2003], respectivamente. La banda centrada a 532.8 eV se puede atribuir a la presencia de especies C-O, probablemente relacionadas con la presencia de carbonatos adsorbidos en la superficie del catalizador. En el caso del espectro del catalizador tratado con NaOH, se observa un pico centrado a 532.4 eV. Adicionalmente, se observa una componente débil a 529.5 eV que se ha relacionado con la presencia de Ti-O. La deconvolución de la banda centrada a 532.4 eV da lugar a dos bandas con máximos a 531.8 eV y 532.8 eV. La mayor contribución de estas bandas podrían estar relacionadas con las especies -OH y Si-O, respectivamente. Las especies -OH podrían proceder tanto del TiO<sub>2</sub> como del SiO<sub>2</sub> o incluso del NaOH. Dado que en el espectro correspondiente al Na1s no aparece señal y que las bandas correspondientes al Ti2p presenta una señal de muy baja intensidad, los resultados parecen indicar que la banda centrada a 532.8 eV está relacionada con especies Si-OH. Asimismo, y en línea con la discusión anterior, la presencia de carbonatos procedentes de la reacción no se puede excluir. Independientemente de la

---

determinación precisa de la especie responsable de la banda centrada a 532.8 eV, el hecho que hay que destacar de los resultados obtenidos por esta técnica, es que la película de TiO<sub>2</sub> inmovilizado en las esferas de vidrio es eliminada, tras el tratamiento en medio alcalino. En la **Figura 5.6** se ha representado la comparativa de los espectros obtenidos para el Ti2p y O1s para el catalizador virgen (sin usar) y usado en la fotodegradación de los CEs en el reactor CPC en matriz de agua destilada. Como se puede apreciar, los espectros del Ti2p son muy similares y no se aprecian variaciones significativas, excepto una disminución de la intensidad de las bandas, asociado a una ligera pérdida del recubrimiento tras reacción. Por otro lado, el espectro del O1s para el catalizador virgen muestra un pico intenso a 529.5 eV, que como se ha explicado anteriormente es atribuida al enlace Ti-O.

En esta figura se ha añadido, a modo representativo del resto de los compuestos, los espectros obtenidos para el S2p y el P2p con el catalizador usado y el virgen. Como se puede observar, mientras que no se observa señal en esa región del espectro para el catalizador virgen, aparecen bandas características de especies sulfato y fosfato en el catalizador usado, resultado de la acumulación de estas especies durante la reacción. Resultados similares se observaron en los análisis realizados en la región correspondiente al F 1s, N 1s y Cl 2p.

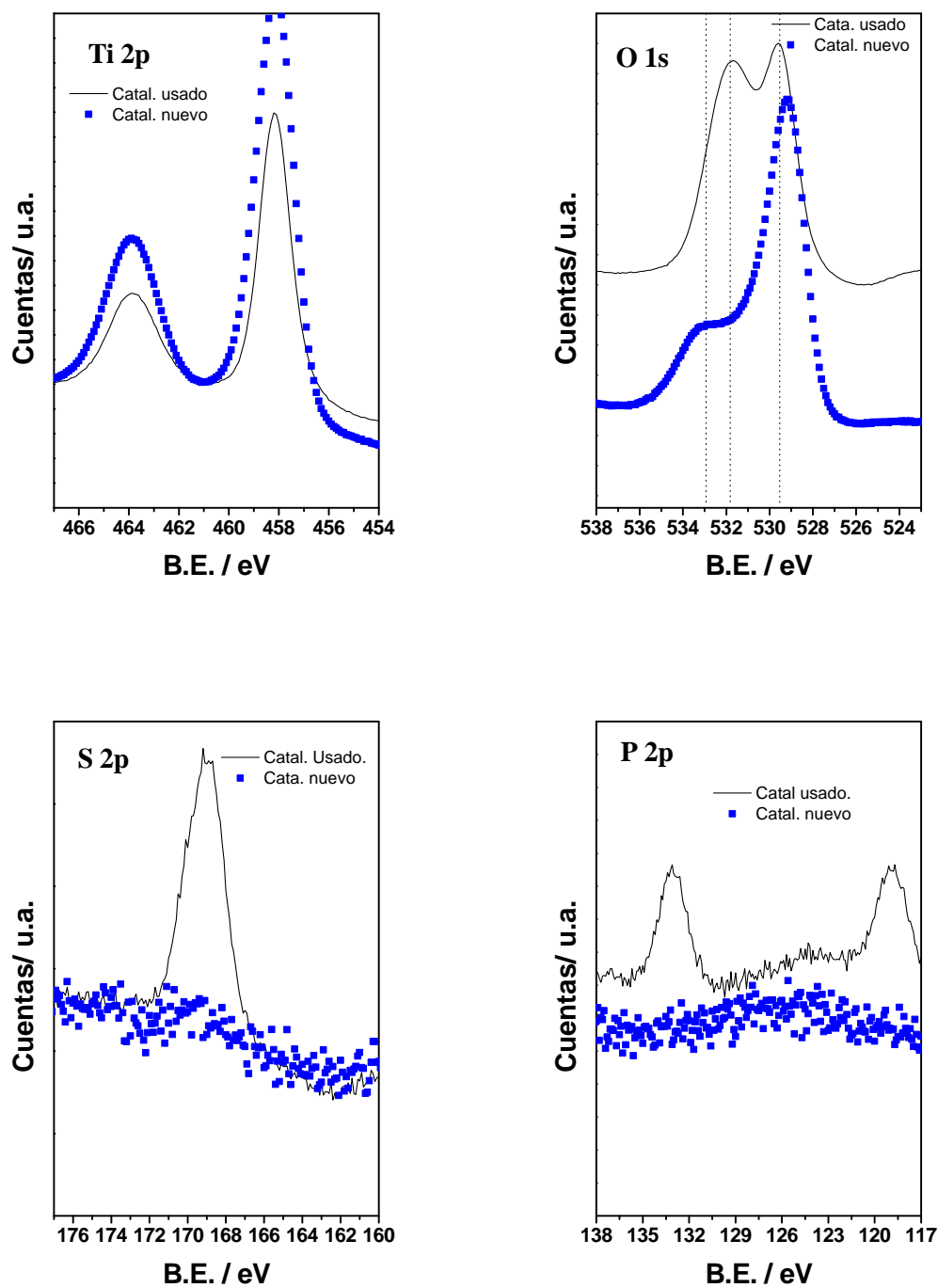
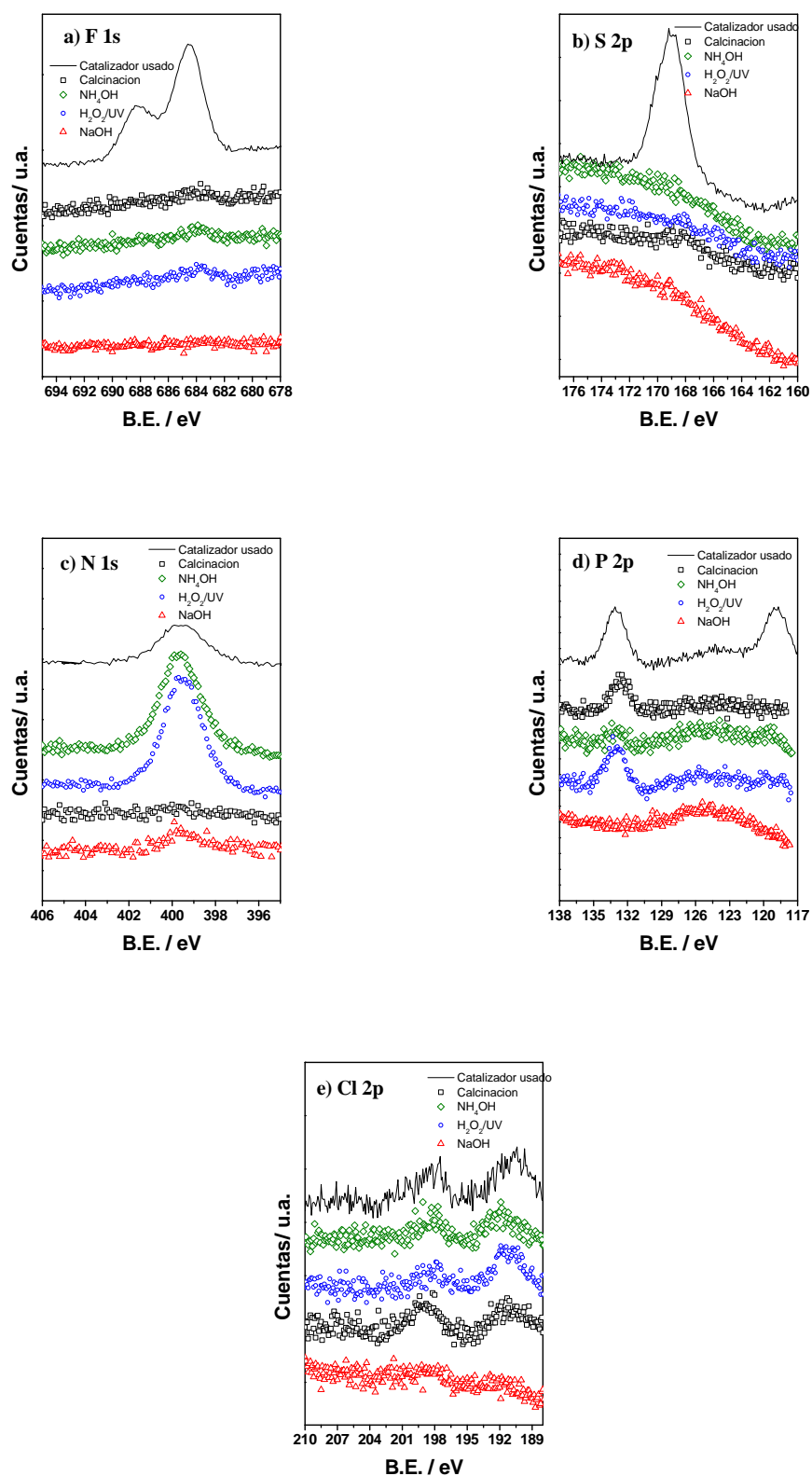


Figura 5.6 Comparación de los espectros XPS de los niveles internos del Ti2p, O1s, S2p y P2p para el fotocatalizador sin usar y usado en reacción.

---

La **Figura 5.7** muestra los espectros de los electrones de los niveles internos para las regiones del F1s, S2p, N1s, P2p y Cl2p del fotocatalizador usado y tras los diferentes tratamientos de regeneración. Estos elementos se han seleccionado ya que se encuentran en los CEs objeto de estudio. Además, el análisis general de los espectros de las muestras, mostró la presencia de fósforo. A pesar de que ninguno de los CEs seleccionados contiene este elemento es su estructura, se analizó la región entre 138-117 eV correspondiente a este elemento. Ninguno de estos compuestos se detectó en las muestras vírgenes, como se puede apreciar en la **Figura 5.6**.



**Figura 5.7** Espectros XPS de los niveles internos para el F1s, S2p, N1s, P2p y Cl2p del fotocatalizador usado y tras los diferentes procesos de regeneración (calcincion, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV y NaOH).



---

En la **Figura 5.7a** se recogen los espectros obtenidos para el F1s. Como se puede apreciar en esta figura aparecen dos bandas centradas a 684.0 y 688.5 eV en el catalizador usado, lo que indica la existencia de dos especies que contienen flúor adsorbidas en la superficie del fotocatalizador después de los diferentes ciclos de reacción. Es importante destacar que ambas especies se eliminan por completo después de los tratamientos de regeneración, independientemente del tratamiento, como se observa claramente por la desaparición de las bandas. La misma tendencia se observa para los espectros correspondientes a la región entre 176-160 eV correspondiente al S2p. El espectro del fotocatalizador usado muestra un pico intenso centrado a 169.0 eV atribuido a especies sulfato (**Fig. 5.7b**). La comparativa de este espectro con los de los fotocatalizadores regenerados, muestra la desaparición de esta banda. De la misma forma que se ha descrito anteriormente, las **Figuras 5.7c-5.7e** muestran los espectros obtenidos para las especies que contienen nitrógeno, fósforo y cloro. La banda correspondiente al 1s centrada a 399.5 eV indica la presencia de grupos  $\text{NH}^-$  [Wagner y col., 1979]. Estas especies se observan en los espectros de los catalizadores usados, si bien la concentración de cloro en la superficie es muy baja incluso para este catalizador sin usar. Los resultados indican que el tratamiento con NaOH lleva a la pérdida de todas estas especies, asociado principalmente a la eliminación del recubrimiento de titanio. Por otro lado, el tratamiento de calcinación parece ser el único eficiente en la eliminación de los nitratos adsorbidos. Los resultados de XPS están en línea con los datos de actividad fotocatalítica obtenidos, donde se observa que los compuestos que contienen átomos de flúor o azufre, como la flumequina, el ofloxacino y el sulfametoxazol son más fáciles de oxidar y de regenerar que los compuestos que carecen de estos grupos.

Teniendo en cuenta que los resultados del tratamiento de regeneración con NaOH conlleva la pérdida de la fase activa, el proceso de calcinación se muestra como el más eficiente en la regeneración de la superficie para las especies que contienen nitrógeno en su estructura que, como se muestra mediante XPS, no desaparecen mediante el tratamiento con hidróxido amónico o la combinación de peróxido de hidrógeno y radiación UV. Es importante señalar que la mayoría de los CEs seleccionados para este estudio muestran uno o más átomos de nitrógeno en su estructura.

Finalmente, la **Figura. 5.7d** muestra el espectro correspondiente al P2p. Como se puede apreciar, aparece un pico centrado a 132.0 eV característico de especies de fósforo, probablemente asociada a especies fosfatos. El origen de estas especies no está claro, ya que ninguno de los CEs seleccionados en este estudio contiene átomos de P en la estructura. El análisis del agua destilada indica la ausencia de este elemento, por lo que sólo se podría justificar su aparición a restos que permanezcan en los tratamientos en agua simulada o agua real. Independientemente de su origen, es conocido que las especies fosfato permanecen fuertemente adsorbidas en los centros activos de óxido de titanio e inhiben la actividad fotocatalítica [Kerzhentsev y col., 1996]. Estas especies se observan claramente en los espectros del fotocatalizador usado y en los espectros de los catalizadores regenerados mediante los diferentes tratamientos oxidativos con  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  o tratamientos de calcinación. Por el contrario, los tratamientos en medio básico, ya sea en  $\text{NH}_4\text{OH}$  o en  $\text{NaOH}$ , parecen que promueven la eliminación de estas especies. Esta observación está de acuerdo con anteriores resultados de Abdullah y col. Estos autores indican que la desactivación de catalizadores basados en óxido de titanio debido a la presencia de especies fosfato ( $\text{PO}_4^-$ ) puede ser recuperada mediante pretratamientos básicos [Abdullah y col., 1995]. La formación de fosfato de amonio soluble en agua ( $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) podría ser la responsable de la eliminación de especies fosfato de los centros activos. En lo que respecta a la presencia de cloro en los espectros (**Figura 5.7e**), aparece una banda de baja intensidad centrada a 198.0 eV en la mayoría de los espectros. Los únicos CEs entre los estudiados, que contienen átomos de cloro en su estructura, son el triclosán y el diclofenaco.

La baja intensidad de los compuestos de cloro sugiere que las especies que contienen cloro adsorbidas en los centros activos, tipo cloruro, se mineralizan durante el proceso fotocatalítico o que se eliminan fácilmente durante el tratamiento con agua destilada entre cada ciclo catalítico [Chong y col., 2010].

Como se ha comentado al comienzo de este capítulo, los tratamientos de regeneración seleccionados, han sido utilizados anteriormente por diferentes autores, aunque en diferentes condiciones de trabajo. El tratamiento con  $\text{NaOH}$  se ha utilizado por varios autores como estrategia de regeneración para catalizadores desactivados [Jonstrup y

---

col., 2010; Sun y col., 2003; Tuprakay y Liengcharemsit, 2005], por ejemplo para la eliminación de cationes  $\text{Cr}^+$  de  $\text{TiO}_2$ . De acuerdo con los estos trabajos, el  $\text{TiO}_2$  se puede regenerar mediante el lavado de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , con  $\text{NaOH}$  para producir  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . Por otra parte, este tratamiento se ha usado para la eliminación de capas de óxido de silicio amorfo formado en la superficie de  $\text{TiO}_2$  mediante tratamiento a  $\text{pH} = 12$  [Sun y col., 2003]. En este trabajo, y de acuerdo a los resultados de XPS, el tratamiento con una disolución básica de hidróxido sódico elimina la mayor parte de la capa de titanio, por lo que no se muestra como una estrategia apropiada para la regeneración del catalizador. La combinación de un tratamiento con una disolución de peróxido de hidrógeno junto con la exposición a radiación UV ha mostrado resultados favorables. La adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  conlleva a un aumento significativo en la formación de radicales  $\text{OH}\bullet$  responsables de la destrucción de las especies carbonosas adsorbidas en los centros activos del óxido de titanio. Según Kanna y col. la formación de radicales  $\text{OH}\bullet$  se puede lograr por dos vías principales [Kanna y col., 2010].



En la primera vía (Ec. 5.1), se requiere un electrón para la iniciación de la reacción. Este electrón se puede producir por la fotoexcitación del  $\text{TiO}_2$  mediante radiación UV-A. La escisión homolítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por adsorción de luz UV a una longitud de onda inferior a 300 nm conduce a la formación de radicales  $\text{OH}\bullet$  (Ec. 5.2), sin embargo, debido a las características del dispositivo experimental utilizado en este trabajo, donde se utilizan filtros especiales para restringir la transmisión de la luz por debajo de 290 nm, la contribución de esta reacción en el proceso global se considera muy limitada. De esta forma, los resultados de actividad fotocatalítica mostrados hasta ahora, apuntan a que la mejora en la eficiencia observada para este tratamiento, se deben a la formación de radicales hidroxilo intrínseca del  $\text{TiO}_2$ . Además de estas reacciones, hay otras vías de formación de radicales oxidantes como el radical perhidroxilo  $\bullet\text{OOH}$  o el anión superóxido  $\text{O}_2\bullet^-$  pero que llevan a la formación final de radicales  $\text{OH}\bullet$  por reacción con  $\text{H}_2\text{O}_2$  [Han y col., 2007; Moura y col., 2007]. Por lo tanto, el radical  $\text{OH}\bullet$  parece jugar el

papel más importante en la regeneración de los fotocatalizadores usados. El tratamiento *in situ* del fotocatalizador en el fotorreactor es la principal ventaja de este proceso, en comparación con el proceso de calcinación que requiere la extracción del lecho catalítico del reactor. El tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera de aire, se ha usado frecuentemente como estrategia para recuperar la actividad fotocatalítica de catalizadores desactivados. Se ha utilizado como un método convencional para la eliminación de intermedios parcialmente oxidados en la degradación de tolueno [Cao y col., 2000], eliminación de colorantes orgánicos [Vimonses y col., 2010], o el tratamiento de fenol [Tasbihi y col., 2010] o en la oxidación de ciclohexano [Carneiro y col., 2010]. Generalmente, los compuestos carbonosos o que contienen grupos  $\text{NH}^+$  se descomponen fácilmente en  $\text{CO}_2$  o  $\text{NO}/\text{NO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por medio de tratamientos térmicos a alta temperatura (Ecs. 5.3 y 5.4). Sin embargo, los tratamientos de calcinación sucesivos podrían provocar cambios importantes en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  y en sus propiedades texturales, afectando negativamente al rendimiento de la reacción [Vimonses y col., 2010]



Según la bibliografía, el mecanismo de inhibición de las especies de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  podría estar asociado a la reacción de estas especies con los radicales hidroxilo [Lindner y col., 1995; Matthews y McEnvoy, 1992]. Sin embargo, otros procesos como el bloqueo de los centros activos de  $\text{TiO}_2$ , pueden tener lugar al mismo tiempo que la reacción de estas especies con los radicales  $\text{OH}^\bullet$ . Los resultados obtenidos en este capítulo, han permitido seleccionar el tratamiento con una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno combinada con irradiación UV y el proceso de calcinación como los métodos más eficientes para recuperar la actividad fotocatalítica del catalizador usado para tratar una matriz compleja formada por contaminantes emergentes en fase acuosa, permitiendo la reutilización del catalizador. Este estudio inicial a escala laboratorio ha permitido discernir el efecto de los CE en una matriz sencilla de agua destilada sobre la actividad del fotocatalizador, si bien estudios futuros se centrarán en

---

evaluar el efecto provocado por la naturaleza de la matriz de agua en las propiedades físico-químicas del catalizador. Por otro lado, hay que mencionar la importancia de analizar el proceso de desactivación-regeneración en la planta piloto, determinando así a escala cercana a la real, el tiempo de vida de catalizador y el número de ciclos de regeneración que puede soportar el sistema.



---

## 5.5. Bibliografia

Abdullah M., Low G.K.C., Matthews R.W., *Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide*, J. Phys. Chem. 94 (1990) 6820.

Burns R.A., *Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE*, J. Environ. Eng. 125 (1999) 77.

Cao L., Gao Z., Suib S.L., Obee T.N., Hay S.O., Freihaut J.D., *Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO<sub>2</sub> Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration*, J. Catal. 196 (2000) 253.

Carneiro J.T., Moulijn J.A., Mul G., *Photocatalytic oxidation of cyclohexane by titanium dioxide: Catalyst deactivation and regeneration*, J. Catal. 273 (2010) 199.

Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review*, Water Res. 44 (2010) 2997.

Crittenden J.C., Zhang Y., Hand D.W., Perram D.L., Marchand E.G., *Solar detoxification of fuel-contaminated ground water using fixed-bed photocatalysts*, Water Environ. Res. 68 (1996) 270.

Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Hermann J.M., *Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency powder*, J. Photoch. Photobio. A 158 (2003) 27.

Han Y.F., Chen F., Ramesh K., Zhong Z., Widjaja E., Chen L., *Preparation of nanosized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SBA-15 catalyst for complete oxidation of low concentration EtOH in aqueous solution with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, Appl. Catal. B 76 (2007) 227.

Jonstrup M., Wärjerstam M., Murto M., Mattiasson B., *Immobilisation of TiO<sub>2</sub> for combined photocatalytic – biological azo dye degradation*, Water Sci. Technol. (2010) 525.

Kanna M., Wongnawa S., Buddee S., Dilokkhunakul K., Pinpithak P., *Amorphous titanium dioxide: a recyclable dye remover for water treatment*, J. Sol–Gel Sci. Technol. 53 (201) 162.

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 (phosphorothionic acid O, O-dimethyl-(3-methyl-4-nitro-phenyl) ester)*, Catal. Today 27 (1996) 215.

Lewandowski M., Ollis D.F., *Extension of a Two-Site transient kinetic model of TiO<sub>2</sub> deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies*, Appl. Catal. B 45 (2003) 223.

Lindner M., Bahnemann D.W., Hirthe B., Griebler W.D., in: W.R. Stine, T. Tanaka, *Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*, J. Environ. Manage 88 (2008) 300.

Matthews R.W., McEnvoy S.R., *Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide*, J. Photoch. Photobio. A 64 (1992) 231.

Moura F.C.C., Oliveira G.C., Araujo M.H., Ardisson J.D., Macedo W.A.A., Lago R.M., *Highly reactive species formed by interface reaction between Fe<sup>0</sup>-iron oxides particles: An efficient electron transfer system for environmental applications*, Appl. Catal. A 307 (2006) 195.

Portela R., Sánchez B., Coronado J.M., Candal R., Suárez S., *Selection of TiO<sub>2</sub> support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H<sub>2</sub>S removal*, Catal. Today 129 (2007) 223.

Prieto O., Feroso J., Irusta R., *Photocatalytic degradation of toluene in air using a fluidized bed photoreactor*, Int. J. Photoenergy 2007 (2007) 1.

Rincón A.G., Pulgarin C., *Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>-implications in solar water disinfection*, Appl. Catal. B 51 (2004) 283.



---

Rizzo L., Koch J., Belgiorno V., Anderson M.A., *Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO<sub>2</sub> nanofilm*, Desalination 211 (2007) 1.

Rosso I., Garrone E., Geobaldo F., Onida B., Saracco G., Specchia V., *Sulphur poisoning of LaMn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3</sub> catalysts for natural gas combustion*, Appl. Catal. B 30 (2001) 61.

Sauer M.L., Ollis D.F., *Catalyst deactivation in gas-solid photocatalysis*, J. Catal. 163 (1996) 215.

Shang J., Zhu Y., Du Y., Xu Z.J., *Comparative Studies on the Deactivation and Regeneration of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Three Photocatalytic oxidation Systems: C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>-SO<sub>2</sub>*, Solid State Chem. 166 (2002) 395.

Simone D.O., Kennelly T., Brungard N.L., Farrauto R.J., *Reversible poisoning of palladium catalysts for methane oxidation*, Appl. Catal. 70 (1991) 87.

Sun R.D., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K., *Descomposition of gas-phase acetamethyltrisiloxane on TiO<sub>2</sub> thin films photocatalysts-catalytic activity, deactivation, and regeneration*, J. Photoch. Photobio. A 154 (2003) 203.

Tasbihi M., Ngah C.R., Aziz N., Mansor A., Abdullah A.Z, Teong L.K., Mohamed A.R., *Lifetime and regeneration studies of various supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the degradation of phenol under UV-C light in a batch reactor*, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 9006.

Tuprakay S., Liengcharernsit W, *Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium*, J. Hazard. Mater. 124 (2005) 53.

Vimonses V., Chong M.N., Jin B., *Evaluation of the physical properties and photodegradation ability of titania nanocrystalline impregnated onto modified kaolin*, Microporous Mesoporous Mater. (2010) 132.

Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., in: G.E. Mulenbag (Ed.), 647 Handbook of X-ray Photoelectron Spectra, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, 1979.

Zou L., Zhu B., *The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water*, J. Adv. Oxid. Technol. 10 (2007) 273.

## **CONCLUSIONES**

---



---

## 6 Conclusiones

La selección de los quince contaminantes modelo utilizados en este estudio, de entre una lista de más de 80 compuestos presentes en los efluentes de EDARs y que cubren una amplia gama de sustancias (productos farmacéuticos, hormonas, plaguicidas, fragancias sintéticas, etc.), está respaldada por su presencia significativa en el medio ambiente acuático. El impacto de estas sustancias, tanto a nivel individual como formando una mezcla compleja, en el medio ambiente y en la salud humana es, hasta ahora, prácticamente desconocida. Estas sustancias son xenobióticas, bioacumulativas y por regla general, tienen efectos adversos en los organismos, por lo que es crucial su retirada de las masas de agua. Estos factores junto con el amplio uso de estos compuestos entre la población y las limitaciones de los tratamientos convencionales comúnmente empleados para su eliminación, supone el inicio de este estudio. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y discutidos en esta memoria, se proponen las siguientes conclusiones:

- La selección del sustrato tiene una influencia relevante en la obtención de sistemas fotocatalíticos eficientes para la degradación de CEs. El estudio de sustratos de diferente naturaleza y geometría, como sistemas de vidrio (esferas o anillos rasching), láminas de acero inoxidable y conformados cerámicos, permite concluir que las esferas de vidrio son los sistemas más recomendados para este tipo de aplicaciones, como demuestran los ensayos a escala laboratorio con el simulador solar en la degradación de fenol, una mezcla simple de contaminantes (fenol, ácido nalidixico y flumequina) así como para una mezcla compleja formada por los 15 CEs. Las diferencias geométricas, de composición entre los sustratos seleccionados así como el tipo de flujo desarrollado o la eficiencia en el uso de los fotones, son factores a tener en cuenta para la interpretación de los resultados obtenidos.
- El sol de  $\text{TiO}_2$  desarrollado y seleccionado en este trabajo, permite de una forma sencilla, preparar recubrimientos en un sustrato de vidrio por el método de inmersión o "*dip coating*".

- La incorporación de una sola capa de fotocatalizador sobre dicho sustrato, es suficiente para desarrollar un recubrimiento óptimo, tanto desde el punto de vista fotocatalítico como mecánico. La aplicación de capas sucesivas lleva a una disminución de la adherencia del recubrimiento y una pérdida del material. Este hecho simplifica enormemente el proceso de preparación del fotocatalizador a mayor escala y abarata los costes de producción.
- El proceso de síntesis desarrollado lleva a la configuración de una película fotoactiva, que combina las propiedades texturales y cristalinas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y del óxido de titanio comercial.
- El fotocatalizador está formado por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  anatasa y brookita de tamaño medio de cristal similar (5-6 nm) y partículas o agregados  $\text{TiO}_2$  comercial anatasa y rutilo (20-25 nm). Fenómenos asociados a una mejor separación de carga, promovida por la combinación o mezcla de fases cristalinas, podría tener un efecto positivo en las propiedades fotocatalíticas.
- El uso de polietilenglicol en el proceso de síntesis, aumenta la viscosidad del sol y favorece la adherencia del recubrimiento sobre el soporte. Además, es el responsable de la presencia de grandes macroporos generados durante la síntesis del fotocatalizador, que puede disminuir las limitaciones de transferencia de materia interna.
- Los datos obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM) para las esferas antes y después de ser usadas tras cinco ciclos de tratamiento, permiten concluir que se mantiene la heterogeneidad inicial del recubrimiento, formado por agregados de óxido de titanio de tamaño entre 3 y 1.5  $\mu\text{m}$ . El aspecto general del recubrimiento es similar antes y después de su uso en reacción, lo que demuestra la buena adherencia tras el uso continuado del fotocatalizador.

-

- 
- El estudio de la degradación fotocatalítica conjunta de fenol, ácido nalídixico y flumequina, indica que la flumequina es el compuesto que se adsorbe preferentemente sobre los otros dos y que presenta una cinética más rápida según el siguiente orden: flumequina > ácido nalixidico > fenol.
  - EL triclosan, el ofloxacino, la progesterona y el hidroxibifenilo presentan una fuerte capacidad de adsorción en el catalizador. Por tanto, es imprescindible estabilizar los procesos de adsorción-desorción de los contaminantes en ausencia de radiación antes de iniciar el estudio de la reacción fotocatalítica.
  - La eficiencia del fotocatalizador está directamente relacionada con la composición del agua en que se llevan a cabo tales procesos. La presencia de sales, nutrientes y compuestos orgánicos como la urea, requiere tiempos de exposición a la radiación UV-A, más prolongados para conseguir la degradación de los CEs, siguiendo el orden de menor a mayor: aguas destilada < agua simulada < agua simulada de efluente < aguar real.
  - Se ha comprobado que la presencia de sales como  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{KCl}$ , ralentiza la mineralización, si bien no afecta en igual medida a la degradación de los diferentes CEs seleccionados en este estudio.
  - El empleo de un proceso de oxidación avanzada como es la fotocatálisis utilizando un sistema de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado permite alcanzar valores de conversión del 90 % para más del 60 % de los CEs seleccionados a un tiempo  $t_{30w}$  inferior a 150 min, para una matriz de agua real con la consiguiente reducción del COD. Entre los 15 CEs seleccionados, la antipirina y la atrazina fueron dos de los compuestos más resistentes a la fotodegradación durante el primer ciclo de tratamiento, tanto en agua destilada como simulada o agua real.

- Los ensayos de actividad fotocatalítica con el número de ciclos de tratamiento mostraron un desplazamiento del  $t_{30w}$  a valores mayores con el uso continuado del fotocatalizador, lo que indica un proceso de desactivación. A pesar de esto, la eficiencia fotocatalítica de degradación se mostró superior al 90 % para la mayor parte de los compuestos tras 120 min de reacción. Esta variación en la cinética va a depender de la naturaleza del contaminante seleccionado.
- El sistema inmovilizado presenta resultados similares de eficiencia fotocatalítica que el sistema en suspensión, tras un uso continuado del catalizador y en el rango de baja concentración seleccionado. A pesar de las diferencias obvias en las condiciones experimentales para ambos sistemas, esta comparativa demuestra que el sistema desarrollado en este estudio, puede ser una alternativa interesante al sistema convencional.
- El tratamiento de regeneración con una disolución acuosa de agua oxigenada combinada con radiación UV, así como el tratamiento térmico a alta temperatura, son los procesos más eficientes para recuperar la fotoactividad del sistema fotocatalítico. Los tratamientos con una solución de hidróxido sódico, queda descartado como método de regeneración, ya que promueve la pérdida del óxido de titanio de la superficie del sustrato como demuestran los resultados de XPS. Este estudio se completará en un futuro utilizando una matriz compleja de agua, ya sea agua simulada de efluente o agua real, para determinar la eficiencia de los tratamientos de regeneración estudiados.
- De acuerdo a los resultados de XPS las especies adsorbidas en superficie que contengan aniones fluoruro, sulfuro o cloruro, son fácilmente desorbidas mediante cualquiera de los tratamientos de regeneración estudiados. Sin embargo, la calcinación es el proceso más eficiente para la eliminación de compuestos que contienen átomos de nitrógeno.



- 
- Los compuestos que contienen átomos de flúor en su estructura, como la flumequina y ofloxacino se adsorben preferentemente en los centros activos, mientras que compuestos con grupos amina y amida o ausencia de elementos halógenos se muestran más estables y resistentes a la fotodegradación.
  - Los experimentos de bioluminiscencia con la bacteria *Vibrio Fisheri* fueron negativos, lo que indica que no se producen compuestos tóxicos tras el tratamiento fotocatalítico con el sistema inmovilizado seleccionado. Estos resultados son iniciales y habría que completarlos con estudios de toxicidad con otros organismos como crustáceos (*Daphnia*), peces o algas.
  - Respecto a la desinfección en agua con la bacteria *E. Coli*, el sistema inmovilizado mejora ligeramente la cinética obtenida para el proceso SODIS, en el siguiente orden de mayor a menor:  $\text{TiO}_2$ -suspensión >  $\text{TiO}_2$ -inmovilizado > SODIS. Estudios sucesivos irán dirigidos a la optimización de la geometría del reactor y las condiciones de operación, para conseguir una mejor interacción del microorganismo con el fotocatalizador.



## **GLOSARIO**

---



---

## GLOSARIO

---

ACN	Acetonitrilo
AI	Acero inoxidable anodizado
ASTM	American Society for Testing and Materials
AR	Anillos Rasching
BET	Teoría Brunauer–Emmett–Teller
BSE	Misión de electrones retrodispersados
CAS	<i>Central Authentication Service</i>
CC	contaminantes convencionales
CE	Contaminante emergente
CIS	Centro de Investigaciones Sociológicas
CIT	Carbono Inorgánico total
CFU	Unidades formadoras de colonias
COD	Carbono Orgánico Disuelto
COT	Carbono Orgánico Total
CPC	Captador parabólico-compuesto
CT	Carbono total
CVD	Deposición química de vapor
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
DBO o DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DW	Agua desmineralizada
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DTA	Análisis térmico diferencial
EC <sub>50</sub>	Concentración Efectiva que cause el 50% de mortalidad en determinado organismo
EDAR	estaciones depuradoras de aguas residuales
EDXRF	Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda
EF	Esferas de vidrios
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura

---

FLU	Flumequina
GC	Cromatografía gaseosa
GC/MS	Cromatografía gaseosa acoplada a la espectrometría de masas
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
HPLC-UV	Cromatografía líquida de alta resolución con detector ultravioleta
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
IWMI	International Water Mangament Insitute
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K	Constante cinética
LC	Cromatografía líquida
LD <sub>50</sub>	Dosis Letal que genera la mortalidad de 50% de los organismos testados
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
MS	Espectrometría de masas
NDIR	Detector de infrarojos no dispersivo
NTK	Nitrógeno total Kjeldahl
OECD	Organización para Cooperación Económica y Desarrollo
ONU	Organización de Naciones Unidas
PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
PCCP	Compuestos farmacéuticos y de cuidado personal
PEG	Polietilenglicol
PNUD	Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo
PSA	Plataforma Solar de Almería
PTC	Colectores cilíndrico-parabólico
PTFE	Politetrafluoroetileno
RC	Factor de concentración
RE	Agua real de efluente
RF	Potencial de radiofrecuencia

---

SC	Semiconductor
SE	Agua simulada de efluente
SS	Sólidos en suspensión
SEM	Microscopia electronica de barrido
STS	Sólidos totales en suspensión
SW	Agua sintética
TG	Termogravimetría
TGA-DTA	Análisis termogravimétrico
$t_{1/2}$	Tiempo de vida medio
UAL	Universidad de Almería
UE	Unión Europea
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura
UPLC	cromatografía líquida de ultra - alta resolución
UV	Ultravioleta
<i>WFD</i>	<i>Water Framework Directive</i>
XRD	Difracción de rayos X
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
XRF	Fluorescencia de rayos X

