

**Aplicación de la energía solar ultravioleta
al tratamiento de la contaminación por
compuestos no biodegradables.**

**Centro de Investigaciones Energéticas,
Medioambientales y Tecnológicas**

PLATAFORMA SOLAR DE ALMERÍA

1. CRITERIOS GENERALES DE APLICABILIDAD

Parece evidente que los procesos de Fotocatálisis Solar para la degradación de contaminantes en agua suponen una aplicación altamente novedosa y prometedora con un importante campo potencial de aplicación. Esto es debido al hecho de que este tipo de procesos suponen una clara demostración de la sinergia existente entre la energía solar y la conservación del medioambiente. Además, al contrario que la mayoría de los procesos fotoquímicos, es no selectivo y puede emplearse con mezclas complejas de contaminantes.

Esta afirmación se ve apoyada por la gran cantidad de patentes y artículos científicos que han sido publicados en los últimos años [Blake, 1994, 1995, 1997, 1999, 2001]. Desde el punto de vista de aplicaciones prácticas, tanto el proceso de fotocatálisis heterogénea mediante TiO_2 y como el proceso de Foto-Fenton de fotocatálisis homogénea, son los procesos fotocatalíticos para los que, en la actualidad, las tecnologías solares se encuentran más ampliamente estudiadas y desarrolladas.

Aunque estos procesos fueron considerados, a principios de los años 90, como una especie de técnica universal para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua, una profusión de resultados contradictorios posteriores ha llevado a una percepción más conservadora sobre las posibilidades reales de aplicación de este tipo de tecnologías y procesos, percepción que es enfocada ahora hacia aplicaciones más concretas y específicas. Dentro de este contexto, el tratamiento de aguas residuales industriales, aunque difícil de desarrollar debido a que el bajo rendimiento en la generación de radicales hidroxilo y la cinética lenta del proceso pueden suponer una importante limitación a la viabilidad económica del proceso, parece uno de los campos más prometedores de aplicación de este tipo de tecnologías.

Desde este punto de vista de aplicaciones, la única regla general es que no hay ninguna regla, ya que cada agua residual puede ser completamente diferente de cualquier otra. Como consecuencia, siempre resulta necesario un estudio de viabilidad para valorar el posible tratamiento de un contaminante determinado y para optimizar la mejor opción para cada problemática.

En un intento de proporcionar algunas directrices con respecto a criterios objetivos de aplicabilidad, en base a la experiencia acumulada en la Plataforma Solar de Almería [Malato y *col.*, 2002], se proponen los siguientes indicadores para ayudar a identificar aplicaciones potenciales que puedan resultar factibles:

- Contaminantes orgánicos que aparecen en concentraciones máximas de varios cientos de mg L^{-1} , ya que en este rango de concentraciones los procesos de fotocatálisis suelen funcionar mejor. Esto está relacionado con la absorción de luz en la disolución, adsorción de los contaminantes en la superficie del catalizador, aumento de la fuerza iónica al mineralizarse el contaminante, producción de carbonatos (procedentes de la mineralización) que son consumidores de radicales hidroxilo, etc. El límite va a depender siempre de la

naturaleza de los contaminantes, pero normalmente las concentraciones por encima de 1 g L⁻¹ no son adecuadas para procesos de fotocatalisis solar a menos que se realice una dilución previa.

- Contaminantes no biodegradables. Cuando son factibles, los tratamientos biológicos son siempre los procesos más económicos. Por lo tanto, solo cuando los contaminantes son persistentes, los procesos fotocatalíticos tienen sentido.
- Contaminantes con difícil tratamiento convencional. Un factor indicativo adicional lo puede aportar el hecho de que los contaminantes presentes no tengan un tratamiento individualizado sencillo o que aparezcan en concentraciones que hacen el tratamiento convencional difícil.
- Contaminantes normalmente conflictivos presentes dentro de mezclas complejas de compuestos orgánicos. Una de las principales ventajas de la fotocatalisis solar es que es un proceso no selectivo, lo que permite que contaminantes no biodegradables puedan ser tratados dentro de aguas residuales en las que aparecen otros muchos compuestos orgánicos. Los contaminantes peligrosos aparecen generalmente dentro de mezclas complejas y en concentraciones susceptibles para los tratamientos fotocatalíticos.

Las recomendaciones anteriores dan una indicación del tipo de problemática para la que, potencialmente, pueden ser aplicables los procesos de fotocatalisis solar. Sin embargo, se considera que se necesitan varias condiciones adicionales antes de abordar un estudio completo de viabilidad. Estas condiciones serían las siguientes:

- Eficiencia del proceso razonable. La capacidad de tratamiento debe ser lo suficientemente alta para que el proceso de fotocatalisis solar resulte práctico, ya que muchos procesos de oxidación resultan demasiado lentos para ser económicamente viables. El uso de oxidantes adicionales, tales como $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 , O_3 , etc. puede ayudar a aumentar este rendimiento.
- Los fotones solares deben ser eficazmente utilizados. La tecnología a aplicar debe optimizar la captación de fotones solares para ser usados, a la vez que la energía total necesaria por molécula destruida debe ser también lo suficientemente baja para hacer el proceso viable.
- El proceso fotocatalítico debería ser fiable. El proceso de degradación debe trabajar en continuo sin problemas, problemas como la desactivación del catalizador deben ser conocidos y/o evitados. Los distintos componentes del sistema completo deben también ser duraderos, garantizando largo períodos de operación sin incidentes.
- Los procesos de operación y mantenimiento deben ser simples. La implementación de cualquier aplicación de tecnología de fotocatalisis requiere una operación, supervisión y mantenimiento del sistema mínimas.
- Sistema de tratamiento en recirculación. Resulta evidente que el tratamiento de agua contaminada mediante fotocatalisis solar debe funcionar en modo recirculación, con cargas

discontinuas, para poder garantizar la destrucción completa. Esto significa que el tratamiento debe ser independiente del proceso de generación de agua residual.

Las aplicaciones que cumplan con ambos grupos de requisitos pueden considerarse candidatas para procesos de fotocátalisis solar y un estudio detallado de viabilidad debe ser siempre considerado. Un orden de magnitud razonable de entradas para plantas típicas de tratamiento de aguas estaría en el rango de varias docenas hasta varios cientos de m³ por día. Una característica común de todas las aplicaciones es la reducción significativa en la eficiencia global del proceso cuando iones inorgánicos (tales como cloruro, fosfato, nitrato, sulfato, etc.) se encuentran presentes en elevadas concentraciones. Otra característica es que la tecnología puede considerarse linealmente dependiente del flujo energético y, por consiguiente, la inversión asociada es también linealmente dependiente de la superficie de colectores. También deben ser consideradas las posibles limitaciones con respecto a la disponibilidad de terreno.

En función de la experiencia acumulada en la Plataforma Solar de Almería durante los últimos años, se puede considerar que existen diversas problemáticas específicas con un potencial importante de aplicación para esta tecnología. Estas aplicaciones potenciales, algunas de ellas con viabilidad demostrada al nivel de ingeniería o laboratorio, son las que se describen a continuación en los siguientes apartados. Todos los ensayos que se recogen en el presente capítulo han sido realizados en instalaciones experimentales de la PSA basadas en reactores tipo CPC.

2. COMPUESTOS FENÓLICOS

Los fenoles son unos compuestos elevadamente tóxicos, siendo su concentración máxima permitida en plantas biológicas de tratamiento de aguas residuales en el rango de decenas de mg/L. Siempre debe evitarse cualquier descarga de fenoles ya que su presencia en agua potable, incluso en concentraciones muy bajas (1-10 µg/L), genera clorofenoles durante el proceso de cloración, lo que produce un fuerte olor y sabor desagradable.

Los fenoles pueden ser degradados fácilmente por fotocátalisis, por lo que la tecnología de fotocátalisis solar puede resultar muy útil para el tratamiento de agua conteniendo este tipo de contaminantes. Este tipo de aguas se generan en plantas de tratamiento de madera, papeleras [Pérez y col., 2002], industria del corcho [Moreno, 1994], bodegas (como resultado del prensado de la uva), almazaras (los fenoles son los principales causantes del poder contaminante del alpechín) [González-Vila y col., 1992], etc. Aunque la toxicidad de los fenoles no es muy alta si se compara con otros contaminantes como los plaguicidas o metales pesados, su elevada concentración inhibe e incluso elimina la actividad de los lechos activados de las plantas de tratamiento municipales. [Borja y col., 1996].

Esta problemática se agrava en el caso de los clorofenoles; entre ellos, uno de los más tóxicos y peligrosos es el pentaclorofenol (PCP), que fue introducido en los años treinta como conservante y preservador de la madera después de ser talada. Se usa también para una gran

variedad de aplicaciones en la industria y en la agricultura (como fungicida, bactericida, alguicida, herbicida, insecticida, etc.). La Fig. (1) muestra un ensayo de degradación (mediante Foto-Fenton en CPCs) llevado a cabo con una mezcla de diferentes fenoles de los encontrados habitualmente en alpechín.

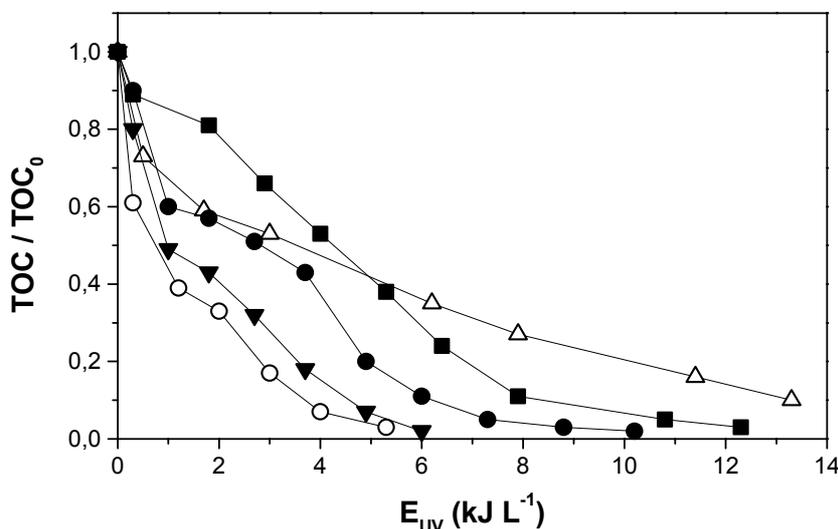


Figura 1.- Degradación de diferentes fenoles mediante Foto-Fenton ($Fe\ 0.2\ mM$). ■ (1) Ácido cumárico, ○ (2) Ácido gálico, △ (3) L-tirosina, ▼ (4) Ac. Protocatecónico, ● (5) Vainilina.

Aunque el nivel de uso de los fenoles ha ido decreciendo progresivamente, su producción hasta hace pocos años se contaba en decenas de miles de toneladas/año. Su utilización se fundamenta en su toxicidad para con los microorganismos, plantas e invertebrados dañinos para los productos que se pretende preservar. Su nivel de toxicidad puede considerarse elevado ($LD50 = 50\ mg\ kg^{-1}$, en el caso de ratas).

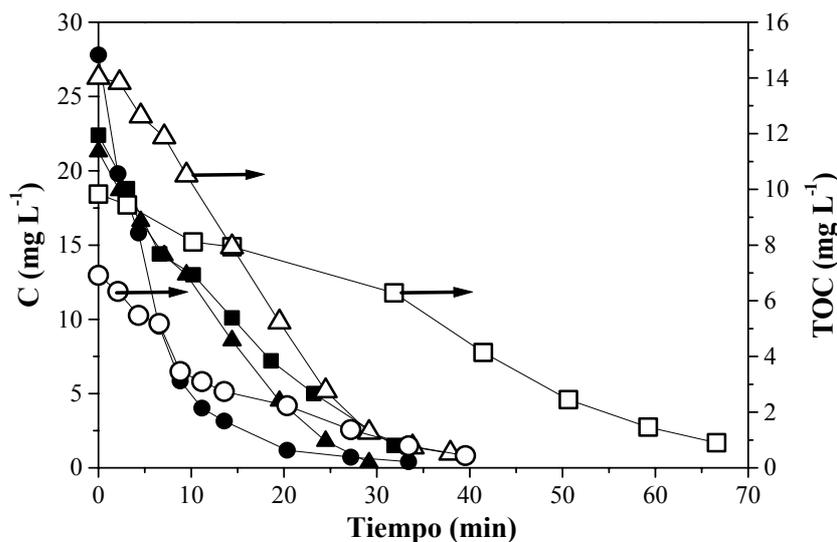


Figura 2.- Degradación de diferentes clorofenoles mediante fotocatalisis heterogénea ($TiO_2\ 200\ mg/L$). 4-clorofenol (▲), 2,4-diclorofenol (■) y pentaclorofenol (●). El eje derecho muestra el comportamiento del TOC (mineralización) de dichos compuestos (símbolos huecos).

Residuos de PCP se han detectado tanto en el hombre como en el medio ambiente que ha estado en contacto con este producto. En agua se han llegado a alcanzar niveles muy elevados (25-150 de mg/L) de compuestos fenólicos en los efluentes de industrias madereras, siendo relativamente habitual la detección de cantidades medibles (0.1-0.7 µg/L) en aguas de consumo humano. Así mismo, se sabe que el PCP es un compuesto tóxico para muchas de las bacterias utilizadas en la depuración de aguas residuales mediante tratamiento biológico [Mäkinen y col.,1993; Manilal y col., 1992] y, por tanto, puede impedir el correcto funcionamiento de estos procesos. La Fig. (2) muestra un ensayo de degradación llevado a cabo con 3 clorofenoles en CPCs y utilizando TiO₂ (200 mg/L) como catalizador.

3. PLAGUICIDAS

El incremento en la producción y uso de compuestos químicos en los últimos cien años ha dado origen a una preocupación creciente sobre el efecto que dichos compuestos pueden tener sobre los ecosistemas terrestre y acuático. Debido a sus características químicas, los plaguicidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada [Tomlin, 1997; Hayo y van der Werf, 1996]. La aplicación de plaguicidas sintéticos ha sido una práctica rutinaria en la agricultura en los últimos cincuenta años. El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, ha producido que en la actualidad se detecten residuos de estos en el ambiente y se asocien con riesgo potencial a la salud pública [Bandala y col., 1998].

Actualmente los residuos de estos plaguicidas han sido identificados en todos los compartimientos ambientales (aire, agua y suelo), en todas las regiones geográficas incluyendo aquellas muy remotas al sitio original de su liberación ambiental, como los océanos, desiertos y zonas polares. Igualmente se ha constatado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y los animales del ártico. Estos compuestos se bioacumulan en numerosas especies y se han biomagnificado a través de todas las redes tróficas del mundo. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación y los plaguicidas se han podido identificar en diversos tejidos y secreciones humanos, inclusive de los habitantes de regiones muy aisladas [Albert, 1998].

Los informes de las Naciones Unidas estiman que de toda la cantidad de plaguicidas usados en la agricultura, menos del 1% alcanza los cultivos. El resto termina contaminando la tierra, el aire y, principalmente, el agua. Como estos contaminantes son habitualmente no biodegradables y sólo una pequeña cantidad de los residuos recibe algún tratamiento (entre otras razones, por la carencia de tecnologías de tratamiento disponibles in-situ), existe un importante problema de acumulación de estas sustancias de consecuencias no predecibles en un futuro de cercano. No obstante y a pesar de todas las características nocivas de estos compuestos, la venta de plaguicidas en todo el mundo aumenta sustancialmente todos los años, sobre todo en los países en desarrollo.

Otro ejemplo importante de problemas relacionados con los plaguicidas se encuentra en las actividades de la agricultura intensiva bajo plástico (invernaderos), sector que está creciendo exponencialmente durante los últimos años en el área mediterránea, debido a su cada vez mayor importancia económica. Esta actividad necesita aproximadamente 200 veces más plaguicidas que la agricultura tradicional y, por tanto, este desarrollo agrícola viene acompañado de un uso cada vez mayor de estos productos por lo que los problemas medioambientales asociados constituyen una de las amenazas más críticas para el futuro de este sector. Por otro lado, hay una creciente concienciación ciudadana y de las instituciones por los daños medioambientales que se puedan derivar de este uso masivo. La solución a los problemas derivados de estas actividades agrícolas depende en gran medida el desarrollo sostenible de este sector tan importante económicamente [Comisión Europea, 1998, 1999].

El grupo de los plaguicidas comprende una gran gama de sustancias químicas. Algunos de ellos son solubles en agua, otros se usan en suspensión, disueltos en compuestos orgánicos, en polvo, etc. No obstante, la mayoría de ellos se disuelven, suspenden o emulsifican en agua antes de aplicarse y la cantidad de agua residual que producen varía mucho dependiendo de la naturaleza y el manipulado que se hace en los diferentes procesos, como el enjuagado y limpieza de los tanques de los equipos de pulverización, vertido de los sobrantes de las aplicaciones, reciclado de los envases, etc. Además de la gran cantidad de residuos de plaguicidas generados en la agricultura, existe también una enorme cantidad de residuos provenientes de las factorías que producen los ingredientes activos y, especialmente de las factorías donde estos son almacenados, mezclados con el resto de compuestos que componen el formulado, y envasados.

La destrucción de plaguicidas residuales en agua se ha mostrado como uno de los mejores campos de aplicación de la tecnología de fotocátalisis solar ya que esta técnica puede tratar tanto disoluciones de baja concentración de compuestos puros como suspensiones de formulaciones comerciales multicomponentes. En la actualidad, se ha ensayado ya la degradación mediante fotocátalisis con TiO_2 de más de un centenar de plaguicidas [Malato y *col.*, 2001]. Entre ellos, los más ampliamente estudiados son los organoclorados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triazinas, etc. Este tema ha sido profundamente estudiado en la Plataforma Solar de Almería. La Fig. (3) muestra un ejemplo de uno de estos estudios realizado sobre el plaguicida metamidofos [Malato y *col.*, 1999a], compuesto que se comercializa con la denominación de Taron 50®, utilizando TiO_2 como catalizador. Estos estudios tenían siempre como objetivo la obtención de los parámetros necesarios para diseñar el proceso de mineralización, y por lo tanto de tratamiento, del plaguicida.

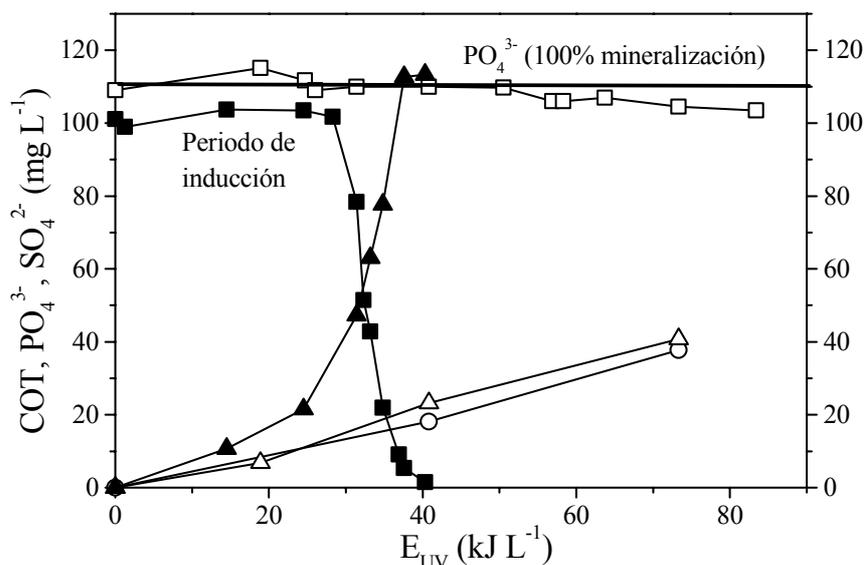
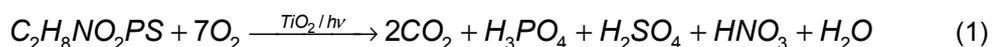


Figura 3.- Degradación de Tamaron 50® en suspensiones de TiO₂ (200 mg/L). Sin S₂O₈²⁻: (□) COT, (△) PO₄³⁻, (○) SO₄²⁻. Con S₂O₈²⁻ 10 mM: (■) COT, (▲) PO₄³⁻

En dicha Fig. (3), el proceso de degradación está representado en función de la energía disponible en el reactor solar. Tamaron 50® contiene metamidofos, que es un compuesto órganofosforado, en una proporción 50% p/v, conjuntamente con otros orgánicos no especificados por el fabricante. Una disolución acuosa de 0.33 mL/L de Tamaron tiene un COT de 100 mg/L, de los cuales sólo 28 mg/L son de metamidofos. Para estudiar el proceso de mineralización solar fotocatalítica, se realizan dos tipos de experimentos utilizando siempre una concentración de TiO₂ de 200 mg L⁻¹ y un COT₀= 100 mg L⁻¹:

- Degradación fotocatalítica utilizando sólo TiO₂
- Degradación fotocatalítica utilizando TiO₂ y con la adición de 10 mM de S₂O₈²⁻

La reacción de mineralización para el metamidofos es:



La descomposición del metamidofos libera una cantidad equivalente de fosfatos (1 mol de fosfato por cada mol de metamidofos). Por esta razón, se mide también la concentración de fosfato para evaluar el grado de mineralización del plaguicida. En cambio, no es conveniente usar las mediciones de la concentración de sulfato porque la descomposición del peroxidisulfato aporta cantidades adicionales de sulfatos bastante elevadas. Como puede observarse en la Fig. (3), usando TiO₂ como catalizador no se consigue una significativa mineralización si no hay adición de S₂O₈²⁻: sólo el 10 % del COT₀ (aproximadamente un 36 % del plaguicida) es degradado con 75 kJ L⁻¹ de energía acumulada (equivalente a unos 650 min. de irradiación solar media). El ensayo con

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

Otro estudio diferente es el que aparece reflejado en la Fig. (4), que está enfocado específicamente en los problemas derivados de las actividades de la agricultura intensiva bajo plástico (invernaderos) [Malato y col., 1999b; Fallmann y col., 1999; Malato y col., 2000a; Malato y col., 2000b].

Los experimentos reflejados en dicha Fig. (4) fueron realizados con agua conteniendo una combinación de las siguientes diez formulaciones diferentes: Rhône-Poulenc Rufast® (Acrinatrín, $C_{26}H_{21}F_6O_5$, piretroide, 15% p/v), Merck Vertimec® (Avermectina B₁, $C_{48}H_{72}O_{14}$, sin familia, 1.8% p/v), AgrEvo Thiodan® (Endosulfan- α - β , $C_9H_6Cl_6O_3S$, organoclorado, 35% p/v), AgrEvo Dicarzol® (Formetanato, $C_{11}H_{16}ClN_3O_2$, carbamato, 50% p/v), Bayer Confidor® (Imidacloprid, $C_9H_{10}ClN_5O_2$, sin familia, 20% p/v), Ciba-Geigy Match® (Lufenuron, $C_{17}H_8Cl_2F_8N_2O_3$, benzoilurea, 5% p/v), Bayer Tamaron 50® (Metamidofos, $C_2H_8NO_2PS$, organofosforado, 50% p/v), Dupont Vydate® (Oxamilo, $C_7H_{13}N_3O_3S$, oxima de carbamato, 24% p/v), AgrEvo Scala® (Pirimetánil, $C_{12}H_{13}N_3$, anilino piridina, 40% p/v) y AgrEvo Previcur® (Propamocarb, $C_9H_{20}N_2O_2$, carbamato, 72.2% p/v). Estos productos se usaron sin purificación, es decir que todas las impurezas y aditivos contribuyen al contenido de carbono orgánico total (COT). El contenido de COT de cada formulación fue determinado en experimentos preliminares individualizados.

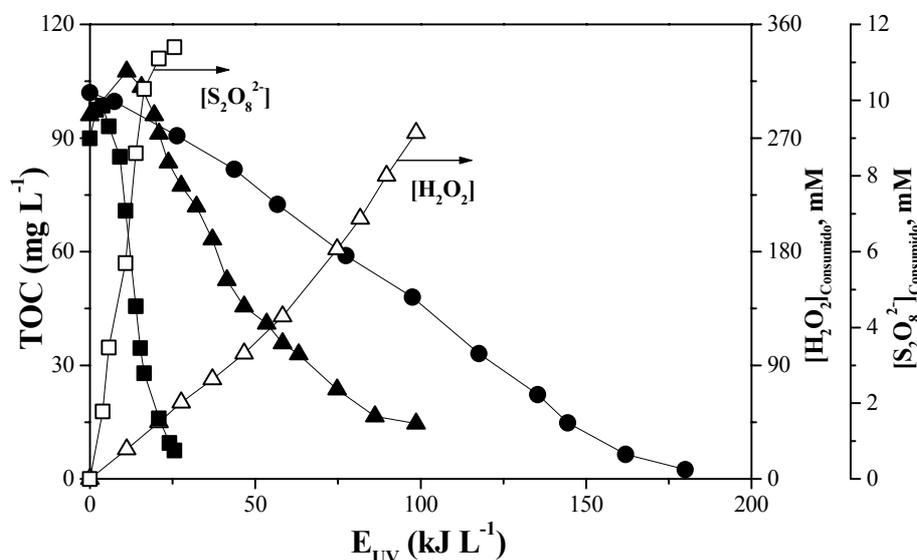


Figura 4.- Mineralización de mezcla de 10 plaguicidas comerciales en diferentes condiciones experimentales. (●) TiO_2 solo, (▲) con H_2O_2 25 mM y (■) con $S_2O_8^{2-}$ 10 mM. Ambos oxidantes son mantenidos a concentración constante a lo largo de todo el experimento. El consumo de H_2O_2 (Δ) y $S_2O_8^{2-}$ (◻) es también indicado en la figura

Para la preparación de la muestra de ensayo, en cada caso, se añadieron cantidades iguales de COT (10 mg/L) de cada plaguicida para lograr la concentración inicial de COT deseada (100 mg/L). Algunos de los plaguicidas normalmente se adhieren a las paredes del reactor por su

carácter hidrofóbico, y como consecuencia la medida de COT inicial era algo baja al principio del tratamiento para alcanzar un máximo (COT_{max}) a los pocos minutos de iluminación.

En la Fig. (4) se muestra el efecto de la adición de captadores de electrones (hidrógeno peróxido y peroxodisulfato) observándose que, después de un periodo de inducción, el carbono orgánico total es transformado en CO_2 . El peroxodisulfato ha sido elegido como adecuado debido a la mejora obtenida en la velocidad de la reacción de mineralización, al consumo relativamente bajo de este reactivo y a la ausencia de influencia en la velocidad de reacción de la relación molar $S_2O_8^{2-}$ /contaminantes (en el caso del hidrógeno peróxido siempre hay una relación óptima que suele ser difícil de mantener a lo largo de la degradación). La información obtenida de los experimentos permite optimizar el uso del peroxodisulfato para obtener resultados fiables, y decidir si usar o no este reactivo para incrementar la velocidad de mineralización.

Puede apreciarse que los valores de COT descienden rápidamente hacia cero en presencia de peroxodisulfato 10mM, sugiriendo que la adición acelera fuertemente la degradación de intermedios. Se logra así una reducción muy importante de la energía necesaria para la mineralización total (al menos 6 veces para COT inicial alrededor de 100 mg/L). Esta reducción puede traducirse en una reducción equivalente de la superficie de colectores CPC necesaria para degradar los orgánicos en el agua de proceso. La concentración inicial máxima fue establecida en 100 mg/L debido a que a esta concentración los plaguicidas comerciales producen una espuma apreciable en el agua, pudiendo concentraciones mayores producir problemas de operación en la planta piloto.

Como la reacción de degradación no sigue un modelo simple que conduzca a expresiones cinéticas sencillas (por ejemplo, de orden uno o cero) no se puede calcular una constante de velocidad de reacción. El COT es un parámetro global, que refleja la formación y descomposición simultánea de muchos, a veces varios cientos de productos. Para obtener una herramienta práctica para la comparación de experimentos diferentes, han sido elegidos los siguientes dos parámetros:

- La energía acumulada necesaria para alcanzar un grado de mineralización determinado, $E_{UV, X\%COT}$, que se puede definir como la energía acumulada incidente sobre el reactor por unidad de volumen, necesaria para mineralizar el X% del COT máximo.
- La pendiente máxima de la curva de degradación, que es formalmente la pendiente de la tangente en el punto de inflexión ($r_{Q,0}$). Esta magnitud tiene las dimensiones de una constante de velocidad de orden cero, $[mg\ kJ^{-1}]$ en lugar de $mg\ min^{-1}$ ya que se usa E_{UV} y no el tiempo como variable independiente, resultando por lo tanto de simple utilización. Esta pendiente puede ser considerada, de forma aproximadamente, equivalente a la velocidad inicial de la reacción de mineralización.

4. DISOLVENTES HALOGENADOS

Los compuestos halogenados son sustancias que aparecen en muchas aguas residuales de la industria química, papelería, de limpieza de superficies, farmacéutica, de carrocerías de coches, textil, etc. Estos compuestos se engloban entre los denominados como Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs, *Volatile Organic Compounds*), existiendo una creciente preocupación sobre sus vertidos al medioambiente, razón por la cual regulaciones medioambientales cada vez más exigentes están forzando a las industrias a controlar severamente las emisiones de estos compuestos.

Un ejemplo de aplicaciones fotoquímica potencial para VOCs lo constituye el tratamiento de aguas contaminadas procedentes de torres de lavado que controlan las emisiones de los mismos. Otras fuentes de residuos halogenados son las fábricas de fabricación de halocompuestos, donde un bajo porcentaje de la producción total aparece como residuo en los efluentes que se generan, normalmente en baja concentración (debido a su baja solubilidad, los VOCs aparecen disueltos en concentraciones máximas de 100 a 200 mg L⁻¹). Un ejemplo es el proceso de producción de PVC, donde cada tonelada de PVC fabricada genera 2,5 m³ de agua contaminada con cadenas cortas de polímeros o monómeros de PVC.

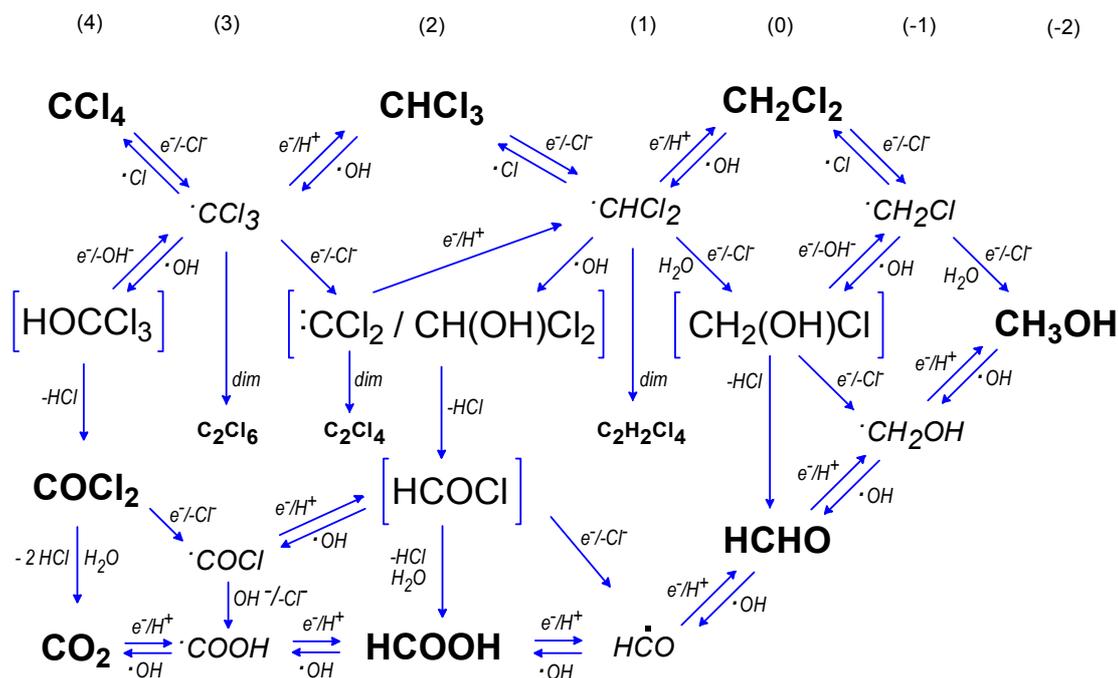


Figura 5.- Trayectorias y mecanismos de degradación de halometanos durante el proceso de degradación fotocatalítico [Calza y col., 1997a]

El mecanismo de degradación de los compuestos orgánicos halogenados ha sido ampliamente investigado y como resultado se ha obtenido un esquema de degradación que identifica los principales intermedios [Calza y col., 1997a], que se muestra en la Fig. (5). Los productos finales de la degradación, además del CO₂, son cloruros, dióxido de carbono, ácido

fórmico, formaldehído, ácido oxálico, ácido glioxílico y glioxal. De esta forma, la toxicidad de los compuestos organoclorados debe necesariamente disminuir, ya que los compuestos que finalmente se obtienen no contienen cloro. Este hecho pudo corroborarse analizando la toxicidad tras la realización de experimentos de degradación de compuestos organoclorados mediante fotocatalisis solar, constatándose que la toxicidad del agua se reduce significativamente. En particular, para estos ensayos, se utilizaron tests de Microtox® y Daphnia Magna; uno de estos ensayos es el mostrado en la Fig. (6), donde se puede apreciar la disminución de COT conjuntamente con la aparición de Cl⁻.

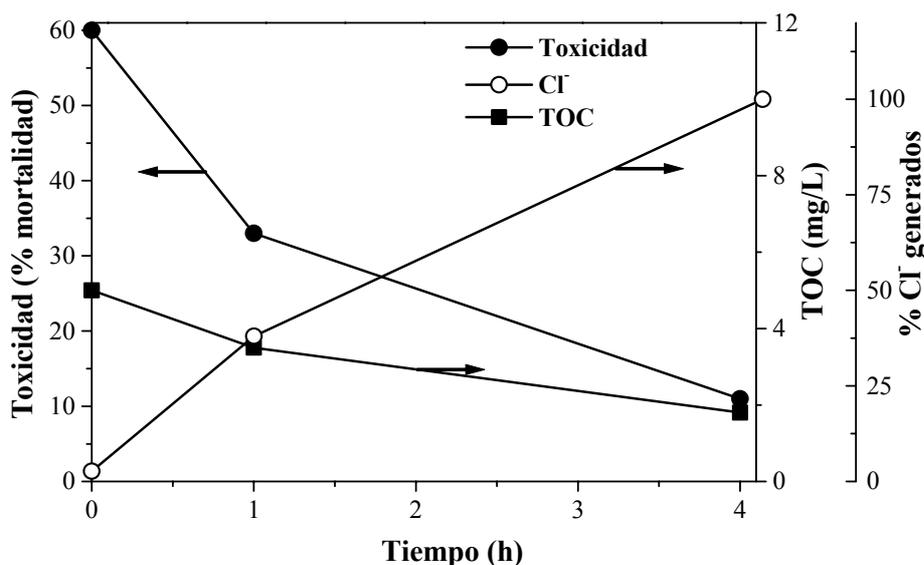


Figura 6.- Evolución de la toxicidad durante la degradación fotocatalítica de cloroformo ($[CHCl_3] = 59 \text{ mg/L}$, inicial) usando el test de ecotoxicidad de *Daphnia Magna*

Con el fin de evaluar en la PSA la eficiencia del proceso de degradación fotocatalítica de VOCs, se seleccionaron como sustratos modelo cuatro disolventes organoclorados: diclorometano (CH_2Cl_2), tetracloroetileno (C_2Cl_4), tricloroetileno (C_2HCl_3) y cloroformo ($CHCl_3$). Se ha estudiado la degradación de cada uno de estos sustratos por separado y de una mezcla de los mismos con proporciones relativas en peso de 2:5:20:5 (debido a la solubilidad en agua de cada uno de ellos).

Los experimentos preliminares para determinar las condiciones óptimas de degradación de los sustratos elegidos se realizaron en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Turín. A partir de ellos se observó que el incremento de la concentración de iones cloruro está directamente relacionada con la desaparición de los compuestos orgánicos [Calza y col., 1997b]. De este modo, no es necesaria la mineralización total (conversión completa de todo el carbono orgánico hasta CO_2) de dichos compuestos orgánicos porque, para reducir la carga contaminante, es suficiente la decloración de los mismos.

Los resultados obtenidos para la eficiencia fotónica (relación entre el número de moléculas de sustrato destruidas y la cantidad de fotones incidentes) del proceso son favorablemente altos. Se

alcanzó un 10% de eficiencia fotónica para una concentración de cada compuesto en agua equivalente a su límite de solubilidad. De este modo, se ha demostrado que existe una elevada capacidad de degradar, mediante fotocátalisis, disoluciones relativamente concentradas de estos compuestos.

Para definir las mejores condiciones de aplicación de la tecnología de fotocátalisis solar en la detoxificación de compuestos organoclorados disueltos en agua, se utilizaron estos resultados previamente obtenidos para diseñar una planta piloto como paso previo al diseño de la planta de tratamiento final [Funken y col., 2001]. Se construyeron prototipos exactamente iguales, basados en colectores CPCs para probar la reproducibilidad de los resultados en dos lugares de insolación muy diferente: la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT, España) y el DLR (Colonia, Alemania). Éstos poseen 3m² de área total iluminada, están formados por tres módulos con 8 tubos absorbedores cada uno. Se realizaron ensayos de degradación [Blanco y col., 2000] de cada uno de los cuatro compuestos organoclorados elegidos, diclorometano, tetracloroetileno, cloroformo y tricloroetileno, a concentraciones iniciales de 20, 50, 200 y 50 mg L⁻¹, respectivamente usando como catalizador TiO₂ en suspensión, en una concentración de 200 mg L⁻¹ (Fig. 7).

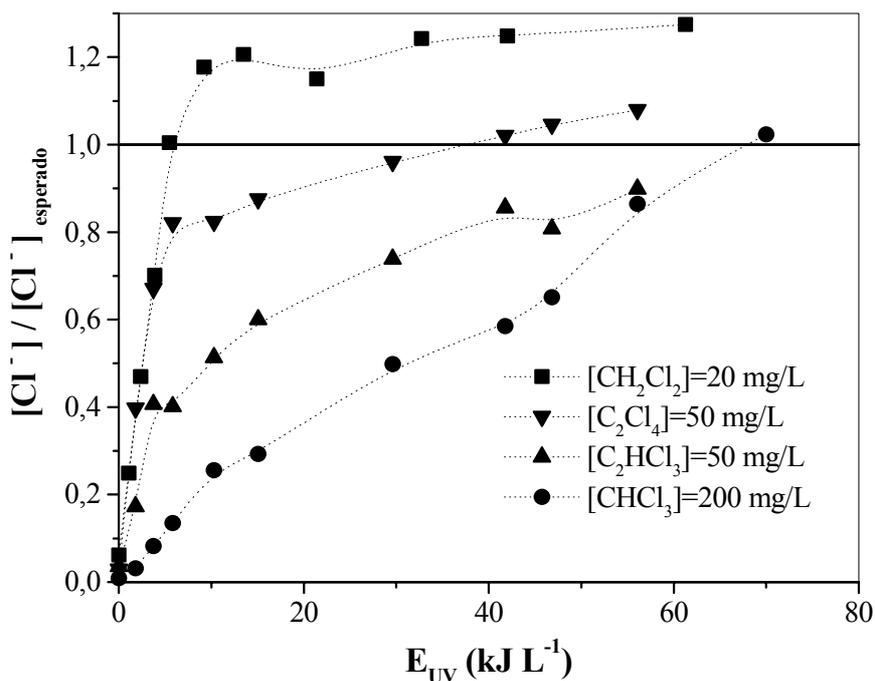


Figura 7.- Degradación de diclorometano (20 mg/l), tetracloroetileno (50 mg/L), cloroformo (200 mg/L), y tricloroetileno (20 mg/L) utilizando reactores CPC (planta piloto experimental)

Para estudiar la evolución de dichos ensayos se midió la concentración de iones cloruro en función de la energía UV total incidente por unidad de volumen de disolución (E_{UV}), ya que se había demostrado que la disminución del contenido orgánico total en dichos sistemas se corresponde con un crecimiento de los iones Cl⁻ liberados durante la degradación. De esta forma, la aparición de Cl⁻ puede utilizarse como herramienta para evaluar el estado de la degradación de tales compuestos.

La degradación mediante fotocátalisis de los cuatro compuestos queda reflejada en la Fig. (7), donde se representa la concentración de iones Cl^- relativa a la esperada. De todo ello se deduce que todos los compuestos han sido decolorados completamente, de acuerdo con la Ec. (2).



5. CIANUROS

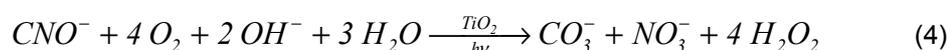
Las aguas residuales de los efluentes procedentes de procesos industriales tales como recubrimientos metálicos, refinado de metales de oro, plata, limpieza de gases procedentes de hornos, cementación de aceros, etc., contienen distintas formas de cianuros [Hassan y col., 1991; Grosse, 1986] que, por su alta toxicidad, han de ser tratadas antes de ser vertidas a los cauces públicos. Los métodos de tratamiento existentes en la industria para el tratamiento de efluentes cianurados, entre los que se encuentran la oxidación por cloración alcalina, la ozonización, la oxidación con permanganato, etc., van normalmente encaminados a destruir el cianuro o transformarlo en productos menos tóxicos, como es el caso de OCN^- , SCN^- , etc.

El tratamiento de oxidación fotocatalítico presenta una gran ventaja sobre las técnicas anteriormente citadas ya que se trata de una técnica que asegura la destrucción de los cianuros sin generarse compuestos intermedios extremadamente tóxicos, como es el caso del cloruro de cianógeno en la cloración, y evitándose también la posibilidad de reversibilidad de alguna de las reacciones. Además, no son necesarios reactivos químicos adicionales, alguno de los cuales en los procesos convencionales de tratamiento son difíciles de manejar, por lo que tampoco se requiere su almacenaje.

Puesto que los cianuros libres no absorben radiación solar en las longitudes de onda características del espectro solar, es decir longitudes de onda superiores a 300 nm, la fotólisis no juega un papel importante en la degradación de estos compuestos. En el proceso fotocatalítico la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula del semiconductor, siendo la radiación solar la única fuente de energía empleada y el oxígeno disuelto el único oxidante. En este sentido, se ha demostrado que la oxidación fotocatalítica conduce a una transformación cuantitativa del cianuro a cianato (CN^- a OCN^-) [Augugliaro y col., 1999; Vidal y col., 2001], de acuerdo con la Ec. (3). Conviene señalar que el cianato es un compuesto 1000 veces menos tóxico que el cianuro de partida.



Una vez lograda esta conversión, el OCN^- se oxida completamente y los productos finales son principalmente CO_2 y NO_3^- (Ec. 4).



Los resultados obtenidos, utilizando tecnología solar basada en CPCs, han permitido obtener la degradación completa de cianuro a cianato con una eficiencia de 20 g de CN^- por kWh de energía

suministrada por el Sol para el caso de efluentes procedentes del sector de recubrimientos metálicos [Vidal y col., 2001]. En el caso de efluentes procedentes del sector de artes gráficas, la eficiencia obtenida ha sido de 5 g de CN^- por kWh de energía suministrada por el Sol, debido a la presencia negativa de NH_4^+ , que influye negativamente sobre el proceso [Vidal y col., 2001].

Otros resultados diferentes de degradación fotocatalítica de cianuros son los mostrados en la Fig. (8) donde se obtiene la degradación completa de diferentes concentraciones iniciales, utilizando también colectores CPC [Augugliaro y col., 1999].

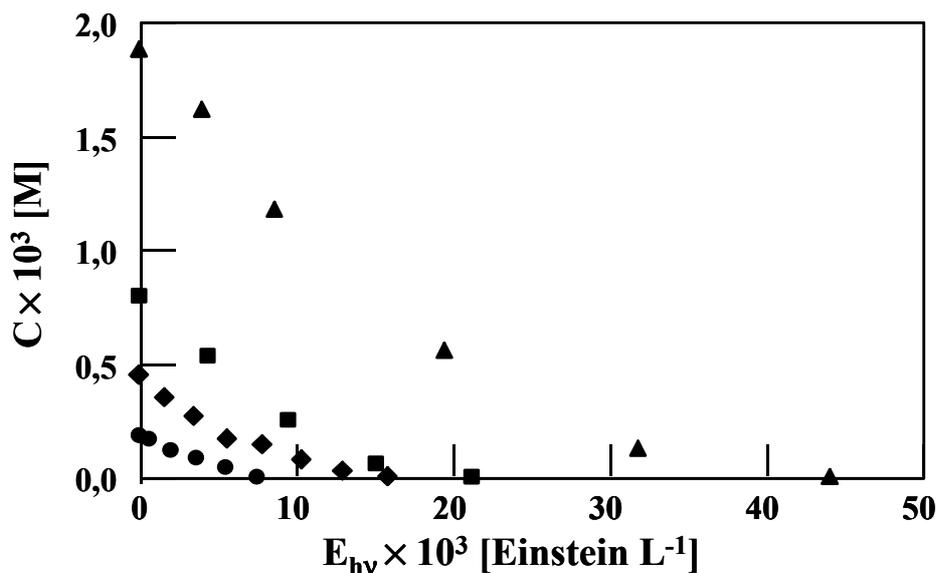


Figura 8.- Degradación solar fotocatalítica de cianuros frente a la energía fotónica acumulada, E_{hv} , para experimentos realizados con una concentración inicial de cianuros de: 0,18 mM (●); 0,45 mM (◆); 0,8 mM (■); y 1,87 mM (▲) [Augugliaro y col., 1999]

6. COLORANTES

Los procesos textiles industriales generalmente constan de varias etapas donde se emplean grandes cantidades de agua de buena calidad. Estas industrias utilizan más de treinta mil compuestos diferentes, de los cuales más de diez mil son colorantes. Como consecuencia los colorantes, conjuntamente con otros compuestos como detergentes, agentes quelantes, reguladores de pH, densificadores, etc., son habituales en las aguas residuales de estas industrias [Tomanelli, 1997], apareciendo en una gran variedad de concentraciones.

De acuerdo a las limitaciones impuestas por la legislación vigente [Bartholini, 2000], estas aguas son tratadas mediante procedimientos físico-químicos [Ciardelli y Brighetti, 1999] o, más habitualmente, mediante tratamiento biológico mediante fangos activados [Banat y col., 1996] antes de ser vertidas en el medioambiente. El tratamiento de los colorantes, sin embargo, supone un grave problema en estos procesos.

Entre los colorantes, los azóicos son los más comunes (60-70%) y, además, resultan difícilmente oxidables mediante procedimientos aeróbicos debido, entre otras razones, a que su

solubilidad en agua es baja (usualmente esta resulta ser inversamente proporcional a la complejidad de la molécula).

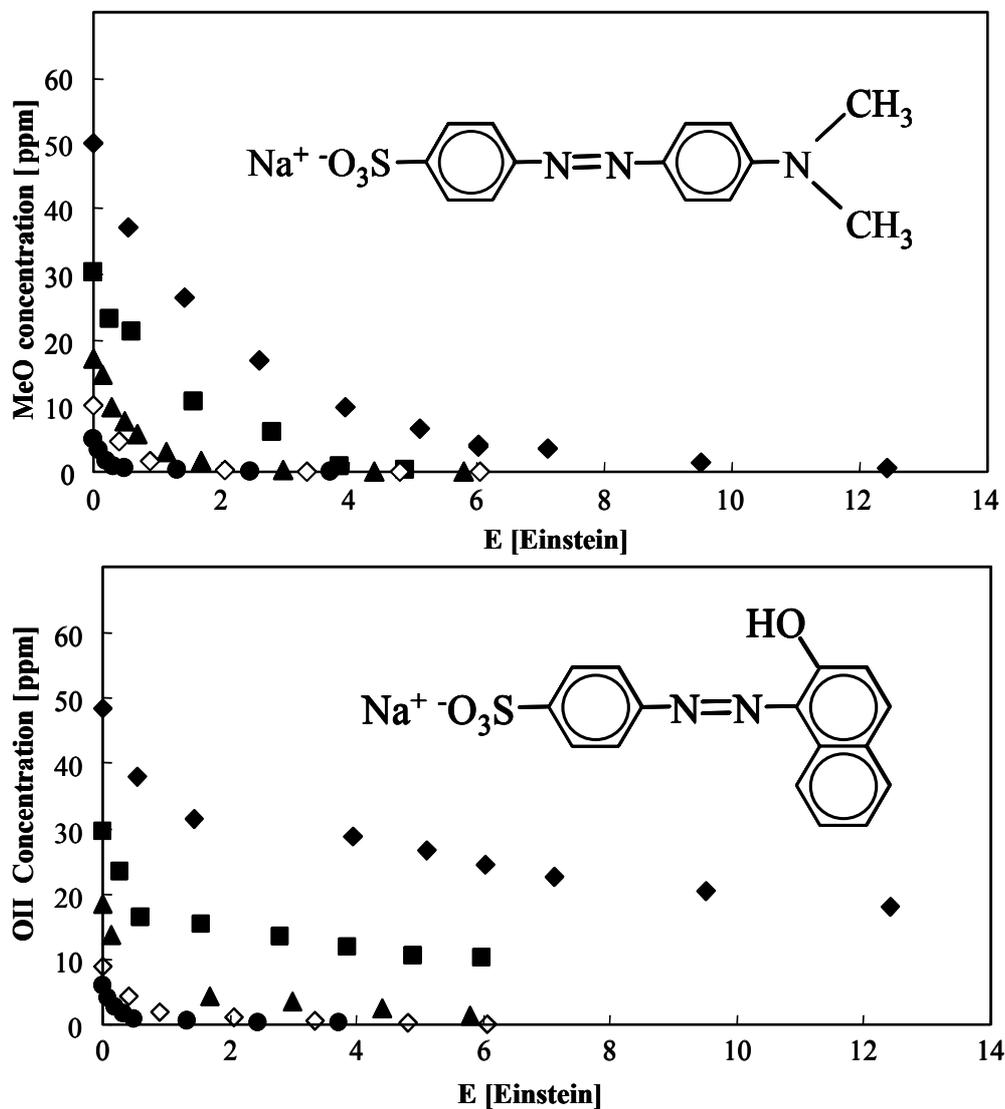


Figura - Degradación fotocatalítica de Naranja de metilo y Naranja II en suspensiones de TiO_2 (200 mg L^{-1})

Para disminuir las necesidades de consumo de agua, el reuso de la misma se está imponiendo en las industrias textiles. Sin embargo, como consecuencia de los elevados requisitos de la calidad del agua necesaria para los procesos de coloración, los métodos de tratamiento son también altamente exigentes para poder proceder posteriormente a su reutilización. Entre los distintos métodos de purificación existentes, aquellos basados en la oxidación están entre los más prometedores [Vandevivere y *col.*, 1998]. Los procedimientos oxidativos resulta muy efectivos en la destrucción de los grupos cromóforos, ya que hacen desaparecer el color que es el parámetro fundamental para permitir el reuso del agua. Sin embargo, la eliminación total (mineralización) del colorante no es a menudo alcanzable utilizando los procedimientos habituales de oxidación.

La fotocatalisis ha sido empleada con éxito para decolorar y mineralizar colorantes azóicos [Gonçalves y col., 1999; Kiriakidou y col., 1999; Chun y Yizhong, 1999; Wang, 2000]. Este es el caso indicado en la Fig. (9), donde se presenta el tratamiento fotocatalítico de dos colorantes azóicos habituales: naranja de metilo (MeO), $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$, y Naranja II (OII), $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$. Estos dos colorantes, cuyas estructuras también aparecen en la figura, se caracterizan por contener un grupo sulfónico, que es responsable de su elevada solubilidad en agua.

La eliminación de MeO y otros colorantes azóicos se ha llevado a cabo también mediante ozono [Chen, 2000] y el OII ha sido tratado también mediante foto-Fenton [Bandara y col., 1996].

7. ELIMINACIÓN DE IONES METÁLICOS

Una ventaja adicional de los procesos de fotocatalisis heterogénea es la presencia de electrones con elevado poder reductor (los electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor) que pueden ser explotados para eliminar especies reducibles, tales como metales pesados en disolución. Los metales pesados son generalmente tóxicos y pueden ser eliminados de los efluentes industriales [Herrmann y col., 1986; Herrmann y col., 1988; Borgarello y col., 1985; Borgarello y col., 1986; Serpone y col., 1987] mediante deposición en la superficie del fotocatalizador después de haber sido reducidos de acuerdo con la Ec. (5).

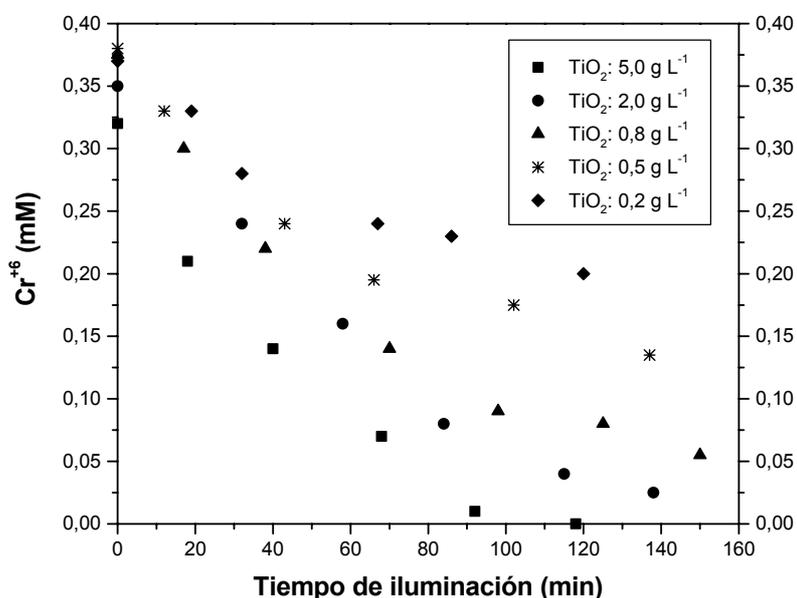
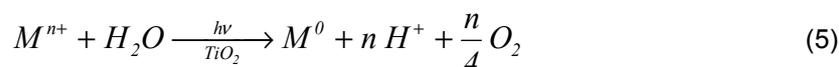


Figura 10.- Reducción fotocatalítica de Cr^{+6} (0,96 mM) a Cr^{+3} para diferentes concentraciones de TiO_2 : 5 g L⁻¹ (■); 2 g L⁻¹ (●); 0,8 g L⁻¹ (▲); 0,5 g L⁻¹ (*) y 0,2 g L⁻¹ (◆) [Marques y col., 1996]

El siguiente orden de reactividad ha sido establecido bajo condiciones experimentales idénticas: $Ag > Pd > Au > Pt \gg Rh \gg Ir \gg Cu = Ni = Fe = 0$ para $AgNO_3$, $PdCl_2$, $AuCl_3$, H_2PtCl_6 , Na_2PtCl_6 , $RhCl_3$, H_2IrCl_6 , $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ y $Fe(NO_3)_3$. La deposición suele ocurrir mediante la

formación de pequeños cristales dispersos cuyo tamaño depende de la naturaleza del metal. Conforme aumenta la “foto-deposición”, las partículas metálicas forman agregados que llegan a alcanzar tamaños de varios cientos de nm [Herrmann y *col.*, 1988], resultando incluso mayores que las partículas de TiO₂.

Los niveles de eliminación alcanzables con esta técnica que pueden llegar a ser menores que los límites que a menudo se alcanzan a determinar mediante Absorción Atómica (< 0,01 mg L⁻¹). Este método se puede utilizar tanto para retirar metales pesados del agua como para recuperar metales nobles disueltos en ella, aunque no siempre se puede recuperar el metal puro. En estos casos, muy a menudo el metal se recupera en forma de óxido, como en el caso del PbO₂ y Ti₂O₃ [Tanaka y *col.*, 1986] ó U₃O₈ [Amadelli y *col.*, 1991]. El mercurio, debido a su potencial redox favorable, sí puede ser recuperado en forma metálica [Tahiri y *col.*, 1996].

Una aplicación interesante es la reducción de Cr(VI) a Cr(III). La reducción fotocatalítica de Cr(VI) es muy sensible al pH, siendo más eficiente por debajo de pH 2 y dejando el producto de reducción, Cr(III) en solución a este pH. Alrededor de pH 5, el Cr(III) forma un precipitado estable. El Cr(VI) es extremadamente tóxico, mientras que el Cr(III) lo es en mucha menor medida (dos órdenes de magnitud).

Es importante recordar que tanto la oxidación y la reducción deben ocurrir simultáneamente para mantener la actividad del proceso, por lo que es posible utilizar la presencia de orgánicos como reductores para la reducción de metales y, al mismo tiempo, los metales como oxidantes para la oxidación de los orgánicos. En general, cuanto más alta es la concentración de orgánicos, más rápida es la velocidad de reducción de metales. De forma similar, un aumento en la concentración de metales, puede aumentar la velocidad de oxidación de los orgánicos.

En el caso del Cr(VI), la velocidad de reducción es muy sensible a la naturaleza del orgánico que se destruye simultáneamente. Experiencias realizadas en la PSA han demostrado la posibilidad de reducir 480 mg L⁻¹ de Cr(VI) a Cr(III) de forma simultánea a la oxidación de 490 mg L⁻¹ de fenol [Cervera y *col.*, 1993]. Generalmente, cuanto más fácilmente oxidable es el compuesto orgánico, mayor es la velocidad de reducción fotocatalítica; esto significa que diferentes aguas residuales pueden exhibir dramáticamente diferentes velocidades de tratamiento, dependiendo de su composición química específica [Marques y *col.*, 1996].

8. DESINFECCIÓN DE AGUA

La desinfección es un proceso crucial para la industria del medioambiente. Una buena prueba de ellos es que los legisladores solicitan pruebas cada vez más estrictas de la eficacia de las distintas técnicas, y existe una gran diversidad de ellas, de eliminación de microorganismos en agua. Se debe recordar que el agua es, para el hombre, el principal vector de transmisión de enfermedades y, como consecuencia, la calidad del agua es un bien de absoluta primera necesidad [Reiff, 1996].

Durante los primeros 75 años del siglo XX, prácticamente los únicos tratamientos de purificación de aguas que se utilizaron fueron la floculación química, la filtración en medio granular y la cloración. El cloro es el producto químico más comúnmente utilizado para la desinfección de agua debido a su habilidad para inactivar bacterias y virus [Trojan, 1989]. Sin embargo, en los últimos 20 años hemos asistido a un cambio radical en la industria del agua, que ha comenzado a considerar otros tratamientos alternativos (“avanzados”) a los tradicionalmente utilizados [Najm y Trussell, 2000]. Una de las razones para ello es el hecho de que, últimamente, se ha puesto de manifiesto que el cloro, en presencia de impurezas orgánicas en el agua, puede generar subproductos no deseados de desinfección, tales como trihalometanos y otros compuestos cancerígenos [Rincón y col., 2001].

Las tecnologías de filtración con membrana (micro, ultra y nanofiltración y ósmosis inversa) se emplean cada vez más, aún a expensas de un coste significativo. La irradiación con luz ultravioleta (UV, 254 nm), aunque es una técnica compacta y de coste competitivo, se está introduciendo lentamente, ya que carece de capacidad oxidativa (control simultáneo de color, sabor y olores que ejerce el cloro o el ozono). Además, aún existe información insuficiente sobre la dosis necesaria para la destrucción de muchos microorganismos y no se puede realizar con luz natural.

El ozono (con o sin peróxido de hidrógeno o luz UV adicionales) y otros tratamientos avanzados de oxidación que se basan en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, pueden presentar problemas de toxicidad en la operación, coste elevado, optimización de diseño y formación de subproductos peligrosos para la salud. Un ejemplo de ello es la formación de ión bromato en el caso de aguas ricas en bromuro.

En este contexto, la fotocatalisis como método de desinfección es un proceso todavía básicamente inexplorado. Sin embargo, el efecto bactericida del TiO_2 ha sido demostrado en varios microorganismos, incluyendo *Escherichia Coli*, *Lactobacillus Streptococos*, y otros [Blake y col., 1999]. Este efecto está asociado con la división de la pared de la célula por oxidación superficial inducida fotocatalíticamente, dando como resultado la desintegración de la célula. La desinfección de virus, tales como Phage MS2 y poliovirus 1 [Sjogren y Sierka, 1994] o bacterias coliformes [Watt, 1995], se pueden encontrar en la literatura.

Uno de los graves problemas de todos estos métodos es la falta de capacidad residual de desinfección cuando el tratamiento concluye, pudiéndose reproducir los microorganismos a partir de ese momento. En cambio, la presencia simultánea de microorganismos y de compuestos orgánicos en el medio puede hacer que la fotocatalisis sea más efectiva debido a la formación de radicales de estos compuestos que también tienen poder bactericida. La Fig. (11) presenta un esquema simplificado de los procesos que pueden tener lugar si se trata fotocatalíticamente un agua conteniendo contaminación microbiana y orgánica. Una aplicación realista debería incluir un tratamiento fotocatalítico preliminar para desinfectar parcialmente el agua y reducir el nivel de contaminantes orgánicos, seguido de cloración limitada para mantener la desinfección en las tuberías de distribución y evitar la formación de subproductos no deseados.

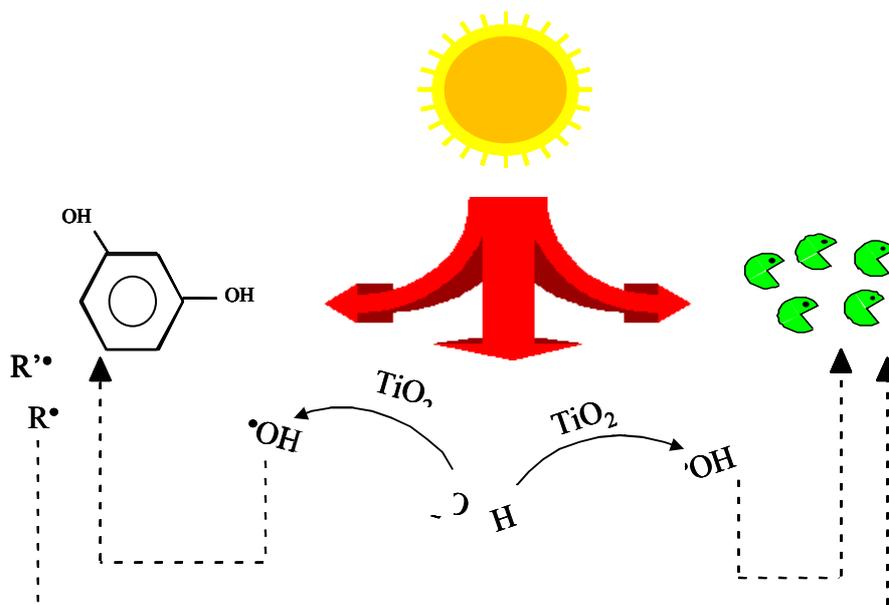


Figura 11.- Desinfección y descontaminación simultánea mediante fotocatalisis

A medida que las fuentes de agua sean más escasas y mayor la demanda tanto industrial como de salud pública, la necesidad de tratamientos de desinfección de aguas innovadores y competitivos en coste serán mayores, existiendo un claro potencial para los procesos fotocatalíticos basados en la luz solar.

REFERENCIAS

- Albert, L. A. "Los plaguicidas persistentes y sus efectos a largo plazo". II Simposio Internacional sobre Agricultura Sostenible. México D.F., (1998).
- Amadelli, R.; Maldotti, A.; Sostero, S.; Carassitti, V. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, pp. 3267, (1991).
- Augugliaro, V.; Blanco-Gálvez, J.; Cáceres-Vázquez, J.; García-López, E.; Loddo, V.; López-Muñoz, M.J.; Malato-Rodríguez, S.; Marci, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Soria-Ruiz, J. "Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions". *Catalysis Today*, **54**, pp. 245-253, (1999).
- Banat, I. M.; Poonam, N.; Singh, D.; Marchant, R.; *Biores. Technol.* **58**, pp. 217-227, (1996).
- Bandala, E.R.; Octaviano, J.A.; Albiter, V.; Torres, L.G. "Designing and Applying Treatment Technologies". *Wickramanayake, G.B. y R.E. Hinchee* (Eds). Battelle Press. Columbus, Ohio, USA (1998), pp. 177-182, (1998).
- Bandara, J.; Morrison, C.; Kiwi, J.; Pulgarín, C.; Peringer, P. "Degradation / decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via fenton type reagents". *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **99**, pp. 57-66, (1996).

- Bartholini, E., in *Processi e Metodologie per il Trattamento delle Acque*, Palmisano L. (Ed.), Spiegel, Milano, pp. 283-318, (2000).
- Blake D.M. (a) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. (b) Update Number 1 to June 1995. (c) Update Number 2 to October 1996. (d) Update Number 3 to January 1999 (e) Update Number 4 to October 2001. National Technical Information Service, US Dep. of Commerce, Springfield, VA22161, USA. (1994, 1995, 1997, 1999, 2001).
- Blake, D.M. y col. "Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells". *Sep. Purf. Meth.*, **28**(1), pp. 1-50, (1999).
- Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; Oliveira, J.C.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; Brunotte, M.; Tratzky, S.; Dischinger, N.; Funken, K.-H.; Sattler, C.; Vincent, M.; Collares-Pereira, M.; Mendes, J.F.; Rangel, C.M. "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy*, **67**(4-6), pp. 317-330, (2000).
- Borgarello, E.; Harris, R.; Serpone, N. *Nouv. J. Chim.* **9**, pp. 743, (1985).
- Borgarello, E.; Serpone, N.; Eno, G.; Harris, R.; Pelizzetti, E.; Minero, C. *Inorg. Chem.* **25**, pp. 4499, (1986).
- Borja, R.; Banks, C.J.; Maestro-Durán, R.; Alba, J. "The effects of the most important constituents of olive mill wastewater on batch anaerobic methanogenesis". *Environmental Technology* **17**, pp. 167-174, (1996).
- Calza, P.; Minero, C.; Pelizzetti, E. "Photocatalytic transformation of Chlorinated Methanes in the presence of Electron and Hole Scavengers". *J. Chem.Soc. Faraday Trans.*, **93**(21), pp. 3765-3771, (1997a).
- Calza, P.; Minero, C.; Pelizzetti, E. "Photocatalytically Assisted Hydrolysis of Chlorinated Methanes under Anaerobic Conditions". *Environ. Sci. Technol.*, **31**, pp. 2198-2203, (1997b).
- Cervera, S.; Giménez, J.; Curc6, D.; Aguado, M.A. "Study of the technical feasibility of the photocatalytic detoxification processes with concentrated solar light". Final Report. Procitec, University of Barcelona, (1993).
- Chen, L., *Wat. Res.* **34**(3), pp. 974-982, (2000).
- Chun, H.; Yizhong, W., *Chemosphere*, **39**(12), pp. 2107-2115, (1999).
- Ciardelli, G.; Brighetti, G. En *La Chimica e l'Industria*, **81**, pp. 605-609, (1999).
- Comisión Europea. "Decision No 2179/98/EC of the European Parliament and of the Council on the review of the EC Programme of policy and action in relation to the environment and sustainable development: Towards sustainability". 24 Sept. (1998).

- Comisión Europea. "Guidelines to a sustainable agriculture". Communication to the Council 1999/C 173/02. Official Journal of European Communities. 19th June (1999).
- Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J. "Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides". *Catal. Today*, **54**, pp. 309-319, (1999).
- Funken, K.-H.; Sattler, C.; Milow, B.; de Oliveira, L.; Blanco, J.; Fernández, P.; Malato, S.; Brunotte, M.; Dischinger, N.; Tratzky, S.; Musci, M.; de Oliveira, J.C. "A comparison of prototype compound parabolic collector-reactors (CPC) on the road to SOLARDETOX technology". *Wat. Sci. Technol.*, **44**(5), pp. 271-278, (2001).
- Gonçalves, M.; Oliveira-Campos, A.; Pinto, E.; Plasencia, P.; Queiroz, M. *Chemosphere*, **39**(5), pp. 781-786, (1999).
- González-Vila, F.J.; Verdejo, T.; Martín, F. "Characterization of wastes from olive and sugarbeet processing industries and effects of their application upon the organic fraction of agricultural soils". *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **46**, pp. 213-222, (1992).
- Grosse, D. W. *J. Air Pollution Control Assoc.*, 603, (1986)
- Hassan, S. Q.; Kupfeleand, M. P.; Grosse, D. W. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **41**, pp. 710, (1991).
- Hayo, M.G.; van der Werf. "Assesing the impact of pesticides on the environment!". *Agric. Ecosys. Environ.*, **60**, pp. 81-96, (1996).
- Herrmann, J.-M.; Disdier, J.; Pichat, P. *J. Phys. Chem.* **90**, pp. 6028, (1986)
- Herrmann, J.-M.; Disdier, J.; Pichat, P. *J. Catal.* **113**, pp. 72, (1988a).
- Kiriakidou, F.; Kondarides, I.; Verykios, X., *Catal. Today*, **54**, pp. 119-130, (1999).
- Mäkinen, P.M. y col. "Chlorophenol Toxicity Removal and Monitoring in Aerobic Treatment: Recovery from Process Upsets". *Environ. Sci. Technol.*, **27**, pp. 1434-1439, (1993).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Milow, B.; Maldonado, M.I.; "Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: methamidophos". *Chemosphere*, **38**(5), pp. 1145-1156, (1999a).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Milow, B.; Maldonado, M.I.; "Pre-industrial experience in solar photocatalytic mineralization of real wastewater. Application to pesticide containers recycling". *Water Sci. Technol.*, **40**(4-5), pp. 123-130, (1999b).
- 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: Environ.*, **25**, pp. 31-38, (2000a).
- Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M.I.; Fernández-Ibáñez, P.; Campos, A. "Optimising Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides by Adding Inorganic Oxidising Species: Application to the Recycling of Pesticide Containers". *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, pp. 163-174, (2000b).

- Malato, S.; Maldonado, M.I.; Blanco, J. "Descontaminación de aguas de lavado de plaguicidas mediante fotocatalisis solar". Editorial CIEMAT, Madrid, Spain. ISBN 84-7834-406-3. 188 pags. (2001).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview". *Applied Catalysis B: Environmental* **37**, pp. 1-15, (2002).
- Manilal, V.B.; Haridas, A.; Alexander, R.; Surender, G.D. "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products". *Wat. Res.* **26**(8), pp. 1035-1038, (1992).
- Marques, P.; Rosa, M.; Mendes, F.; Collares-Pereira, M.; Blanco, J.; Malato, S. "Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors". *Desalination*, **108**, pp. 213-220, (1996).
- Moreno, M.T. "Estudio del residuo de la industria del corcho como sustrato hortícola". Lectura de Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, (1994).
- Najm, I.; Trussell, R. R. "New and Emerging Drinking Water Treatment Technologies", en *Identifying Future Drinking Water Contaminants*, National Academy Press, (2000).
- Pérez M., Torrades F., García-Hortal J.A., Domènech X., Peral J. "Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions". *Appl. Catal. B: Environ.*, **36**, pp. 63-74. (2002).
- Reiff, Fred M. "The Status of Drinking Water Disinfection in Latin America and the Caribbean". *Pan American Health Organisation (PAHO)*. Washington, DC. (1996).
- Rincón, A.G. y col. "Interaction between E. Coli inactivation and DBP-precursors. Dihydroxibenzene isomers in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO₂". *J. Photochem.*, **139**, pp. 233-241, (2001).
- Serpone, N.; Borgarello, E.; Barbeni, M.; Pelizzetti, E.; Pichat, P.; Herrmann, J.-M.; Fox, M.A. *J. Photochem.* **36**, pp. 373, (1987).
- Sjogren, J.C.; Sierka, R.A. "Inactivation of Phage MS2 by Iron-Aided Titanium Dioxide Photocatalysis". *Applied and Environ. Microbiol.*, 344-347, Jan. (1994).
- Tahiri, H.; Serpone, N.; Le van Mao, R. *J.Photochem. Photobiol.A: Chem.*, **93**, pp. 199, (1996).
- Tanaka, K.; Harada, K.; Murata, S. *Solar Ener.*, **36**, pp. 159, (1986).
- Tomanelli, R., *Acqua-Aria*, november-december, (1997).
- Tomlin, C.D.S. "The Pesticide Manual 11th Edition". *British Crop Protection Council*. Farnham, Surrey, UK. (1997).
- Troyan, J.J. "Treatment of Microbial Contaminants in Potable Water Suppliers". Park Ridge, N.J.: Noyes Data Corp. (1989).

- Vandevivere, P.C.; Bianchi, R.; Verstraete, W. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **72**, pp. 289-302, (1998).
- Vidal, A.; Trincado, P.; Jerez, M.; Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P. "Oxidación solar fotocatalítica. Aplicación al tratamiento de efluentes cianurados". *Ing. Química*, **375**, pp. 161-165, (2001).
- Wang, Y., *Wat. Res.*, **34**(3), pp. 990-994, (2000).
- Watts, R.A.; Kong, S.; Orr, M.P.; Miller, G.C.; Henry, B.E. "Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent". *Wat. Res.* Vol. **29**, No. 1, pp. 95-100, (1995).