



TESIS DOCTORAL

Optimización de reactores fotocatalíticos para el tratamiento de aguas: fuente de iluminación, configuración y tipo de catalizador

Autor:

Miguel Martín Sómer

Directores:

Javier Marugán Aguado

Rafael van Grieken Salvador

Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales:
Química, Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de
los Materiales

Escuela Internacional de Doctorado

2019

Javier Marugán Aguado, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

y

Rafael van Grieken Salvador, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

Certifican:

Que el presente trabajo de investigación titulado "Optimización de reactores fotocatalíticos para el tratamiento de aguas: fuente de iluminación, configuración y tipo de catalizador" constituye la memoria que presenta Miguel Martín Sómer para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos, y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 27 de febrero de 2019.

Fdo: Javier Marugán Aguado

Fdo: Rafael van Grieken Salvador

Agradecimientos

La presente investigación se desarrolló en el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, bajo la dirección de los profesores D. Javier Marugán Aguado y D. Rafael van Grieken Salvador, a los que quiero agradecer el interés y la confianza que han depositado en mí. Especialmente a Javier Marugán, por su constante apoyo y haberme ayudado a mejorar como investigador.

Me gustaría agradecer la ayuda a Cintia y Cris por sus consejos y a Guada y Ana que siempre estuvieron dispuestas a echarme una mano cuando lo necesité en el laboratorio.

También me gustaría dar las gracias al resto de compañeros con los que he compartido horas de trabajo y buenos ratos. María José, Ángela, José, Jorge, Jorgesito, Marcos, Sandra, Sofía, Aitor, Carmen, Dani, Julia, Alberto, Pedro. Sin vosotros no hubiese sido lo mismo.

También quisiera agradecer al profesor J. Ruud Van Ommen darme la oportunidad de realizar una estancia en su laboratorio y a Dominik por enseñarme todo lo necesario para realizar allí mi investigación. También a Marta y a Elvira que hicieron que los tres meses lejos de casa fueran mucho más fáciles y divertidos.

También a mis amigos de toda la vida, que, aunque no formaron parte de la investigación me acompañaron en el resto de mi vida y me ayudaron a desconectar finde tras finde. Héctor, Darío, Alberto, Manolo, Jimbo, Falcón, Ángela, Andrea, Sheila, Luisa, gracias.

Por ultimo me gustaría darle las gracias a mi familia por su apoyo incondicional durante todo este tiempo. Sin ellos no habría sido posible la consecución de este trabajo.

A Tita

Índice

Índice.....	9
Summary	13
1. Resumen.....	55
2. Introducción	63
2.1. Problemática actual del agua.....	64
2.1.1. Contaminación biológica.....	65
2.1.2. Contaminantes emergentes.....	67
2.2. Reutilización de aguas.....	71
2.3. Procesos avanzados de oxidación (PAOs).....	78
2.4. Proceso Fenton y foto-Fenton.....	81
2.4.1. Proceso Fenton.....	81
2.4.2. Proceso foto-Fenton.....	84
2.4.3. Procesos Fenton y foto-Fenton a pH neutro.....	85
2.5. Fotocatálisis heterogénea.....	86
2.5.1. Fundamentos.....	87
2.5.2. Semiconductores.....	89
2.5.3. Rendimiento cuántico.....	92
2.6. Sistemas de iluminación.....	93
2.6.1. Sistemas de iluminación artificiales.....	93
2.6.2. Radiación solar.....	95
2.7. Reactores fotocatalíticos.....	97
2.7.1. Configuración del catalizador.....	97
2.7.2. Reactores solares.....	99
2.8. Modelado de reactores.....	101
2.9. Objeto y alcance de la investigación.....	103
3. Materiales y métodos	109
3.1. Reactores fotocatalíticos.....	110

Índice

3.1.1. Reactor anular.....	110
3.1.2. Reactor acoplado a un colector parabólico compuesto (CPC). .	111
3.1.3. Reactor de flujo ascendente.....	112
3.2. Sistemas de iluminación.....	114
3.2.1. Lámpara fluorescente de mercurio (Hg-FL).....	114
3.2.2. Sistemas de iluminación de 8 LED.	114
3.2.3. Sistema de iluminación de 40 LED.....	116
3.3. Ensayos actinométricos.	117
3.4. Ensayos microbiológicos.....	118
3.4.1. Esterilización del material.	118
3.4.2. Preparación de los cultivos.....	119
3.4.3. Ensayos fotocatalíticos.....	119
3.4.4. Obtención de constantes cinéticas.....	120
3.5. Ensayos de oxidación de metanol.	123
3.6. Ensayos de desinfección y eliminación de contaminantes emergentes.....	124
3.6.1. Agua sintética.....	124
3.6.2. Agua real.	133
3.7. Modelado del transporte de radiación.	133
3.8. Caracterización de los catalizadores.....	135
3.8.1. Propiedades ópticas.	135
3.8.2. Difracción de rayos X.....	139
3.8.3. Isotermas de adsorción-desorción y área BET.....	140
3.8.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	140
3.8.5. Reflectancia difusa (DRS).....	140
3.9. Preparación de espumas fotocatalíticas tridimensionales.....	140
3.10. Realización de los experimentos.	141
4. Resultados y discusión.....	143
4.1. Optimización de la distribución de luz en el reactor fotocatalítico. .	144
4.1.1. Cálculo de la distribución de la luz.	145

4.1.2. Radiación incidente y potencia consumida.	153
4.1.3. Optimización de la concentración de catalizador P25.....	156
4.1.4. Oxidación fotocatalítica de metanol.....	158
4.1.5. Inactivación bacteriana.....	162
4.1.6. Conclusiones.	166
4.2. Optimización de la longitud de onda en procesos fotocatalíticos y foto-Fenton.....	168
4.2.1. Radiación incidente y potencia consumida.	170
4.2.2. Optimización de la concentración de catalizador.....	171
4.2.3. Efecto de la longitud de onda en la oxidación de metanol.	173
4.2.4 Efecto de la longitud de onda en la inactivación bacteriana.	179
4.2.5. Irradiación solar.....	182
4.2.6. Conclusiones.	187
4.3. Optimización de la carga y configuración del fotocatalizador.....	189
4.3.1. Caracterización de catalizadores.	190
4.3.2. Optimización de las espumas fotocatalíticas.....	200
4.3.3. Optimización del uso de los catalizadores en suspensión.	205
4.3.4. Tratamiento de agua sintética.....	206
4.3.5. Tratamiento de efluentes de EDAR.....	213
4.3.6. Conclusiones.	217
5. Conclusiones	220
6. Bibliografía	226
Índice de figuras.....	250
Índice de tablas.....	256
Comunicaciones a congresos y publicaciones.....	258

Summary

I. INTRODUCTION.

Nowadays, the protection of the environment stands out as one of the main problems of modern societies with great social, political, technological and economic repercussion. The growth of the population and the expansion of numerous agricultural and industrial activities have led to the necessity of implementing a strict environmental legislation that regulates the quality of the main effluents generated for its discharge in municipal collectors or directly to the environment. Water availability is increasingly scarce, and insufficient natural water resources in arid and semi-arid zones constitute a serious problem for the population settled in them. In European countries, 54% of total water consumption is for industrial use, according to the UNESCO report "Water for all, Water for life"¹. Part of the water is discharged after being used, containing waste resulting from the production process. Therefore, industrial wastewater has particular characteristics depending on its origin, which determines its treatment before being discharged into the natural environment. Contamination of surface waters with chemical agents represents a threat to the aquatic environment since, in some cases, this type of contamination has effects such as acute and chronic toxicity to aquatic organisms, accumulation in the ecosystem and loss of habitats and biodiversity, as well as damage to human health. This fact has led to the development of an increasingly restrictive legislation on water quality with the ultimate goal of achieving a good ecological status and sustainable use of European waters. One of the most recent directives developed by the European Parliament and the Council of the European

¹ UNESCO, 'Agua para todos, Agua para la vida', 2003.

Union is Directive 2008/105/EC² concerning water quality standards. According to this Directive, specific measures should be taken against water pollution caused by certain pollutants or groups of these that represent a significant risk to the aquatic environment.

Among the priority research lines of the main organizations for the protection of environment and public health are the so-called contaminants of emerging concern (CECs). This group of pollutants are defined as contaminants previously unknown or not recognized as pollutants whose presence in the environment is not necessarily new but it is new the concern about their possible consequences³. These contaminants are detected at trace level (ng/L) in wastewater and surface water, which confirms that their elimination in conventional water treatment processes is not total. Among the CECs that demand greater and urgent attention can be found: brominated flame retardants, chloroalkanes, pesticides, perfluorinated compounds, drugs and drugs of abuse.

On the other hand, it is important to consider that sustainable water management is not limited only to the non-contamination of water, but also implies enacting savings and efficiency in its use. For this, it is necessary to search for alternative sources of supply, such as the reuse of water. Reclaimed water should be considered as an additional resource that offers both quality and quantity guarantees and that has the possibility of replacing drinking water for uses that require lower quality levels such as

² Unión Europea, 'Directiva 2008/105/CE. Relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas', *Diario Oficial de La Unión Europea*, 348 (2008), 84–97.

³ L. Damià and M.J. López, 'Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes', *Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. 2007. Barcelona, 2007*, 1–27.

Summary

irrigation of crops, parks and gardens, cleaning of streets etc. The availability of potable water is a priority objective that is not always easy to ensure, especially in countries such as Spain that suffers from a deficit of water. In addition, the provision of reclaimed water guarantees a non-climate-dependent supply that does not compete with priority uses, guaranteeing supplies for sectors especially sensitive to water deficits such as agriculture or industry. On the other hand, there are also environmental benefits derived from the reuse of water that are especially relevant when the use of a certain volume of reclaimed water replaces the use of a volume from rivers or aquifers⁴.

In Spain, on December 7, 2007, Royal Decree 1620/2007⁵ was approved establishing regulations to be followed regarding the water reuse. This Royal Decree establishes the possible uses of the reclaimed water and the quality necessary for each of them, being one of the main parameters to take into account the microbiological quality.

Advanced oxidation processes have demonstrated their effectiveness in both bacterial inactivation and elimination of persistent contaminants as the CECs. These treatments are based on the generation and use of powerful transient species with high oxidation potentials⁶.

⁴ Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 'Guía para la Aplicación del R.D. 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas', 2010.

⁵ Ministerio de la Presidencia, 'Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas', *Boletín Oficial Del Estado*, 2007.

⁶ Rachel Fagan and others, 'A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern', *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42 (2016), 2–14.

Among the advanced oxidation processes, the photocatalytic processes are of special importance. These processes are based in redox reactions accelerated by the photogeneration of electron-hole pairs of high reducing and oxidizing power respectively. A semiconductor (catalyst) is illuminated with light of energy higher than the band gap (energy difference between the conduction band and the valence band) in the UV-visible range, absorbing the photons and creating the electron-hole pairs. Then, on the one hand, the transfer of electrons by the semiconductor to electron-accepting adsorbed molecules and on the other hand the transfer of electrons from adsorbed electron-donating molecules to the semiconductor takes place. The adsorbed molecules are transformed into ions that subsequently react to achieve the oxidation of the compounds of interest (**figure S.1**). In the case of photocatalytic processes carried out in aqueous solution with semiconductor oxides in the presence of oxygen, it is considered that the holes generated in the semiconductor interact with water molecules generating hydroxyl radicals.

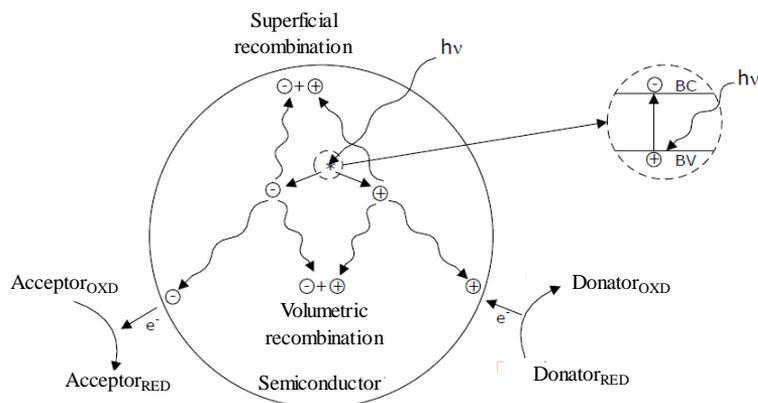


Figure S.1. Diagram of heterogeneous photocatalysis processes⁷.

⁷ Cristina Pablos, 'Desarrollo de procesos fotocatalíticos para la desinfección de agua y aplicación a la regeneración de aguas residuales depuradas', 2013.

Summary

The most commonly used photocatalyst is the commercial material Evonik P25 (before Degussa P25) constituted by a 3:1 ratio between the phases of TiO₂ anatase and rutile⁸. P25 is a stable material, due to its redox potential capable of producing hydroxyl radicals and has the advantages of low toxicity, high active area and low cost.

Due to its absorption spectrum, the activation of TiO₂ requires illumination with wavelengths lower than 400 nm in the UV-A range. Conventional UV lamps, such as low-pressure mercury lamps, have been traditionally used⁹. However, these lamps have low effectiveness in the conversion of electrical energy into light, being the high energy consumption one of the main drawbacks of photocatalytic processes¹⁰. In recent years, LED technology has been developed in the UV range offering numerous advantages over conventional systems such as higher energy efficiency, a longer lifetime, absence of mercury, easily adaptable output or instant on-off¹¹.

⁸ Teruhisa Ohno and others, 'Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P25) consisting of anatase and rutile crystalline phases', *Journal of Catalysis*, 203.1 (2001), 82–86.

⁹ A. C. Chevremont and others, 'Fate of carbamazepine and anthracene in soils watered with UV-LED treated wastewaters', 2013.

¹⁰ Jyoti P. Ghosh and others, 'A comparison of several nanoscale photocatalysts in the degradation of a common pollutant using LEDs and conventional UV light', *Water Research*, 43.18 (2009), 4499–4506.

Claudio Minero and Davide Vione, 'A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries', *Applied Catalysis B: Environmental*, 67.3 (2006), 257–69.

¹¹ Kai Song, Madjid Mohseni, and Fariborz Taghipour, 'Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review', *Water Research*, 94 (2016), 341–49.

Mohamed A.S. Ibrahim and others, 'Evaluating the impact of LED bulb development on the economic viability of ultraviolet technology for disinfection', *Environmental Technology*, 35.4 (2014), 400–406.

M. A. Wü Rtele and others, 'Application of GaN-based ultraviolet-C light emitting diodes e UV LEDs e for water disinfection', *Water Research*, 45 (2011), 1481–89.

Moreover, the use of LED makes the design of the reactor significantly more flexible, without being limited by the tubular shape of the mercury lamps. However, the use of LED also introduces important changes in the light distribution achieved along the reactor that must be taken into account. Some studies found in the literature¹² compare the use of LED lighting systems and conventional UV lamps showing no improvements in efficiency when using LED that could be due to an incorrect design of the lighting systems.

In this work, a comparative study between the use of a mercury fluorescent lamp and two LED lighting systems with different light distribution for chemical oxidation and bacterial inactivation has been carried out with the objective of studying the effect of the light distribution inside of the reactor in both the photocatalytic efficiency and the global energy efficiency.

Additionally, another of the main advantages of the development of LED technology is the availability of monochromatic light sources of different wavelengths. The use of wavelengths closer to the visible range has the advantage of showing significantly higher energy efficiencies being an especially attractive option the use of active catalysts in the UV-A/Vis

¹² Jyoti P. Ghosh, Cooper H. Langford, and Gopal Achari, 'Characterization of an LED based photoreactor to degrade 4-chlorophenol in an aqueous medium using coumarin (C-343) sensitized TiO₂', *The Journal of Physical Chemistry A*, 112.41 (2008), 10310–14.

Lanfeng H. Levine and others, 'Feasibility of ultraviolet-light-emitting diodes as an alternative light source for photocatalysis', *Journal of the Air & Waste Management Association*, 61.9 (2011), 932–40.

Seong Hee Kim and others, 'Monitoring of TiO₂-catalytic UV-LED photo-oxidation of cyanide contained in mine wastewater and leachate', *Chemosphere*, 143 (2016), 106–14.

Fatemeh Khodadadian and others, 'Model-Based Optimization of a Photocatalytic Reactor with Light-Emitting Diodes', *Chemical Engineering & Technology*, 39.10 (2016), 1946–54.

Summary

range such iron-based compounds in photo-Fenton processes. In addition, the use of this type of catalysts is interesting not only for the possible energy savings when using artificial light but also for the possibility of using sunlight as a source of illumination.

During the development of this work, the action spectra of P25 and Fe-citrate catalysts at neutral pH has been studied and compared using monochromatic LED sources with emission peaks centered at different wavelengths. Additionally, a semiexperimental calculation of the activity that would be obtained with both catalysts if solar light is used as a source of illumination was carry out and validated.

Another aspect to take into account in photocatalytic processes is the configuration of the catalyst. Generally, it is used in aqueous suspensions, however, it is of special interest carry out the immobilization of the photocatalyst in a substrate in order to avoid the necessity of a subsequent separation step and enabling its recovery and reuse¹³. However, because the immobilization of the photocatalyst results in a reduction of the active surface of the catalyst, loss of photocatalytic activity generally occurs¹⁴. Among the different supports studied in heterogeneous photocatalysis, macroporous reticulated materials such as foams exhibit better mass and

¹³ Javier Marugán, Paul Christensen, and others, 'Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO₂ powders and electrodes', *Applied Catalysis B: Environmental*, 89.1-2 (2009), 273-83.

Beata Tryba, 'Immobilization of TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water', *Journal of Hazardous Materials*, 151.2-3 (2008), 623-27.

Boštjan Erjavec and others, 'Glass fiber-supported TiO₂ photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs', *Applied Catalysis B: Environmental*, 183 (2016), 149-58.

¹⁴ S. Murgolo and others, 'A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern', *Chemical Engineering Journal*, 318 (2017), 103-11.

photon transfer, a large specific surface area and a greater photocatalytic performance than other support materials¹⁵. Therefore, in this work we have studied the immobilization of three different TiO₂ materials in macroporous photocatalytic foams and their performance in the elimination of CECs and water disinfection in both a synthetic water and a real wastewater.

II. MATERIALS AND METHODS.

Photocatalytic systems.

Annular photoreactor.

An annular photoreactor was used to carry out the study of the influence of the light distribution and the influence of the wavelength. The reactor consists of two concentric borosilicate cylindrical tubes with diameters of 3 and 5 cm and 15 cm in length. The reactions were carried out in a closed recirculation circuit with a stirred tank operated by a centrifugal pump with a flow rate of 36 L/min. The total work volume was 1 L. Due to the short residence time and the mixing conditions produced by the reactor inlets it can be assumed that the whole photocatalytic system behaves like a perfect mixing reactor. The illumination source was placed on the axis of the annular section (**figure S.2**), with an irradiated volume of 0.189 L. For the study of the use of the different light sources, a Philips TL 6W black light lamp (Hg-FL) and two LED-based systems with 8 and 40 LEDs were used (LedEngin Model LZ1-00UV00) (**figure S.3**). The LED-based systems

¹⁵ Dong Hao and others, 'Photocatalytic activities of TiO₂ coated on different semiconductive SiC foam supports', *Journal of Materials Science & Technology*, 29.11 (2013), 1074–78

G. Plantard, V. Goetz, and D. Sacco, 'TiO₂-coated foams as a medium for solar catalysis', *Materials Research Bulletin*, 46.2 (2011), 231–34.

Summary

were continuously cooled using a liquid cooling system (Koolance EX2-755). The irradiation of Hg-FL was controlled using opaque neutral filters. In the case of LED systems, the irradiation was controlled through the electric current intensity using the software Eldoled LED driver configuration Toolbox. The distribution of light throughout the reactor with the different illumination sources was calculated using the commercial software Ansys 14.5 (Ansys Inc.[®]).

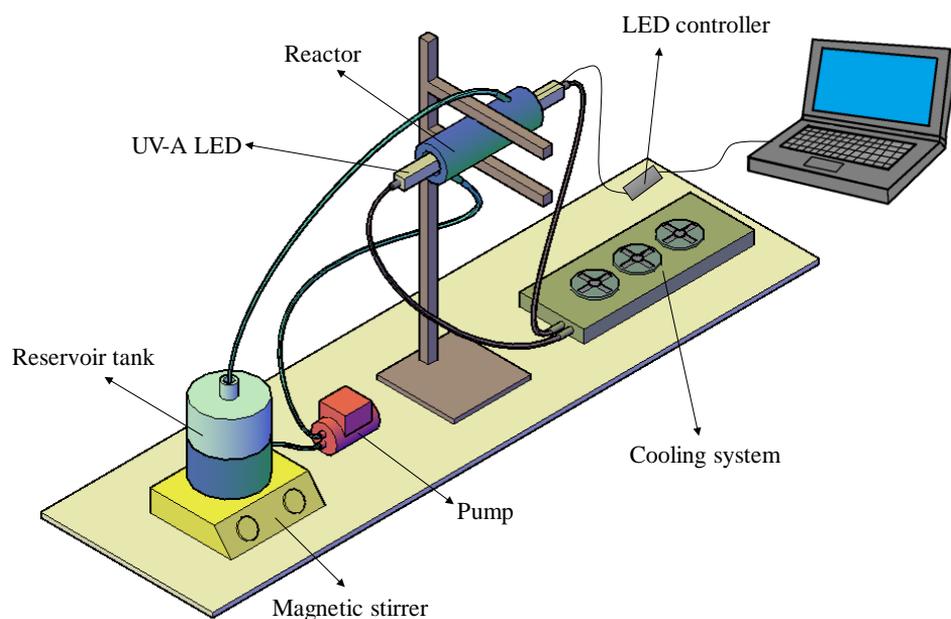


Figure S.2. Schematic representation of the experimental setup of the annular reactor.

For the study of the influence of the wavelength, different systems of 8 LEDs were used with maximum emission peaks centered on 365, 385, 390, 395, 400 and 405 nm. The total irradiation power in each case was

calculated from potassium ferrioxalate actinometry experiments as described elsewhere¹⁶.

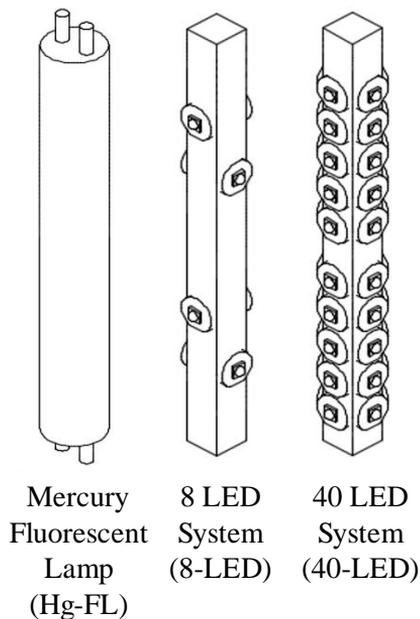


Figure S.3. Schematic representation of the illumination sources.

In the study of the light distribution, commercial P25 in suspension with a fixed concentration of 0.1 g/L was used as a catalyst. In the study of the influence of the wavelength, P25 catalyst and Fe-citrate complex were used with previously optimized concentrations of 0.1 and 0.001 g/L respectively. In the experiments carried out with Fe-citrate catalyst, the concentrations of hydrogen peroxide were set to ensure their non-depletion throughout the reactions.

¹⁶ C. G. Hatchard and C. A. Parker, 'A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer', *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 235.1203 (1956), 518 LP-536.

Summary

CPC photoreactor.

To carry out the comparative experiments between the use of P25 and Fe-citrate catalysts under solar irradiation, a CPC reactor was used. The reactor consists of two differentiated circuits in which reactions can be carried out with each catalyst simultaneously. Each circuit has a borosilicate 3.3 Duran® glass tube with an internal diameter of 26 mm and a length of 380 mm located in the focal line of the CPC collector. In each circuit, the fluid is recirculated from a tank using a Model NX-50PX-X centrifugal pump, Pan World Co. Ltd. The total work volume is 1 L with an irradiated volume of 0.2 L. The experiments using this reactor were carried out during July 2017 at the facilities of the Rey Juan Carlos University in Mostoles, Spain (40.33 °N, 3.88 °W). The inclination of CPC reactor was 40 degrees corresponding to the latitude. The irradiance was monitored during the reaction time with a spectrophotometer (Blue Wave, StellarNetInc).

Upflow photoreactor.

For the study of the supported catalyst, a reactor with two differentiated sections was used. A cylindrical region of 15 cm in length, 3 cm of internal diameter and 5 cm of external diameter and a second conical region with a widening of external diameter of 5 to 10 cm (**figure S.4-a**). The illumination source was placed in the axis of the reactor being the total irradiated volume 0.245 L (corresponding to the cylindrical region). The rest of the photocatalytic system was similar to that shown in **figure S.2** being in this case the total work volume 3 L. The lighting source used was the 40 LED source shown in **figure S.3**.

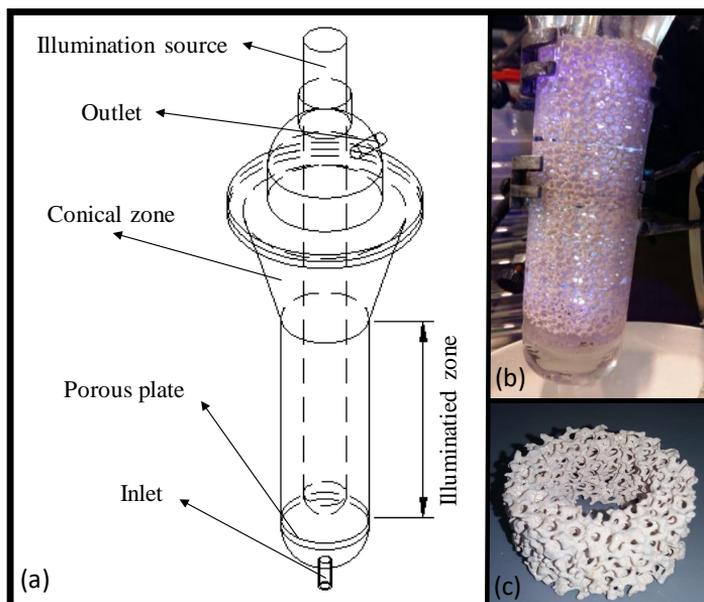


Figure S.4. (a) Schematic representation of the upflow reactor (b) photograph of the upflow tubular reactor operating as a fixed bed (c) photograph of a foam coated with P25 catalyst.

Photocatalytic experiments were carried out in this reactor using three different TiO_2 based materials. Commercial Evonik P25 catalyst and two photocatalysts supplied by Tolsa S.A. named AQ-1 and Minclear WTT-P. The catalysts were used in both foams and suspensions and the catalyst load was optimized. The final values used in the photocatalytic experiments were 1 g/L for the suspensions and 1 g/foam when using supported catalyst.

The photocatalytic foams were prepared by (i) dipping a commercial ZrO_2 foam supplied by Insertec S.A into a photocatalyst suspension, and (ii) calcination at 500 °C for two hours. Each foam was 2.5 cm height, 3 cm inner diameter, 5 cm outer diameter and a porosity of 10 ppi (**figure S.4-c**). The photocatalyst loading on each foam was controlled by successive immersion cycles and calcination. For the photocatalytic experiments, six foams were located in the photoreactor being the total working height of 15 cm (**figure S.4-b**).

Summary

Photocatalytic experiments.

Bacterial inactivation.

Escherichia coli K12 strains (CECT 4624, corresponding to ATCC 23631, where CECT stands for "Colección Española de Cultivos Tipo") were used to prepare the bacterial suspensions (NaCl 0.9%). Fresh liquid cultures were prepared by inoculation in a Luria-Bertani (LB) nutrient medium (Miller's LB Broth, Scharlab) and incubation at 37 °C for 24 h under constant stirring on a rotary shaker. An initial bacterial concentration of 10^6 CFU mL⁻¹ was used in all the experiments. The analysis of the samples throughout the reaction was carried out following a standard serial dilution procedure. Each decimal dilution was spotted 4 times on LB nutrient agar plates and incubated at 37 °C for 24 h before counting. In order to test the reproducibility, all the experiments were performed at least twice being the results expressed as the mean and the experimental errors as the standard deviation.

Chemical oxidation.

Methanol (Sigma-Aldrich, LC-MS) was chosen as model chemical pollutant at initial concentration of 100 mM. All solutions were done in deionized water. The oxidation of methanol was followed through the colorimetric determination of the formaldehyde produced throughout the reaction, quantitative oxidation product when methanol is in excess¹⁷.

¹⁷ Cristina Pablos and others, 'Correlation between photoelectrochemical behaviour and photoelectrocatalytic activity and scaling-up of P25-TiO₂ electrodes', *Electrochimica Acta*, 130 (2014), 261–70.

Removal of CECs and simultaneous disinfection.

The removal of CECs and simultaneous disinfection was performed for both, synthetic water, and real wastewater treatment plant effluents from the secondary treatment of the Estiviel WWTP located in Toledo (Spain). In order to prepare the synthetic water *Escherichia coli* K12 strains with an initial concentration of 10^6 CFU/mL and a mix with 20 ppb of different CECs (**table S1**) were added to an aqueous solution of NaCl 0.9%.

Table S.1. Compounds in the mix of CECs added to the synthetic water.

Compound	Abbreviation	Compound	Abbreviation
4-Acetaminoantipyrine	4-AAA	Estrone	EST
Atenolol	ATN	Gemfibrozil	GFZ
Atrazine	ATZ	Hydrochlorothiazide	HCT
Azoxystrobin	AZX	Ibuprofen	IBP
Bisphenol A	BPA	Imidacloprid	IMD
Buprofezin	BPZ	Iohexol	IHX
Caffeine	CFN	Iopamidol	IPM
Carbamazepine	CBZ	Isoproturon	IPT
Clofibric Acid	CFA	Metamitron	MTM
Cyclophosphamide	CPD	Metoprolol	MTP
Diclofenac	DCF	Metronidazole	MDZ
Diethyltoluamide	DEET	Sulfamethoxazole	SMX
Dimethoate	DMT	Terbutryn	TBT

The analysis of the microorganism throughout the reaction was carried out following a process similar to the one explained above.

The CECs analysis was performed by LC-MS chromatography using a Varian 550-LC column valve module with a C18 column ($3\mu\text{M}$, 2.5×100 mm) after a C18 trap column. The mobile phases were: (A) 0.9% Glacial Acetic Acid in Milli-Q® ultrapure water and (B) 100% acetonitrile (flow

Summary

rate: 250 $\mu\text{L}/\text{min}$). A solid phase extraction using TELOS ENV cartridges, 6 cc, 200 mg and concentrated via elution with pure methanol was carried out previously. A Varian 325-MS triple quadrupole mass spectrometer with Varian MS Workstation 6.9.3 software was used for data collection and processing. Quantification was performed using an internal calibration curve prepared with standards at concentrations ranging from 1 to 50 $\mu\text{g}/\text{L}$. Deuterated or ^{13}C -labelled compounds were used to correct losses during the extraction process.

III. RESULTS AND DISCUSSION.

Optimization of light distribution on the photocatalytic reactor.

Light distribution calculations.

Figure S.5 shows the representation of the incident radiation, calculated with Ansys Fluent, along a longitudinal plane within the reaction area, for each lighting source, for the same total emission. It can be seen that there is a completely different distribution of the light in each case due to the different emitting surface of each lighting source. It can be seen how in the case of the Hg-FL a very homogeneous distribution of the light is achieved, however, in the case of the 8-LED system, there are areas with very high irradiation values corresponding to the areas where the LED are located, while other areas remain practically in darkness. On the other hand, the 40-LED system represents an intermediate case in which the homogeneity of the light distribution has been improved with the increase in the number of LEDs, but it has not been able to reach the level of homogeneity achieved with the Hg-FL.

The values of the uniformity index of the incident radiation for each of the lighting systems were calculated obtaining values of 0.685, 0.382 and 0.559 for Hg-FL, 8-LED and 40-LED respectively. These values confirm the best light distribution obtained when using Hg-FL previously observed in **figure S.5**, which can have important implications in the photonic efficiency of the reactor.

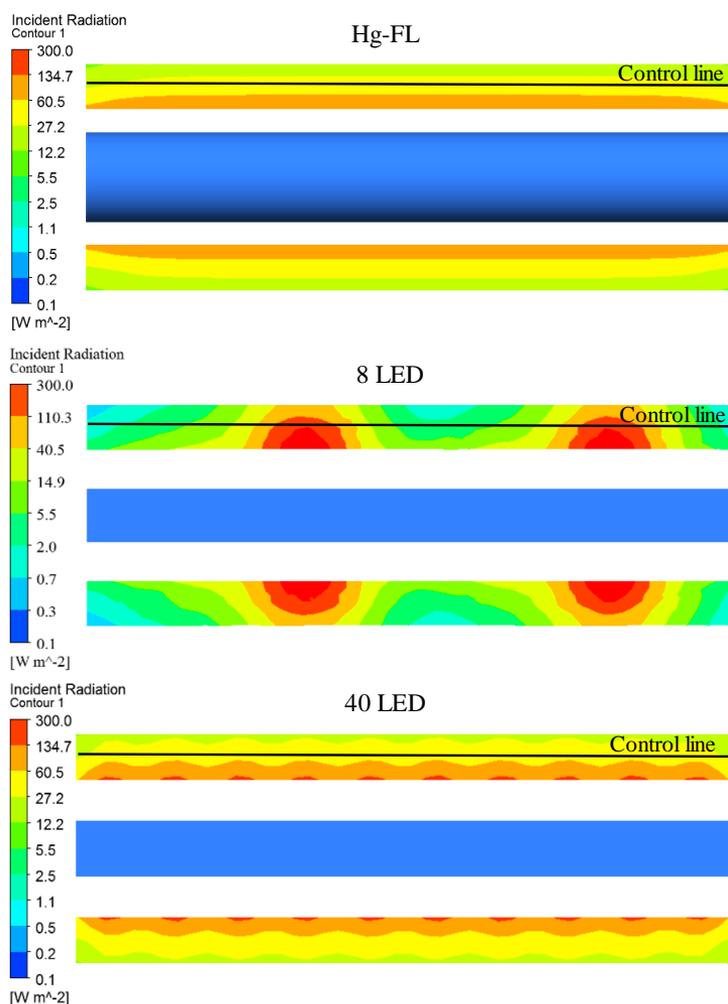


Figure S.5. Representation of the incident radiation along a longitudinal plane within the reaction area for the three lighting systems used.

Summary

Incident radiation and power consumption.

Actinometrical experiments for different emission conditions were carried out. **Figure S.6** shows the incident radiation values obtained in each case. It can be seen how, as expected, an increase in the electric intensity of the LED causes an increase in the amount of light emitted. However, this trend is not linear due to a lower efficiency of the LED systems when the electric intensity is increased. Thus, it is important to note that, for the same electrical energy consumption, the 40-LED system works with an electric intensity five times lower than the 8-LED system since it presents a number of LED five times higher.

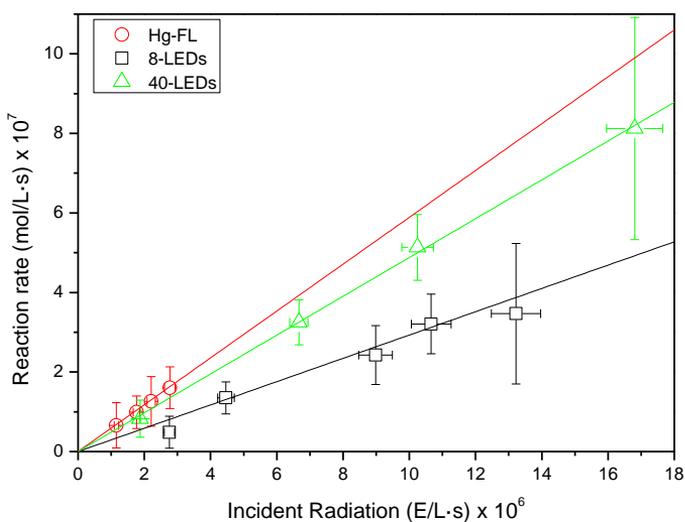


Figure S.6. Incident radiation versus power consumption for the three lighting sources.

If the efficiency of both systems is calculated in terms of photons produced per unit of energy consumed, averages values of 4.32 and 5.88 E kWh are obtained for the systems of 8 and 40 LEDs respectively, This results means

an improvement of 36% when using the 40 LED system. In the case of the Hg-FL, the value obtained when no attenuating filter is used is 1.4 E/kWh being as expected the worst efficient system.

Chemical oxidation

The methanol oxidation reaction rate when using P25 catalyst was calculated for different values of incident radiation with the three lighting systems. In all cases, it can be observed a linear dependence between the reaction rate and the incident radiation (**figure S.7-a**). Also, it can be seen how the values of the reaction rate for the Hg-FL lamp are much higher than for the LED systems when the same values of incident radiation are used. If the photonic efficiency is calculated as the moles of oxidized methanol per mole of incident photons (slopes of the lines in **figure S.7-a**) a value of 5.89 is obtained for the Hg-FL lamp, while in the case of the systems of 8 and 40 LEDs values of 2.9 and 4.9 are obtained respectively.

To explain these results, it is necessary to focus in the light distribution of each lighting system. Some studies observed that, when working with high incident radiation values, there is an increase in the electron-hole recombination phenomenon that produces a decrease in photocatalytic efficiency¹⁸. As was observed in **figure S.5** the light distribution when using Hg-Fl is very homogeneous not existing areas with high incident radiation values. The 8-LED system represents an opposite case because

¹⁸ Yash Boyjoo, Ming Ang, and Vishnu Pareek, 'CFD simulation of a pilot scale slurry photocatalytic reactor and design of multiple-lamp reactors', *Chemical Engineering Science*, 111 (2014), 266–77.

Cintia Casado and others, 'Comprehensive multiphysics modeling of photocatalytic processes by computational fluid dynamics based on intrinsic kinetic parameters determined in a differential photoreactor', *Chemical Engineering Journal*, 310 (2017), 368–80.

Summary

the emission of the same amount of light is carried out in 8 localized zones producing high incident radiation values in the adjacent areas. The 40-LED system is an improvement in this aspect because due to the increase in the LED number a more homogeneous distribution of light is achieved avoiding such a high recombination phenomenon. **Figure S.7-b** confirms the existence of a direct relationship between the uniformity index calculated for each system and its corresponding photonic efficiency, which will determine the overall efficiency of the process.

If the results are analysed in terms of energy consumption, it can be seen how the low energy efficiency of Hg-FL is counteracted by its better photonic efficiency compared to LED systems. The 8 LED system is capable to oxidize 0.166 moles of methanol per kWh consumed while the Hg-FL lamp oxidizes 0.11 moles per kWh. On the other hand, the 40 LED system is the most efficient lighting system oxidizing 0.367 moles of methanol per kWh. The greater energy efficiency of this system is due to both, an improvement in light distribution compared to the 8 LED system and an improvement in the conversion of electricity into light compared to the Hg-FL lamp.

These results show the critical role that the light distribution play in the efficiency of photocatalytic processes. Although the use of LED systems has been widely extended in the last years due to its greater energy efficiency, the results obtained confirm that, if a proper design of the reactor is not carried out, the overall efficiency of the process could not be improve with respect to the traditional use of mercury lamps.

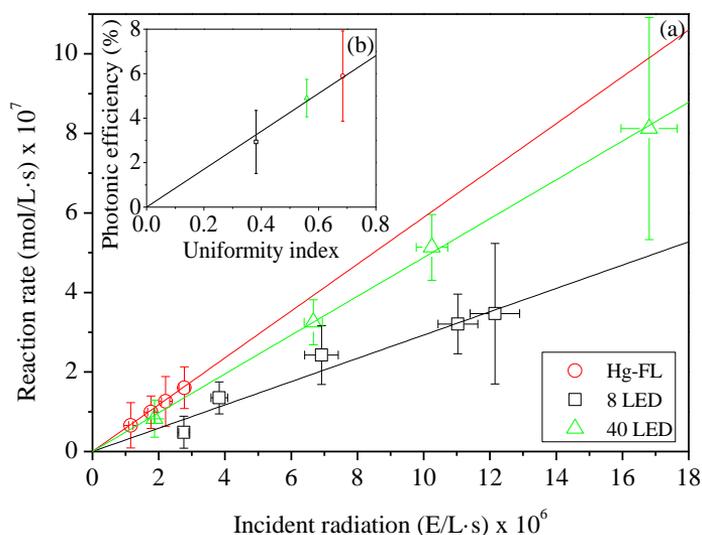


Figure S.7. (a) Methanol oxidation reaction rate for the different illumination sources versus incident radiation and (b) photonic efficiency versus uniformity index of each illumination source.

Bacterial inactivation.

Bacterial inactivation experiments were carried out under similar lighting conditions to those previously used in methanol oxidation. The inactivation profiles were adjusted using the mechanistic model developed by Marugán et al.¹⁹ and the kinetic constants were obtained. **Figure S.8** shows the inactivation rates obtained for each illumination source when different values of incident radiation are used. It can be seen as opposite what was observed for methanol oxidation, there is no clear differences in the inactivation rates with the different lighting systems.

¹⁹ Javier Marugán, Rafael van Grieken, and others, 'Kinetics of the photocatalytic disinfection of Escherichia coli suspensions', *Applied Catalysis B: Environmental*, 82.1 (2008), 27–36.

Summary

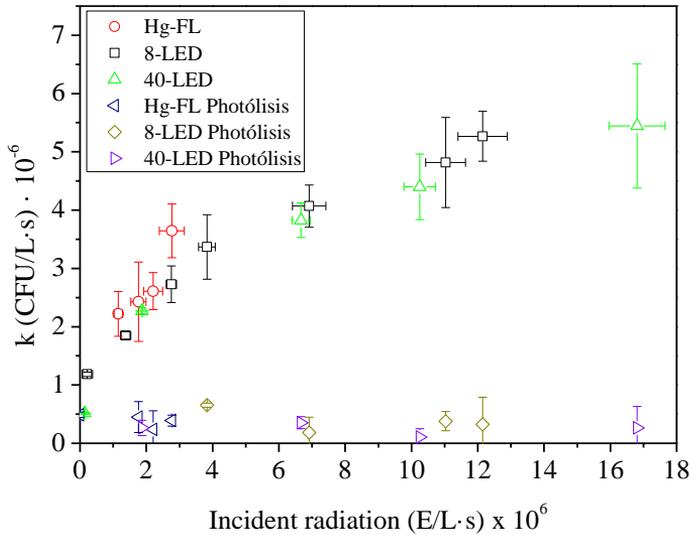


Figure S.8. *E. coli* inactivation rate versus the incident radiation for the different illumination sources.

These results are apparently in contradiction with the previous conclusions derived from the photocatalytic tests of methanol oxidation, where a more homogeneous distribution of the light implies a greater photonic efficiency. A possible explanation of this behaviour can be found in the works of Soomer et al.²⁰ and Pulgarin et al.²¹ where it was concluded that there are greater inactivation efficiencies when high UV intensities are applied due to a higher influence on the repairing enzymes of the cell.

According to this explanation, the results of **figure S.8** can be explained based on two opposite effects related to the light distribution. On the one

²⁰ R. Sommer and others, 'Time dose reciprocity in UV disinfection of water', *Water Science and Technology*, 38.12 (1998), 145–50.

²¹ A.G. Rincón and C. Pulgarin, 'Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration', *Applied Catalysis B: Environmental*, 44.3 (2003), 263–84.

hand, for the pure photocatalytic process, there is an improvement in photonic efficiency when a more homogeneous distribution of light is achieved as was demonstrated in the methanol oxidation. However, on the other hand, this effect is counteracted by a greater inactivation of the bacteria when they are subjected to a high intensity of UV. This second effect, specific for the inactivation of microorganisms and not applicable to the oxidation of chemical products, makes the disinfection processes relatively independent of the distribution of the incident radiation.

In terms of energy consumption, because no clear differences in inactivation were observed when using the different lighting systems, the LED systems, and specifically the 40-LED system, are the most energy efficient systems due to their higher electrical efficiency.

Optimization of wavelength in photocatalytic and photo-Fenton processes.

Chemical oxidation.

In order to study the influence of the wavelength in the methanol oxidation, different 8 LED illumination sources with maximum emission peaks centered in wavelengths between 365 and 405 nm were used. Actinometrical reactions were carried out when using each illumination source obtaining values of electrical efficiency of 3.75, 4.87, 4.95, 5.54, 5.92 and 6.78 E/kWh for LED systems with maximum emission peaks centered in 365, 385, 390, 395, 400 and 405 nm respectively. In order to study the behaviour when using catalysts with different absorption

Summary

spectrum (**figure S.9**) experiments with both P25 and Fe-citrate catalysts were carried out.

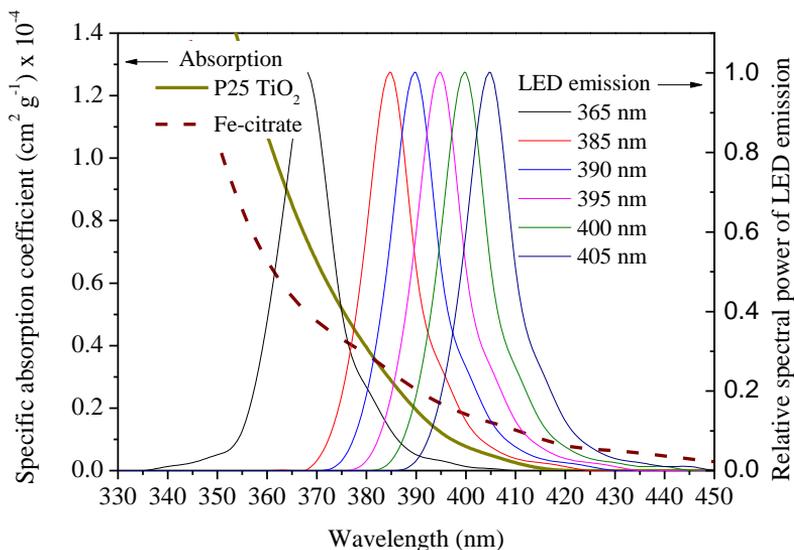


Figure S.9. Emission spectrum of the different LEDs and spectral distribution of the specific absorption coefficients for P25 and Fe-citrate catalysts.

When the P25 catalyst was used for the photocatalytic experiments, it could be observed how the highest reaction rate values were obtained for a wavelength of 365 nm. While, as the wavelength increases, a very pronounced decrease in the reaction rate occurs with negligible methanol oxidation at wavelengths higher than 390 nm. The behaviour of catalyst Fe-citrate is very different. Although, as with P25 catalyst, the maximum reaction rate was obtained for 365 nm, the increase in wavelength does not produce such a drop in the reaction rate, and a considerable methanol oxidation can be observed when the 405 nm LED system is used. This behaviour can easily be explained taking into account the absorption spectra of the two catalysts used. As seen in **figure S.9** for 365 nm, the P25 catalyst has a higher absorbance; however, as the wavelength is increased

this trend is reversed, with Fe-citrate catalyst having the highest absorption coefficient for wavelengths longer than 380 nm.

If the specific absorption coefficients are plotted together with the photonic efficiency as a function of the wavelength (**figure S.10**), it can be seen how in both cases the photonic efficiency obtained for each wavelength matches with the absorption spectrum of the catalyst. This is a very important aspect to take into account since it allows the estimation of the photonic efficiency for different wavelengths depending on the absorption spectrum without being necessary to carry out new experiments.

However, the most important aspect to consider when using artificial lighting sources is the energy consumption of the system. **Figure S.11** shows the energy efficiency as a function of wavelength. In it, it could be seen how in the case of the P25 catalyst due to the large drop in photonic efficiency when increasing the wavelength, the most recommended LEDs are clearly the 365 nm LED despite having a lower electrical efficiency. In the case of Fe-citrate catalyst, however, there is no such clear difference in energy efficiency between LEDs of different wavelengths. The worst photonic efficiency for LEDs with longer wavelengths is partially compensated by their better efficiency in the conversion of electricity to light.

Although experiments with lower wavelengths were not performed, it can be assumed that energy efficiency would not improve since there is a large drop in the electrical efficiency of LEDs emitting below 365 nm. On the other hand, no experiments were performed for higher wavelengths since the improvement in the electrical efficiency of the LEDs would no longer compensate the decrease in photonic efficiency.

Summary

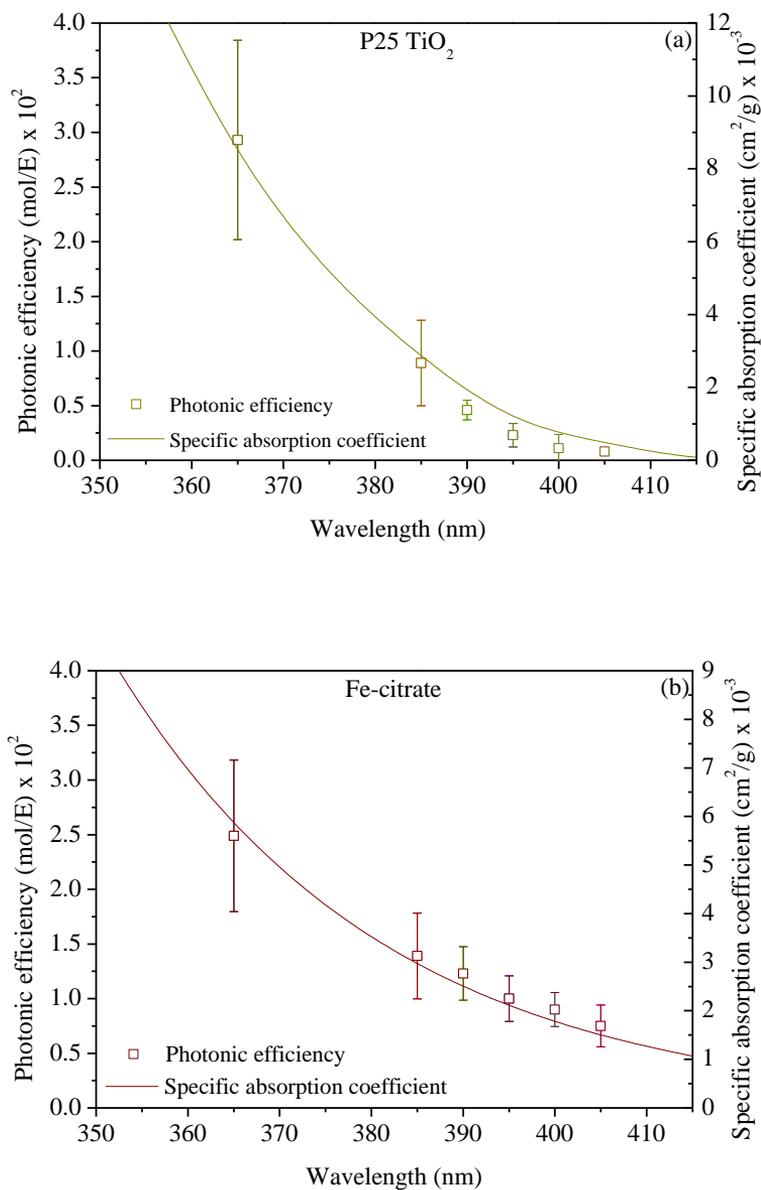


Figure S.10. Photonic efficiency of methanol oxidation and specific absorption coefficients versus wavelength for catalysts (a) P25 and (b) Fe-citrate.

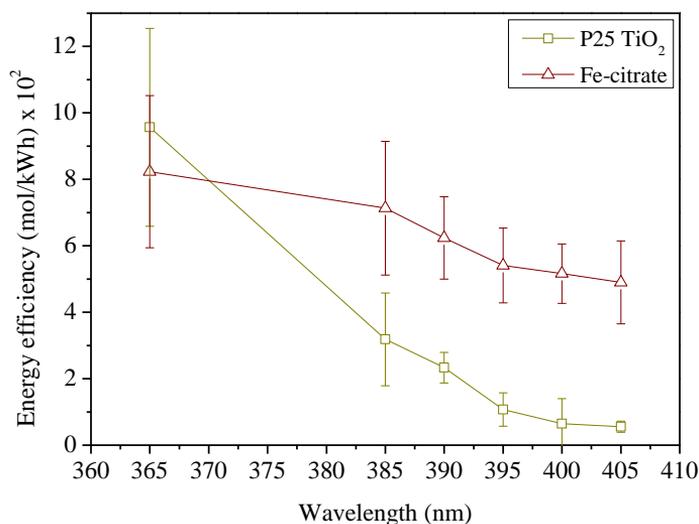


Figure S.11. Energy efficiency of methanol oxidation versus wavelength for P25 and Fe-citrate catalysts.

Influence of wavelength in bacterial inactivation.

To investigate the existence of possible differences between bacterial inactivation and methanol oxidation, bacterial inactivation experiments were carried out for wavelengths of 365, 385 and 405 nm. The kinetic constants were obtained again by adjustment with the mechanistic model developed by Marugán et al.²². It could be observed that, as happened with the methanol oxidation when using P25 catalyst, there is a great difference between the different wavelengths used, existing a very pronounced drop in the inactivation rate when increasing the wavelength. On the contrary, in the case of Fe-citrate catalyst this difference between wavelengths is not so clear.

²² Marugán, van Grieken, and others. Kinetics of the photocatalytic disinfection of Escherichia coli suspensions, Appl. Catal. B Environ. 82 (2008) 27–36.

Summary

Again, to find the explanation for this behaviour, it is necessary to look at the absorption spectra of the catalysts. In **figure S.12**, it can be seen that just as for the oxidation of methanol, the inactivation efficiency of bacteria matches with the absorption spectra of the catalysts.

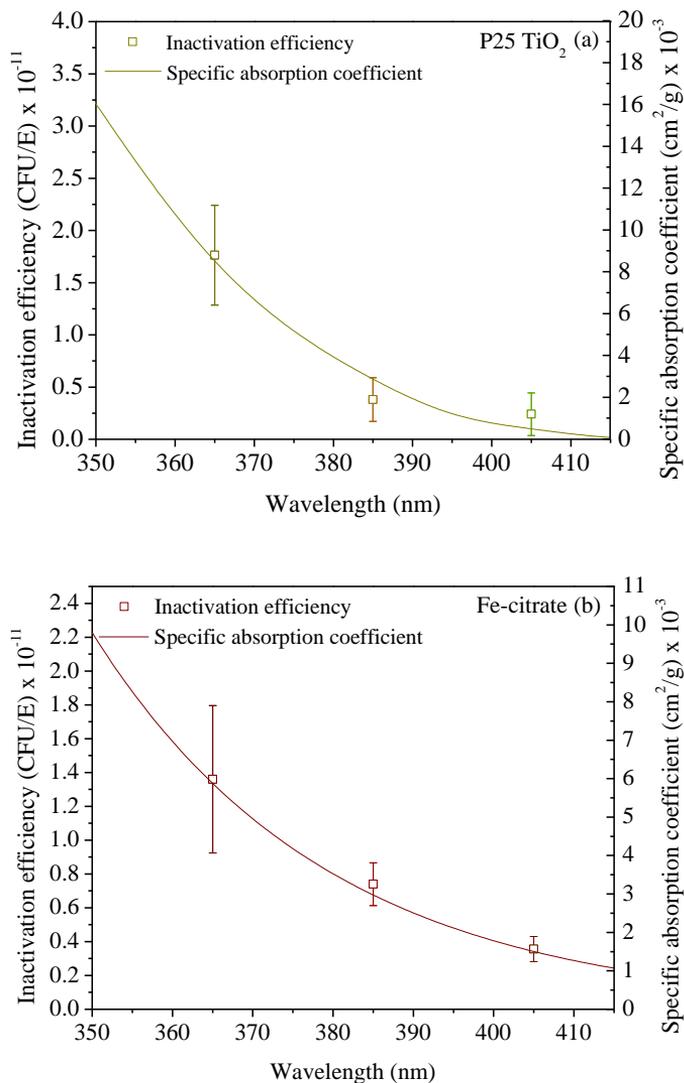


Figure S.12. Efficiency of bacterial inactivation and specific absorption coefficients versus wavelength for catalysts (a) P25 and (b) Fe-citrate.

These results show that the only step dependent on the wavelength in the interval studied in both bacterial inactivation and chemical oxidation is the generation of electron-hole pairs, while the remaining steps depend only on the oxidative capacity of the hydroxyl radicals generated.

In terms of energy efficiency in **figure S.13**, it can be seen how the results are similar with those obtained for methanol oxidation. For the selected catalyst concentrations, the highest energy efficiency is obtained for a wavelength of 365 nm when P25 catalyst is used. However, when LEDs with longer wavelengths are used, the use of Fe-citrate as a catalyst is more cost-effective.

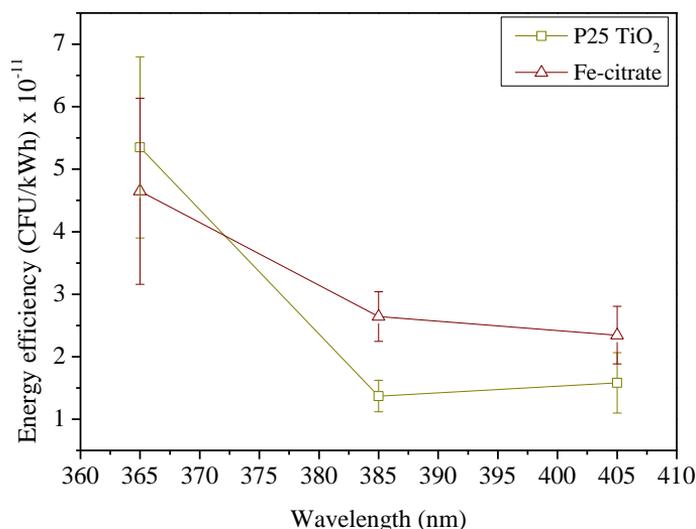


Figure S.13. Energy efficiency of bacterial inactivation versus wavelength for P25 and Fe-citrate catalysts.

Solar irradiation.

As previously mentioned, a particularly interesting option for the application of photocatalytic processes is the use of solar light. In this

Summary

section, a predictive estimation of the activity of the two catalysts studied was carried out if the Sun is used as illumination source. Due to the polychromatic nature of sunlight, it was necessary to carried out a discretization estimating the photonic efficiency that would be obtained for each individual wavelength and subsequently calculating the overall efficiency by integrating the efficiency of the process for each specific wavelength.

The photonic efficiency (mol/E) for each individual wavelength in the 365-405 nm range was calculated by interpolation of the results shown in **figures S.10** for methanol oxidation and **figure S.12** for bacterial inactivation. To define the solar irradiation, the solar spectrum AM 1.5 based on the ASTM G173-03 standard was taken as a reference since it is the spectrum most commonly used in the industry. Taking into account these data, the methanol that would be oxidized and the bacteria that would be inactivated for each wavelength was calculated and are shown in **figure S.14**. If the integral of each reaction rate function is performed, an estimation of the overall reaction rate for the studied range of wavelengths can be obtained for each case. Values of 1.27×10^{-8} and 1.92×10^{-8} mol/L·s were obtained for the methanol oxidation with P25 catalyst and Fe-citrate catalyst respectively. In the case of bacterial inactivation values of 7.38×10^4 and 1×10^5 CFU/L·s were obtained for P25 catalyst and Fe-citrate catalyst respectively. This means that when Fe-citrate catalyst is used under UV-A solar irradiation, the expected activity is 50% and 35% higher for methanol oxidation and bacterial inactivation respectively than when P25 catalyst is used. Both the results of bacterial inactivation and chemical oxidation show improvement with the use of Fe-citrate catalyst with sunlight compared to the traditional use of P25 catalyst, which makes it a

very attractive alternative to improve the efficiency of photocatalytic processes when using sunlight.

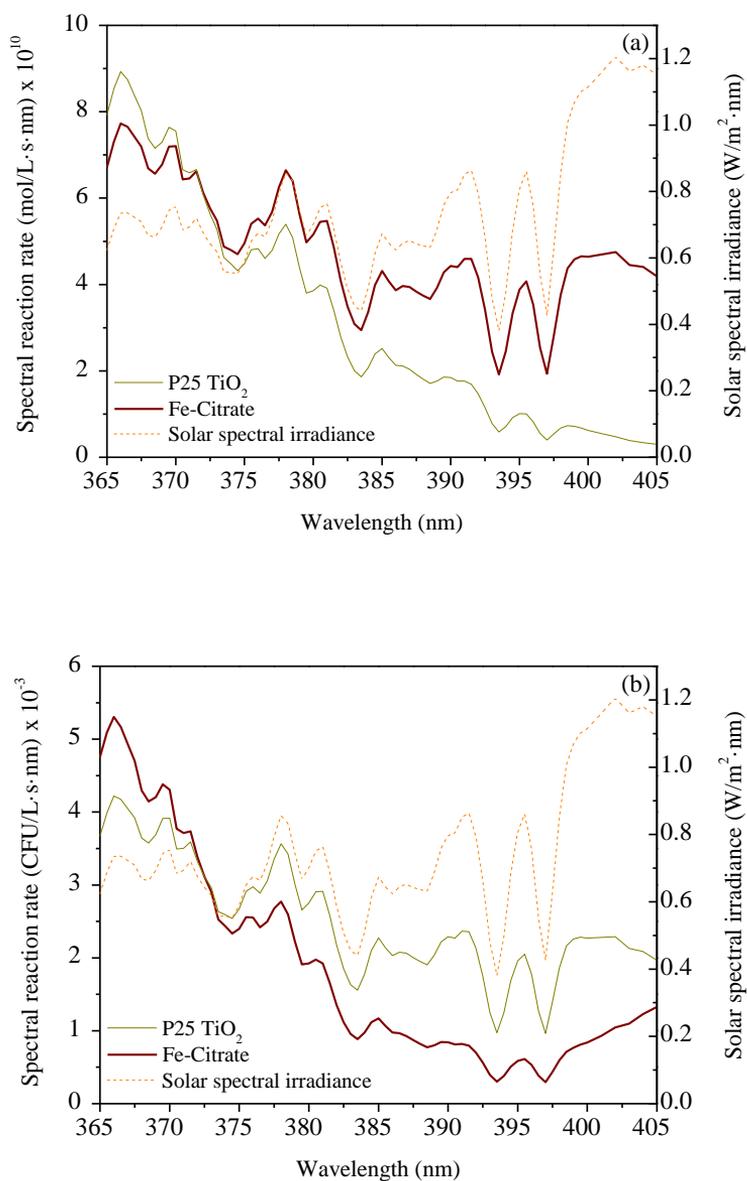


Figure S.14. Spectral reaction rate calculated as a function of the solar spectrum for P25 and Fe-citrate catalysts for (a) methanol oxidation and (b) bacterial inactivation.

Summary

It must be borne in mind that, although this study has been carried out in a small range of wavelengths and the results must be treated with care. It is considered that these correctly represent the general behaviour of the two catalysts since at higher wavelengths than those studied, there is a very low absorption for both catalysts while in wavelengths below 365 nm there is a very low solar radiation.

In order to validate these predictions, experiments of methanol oxidation and bacterial inactivation were carried out in a CPC reactor under sunlight on different days of June 2017 at the facilities of the Rey Juan Carlos University in Móstoles, Spain (40.33 °N, 3.88 °W). The reaction rates in each case were calculated taking into account the solar irradiation accumulated during the experiments. In **figure S.15**, the average reaction rate value can be seen for both P25 and Fe-citrate catalysts. The results show improvements of 38% and 39% for methanol oxidation and bacterial inactivation, respectively, when Fe-Citrate catalyst is used with respect to the use of P25 catalyst. These results confirm the estimated improvement that was previously calculated when Fe-citrate catalyst is used. The differences between the values of the relative improvement of the experimental data and those predicted according to the action spectra may be due to the limitation of not using the complete solar spectrum and the possible experimental errors. These results confirm a significant improvement when using Fe-citrate catalyst over the traditional use of P25 catalyst offering the interesting possibility of using photo-Fenton reactions at neutral pH with Fe-citrate catalyst for the treatment of water when working under solar irradiation.

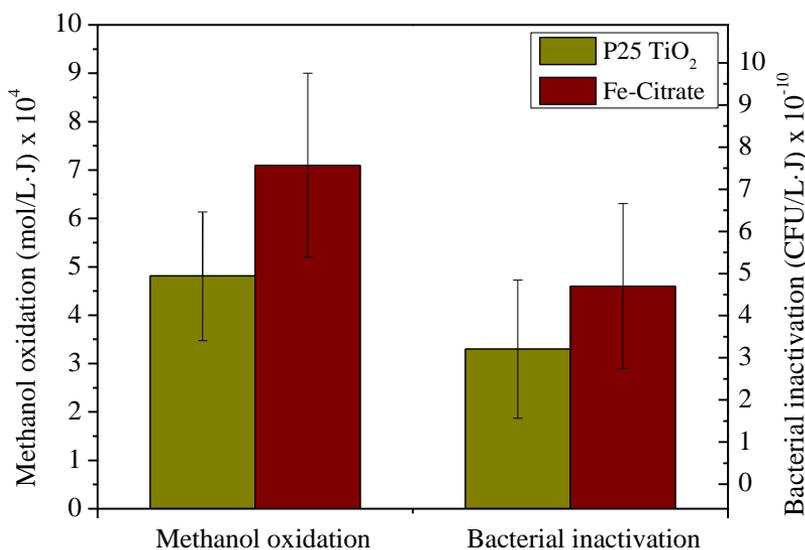


Figure S.15. Reaction rate of methanol oxidation and bacterial inactivation under sunlight in the CPC reactor.

Optimization of catalyst loading and reactor configuration

Three different materials based on TiO₂ (P25, WTT-P and AQ-1) were used to treat both synthetic water and real wastewater. The amount of each catalyst deposited in the foams was optimized by performing methanol oxidation reactions with foams with different catalyst loads. It was observed that for the three catalysts an increase in the catalyst load causes an increase in the photocatalytic oxidation rate of methanol until reaching a maximum value. An increase in the catalyst load above 1 g/foam does not lead to an increase in the kinetic constant in any of the catalysts so it was chosen as the optimum load to be used in the subsequent photocatalytic experiments. In order to verify the stability of the foams, 10 consecutive methanol reactions were carried out with the different foams confirming the results that there was no loss of activity for any of the three catalysts.

Summary

On the other hand, the optimization of the catalyst concentration in suspensions was also carried out using methanol oxidation as a test reaction. For the catalysts AQ-1 and WTT-P an optimum concentration of 1 g/L was obtained while for the P25 catalyst an optimum concentration of 0.1 g/L was obtained due to its better optical properties. In all cases, the concentration chosen for the subsequent experiments was 1 g/L. In the case of P25 catalyst, although the optimum concentration was reached for 0.1 g/L, a working concentration of 1 g/L was also chosen for comparative purposes, further ensuring that this concentration value also guarantees maximum removal efficiency. For all subsequent experiments with both foams and suspensions, an electricity current of 100 mA was set in the lighting source.

It is important to note that when comparing the methanol oxidation reaction rates obtained for both foams and suspensions, its observed how the maximum values obtained are similar regardless of whether the catalyst is supported or not. The high concentration of methanol and the structure of the foams seem to prevent the reaction rate from being limited by the transfer of matter.

Treatment of synthetic water.

The treatment of a synthetic water was carried out with both the foams and the suspensions. The results obtained for the elimination of the CECs were adjusted to a first-order kinetics as previously described by other researchers²³ and the efficiencies of elimination of each compound are

²³ N. Miranda-García and others, 'Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant', *Catalysis Today*, 151.1–2 (2010), 107–13.

shown in **figure S.16**. It can be seen how some of the compounds are lightly removed by photolysis. However, to achieve higher elimination rates, it is necessary to incorporate the use of catalysts into the process. In the case of suspended catalysts, it can be observed how the treatment is very effective for a large number of compounds and most of the compounds can be eliminated at least 95% in 1 hour of treatment. However, some of them (ACFK, ATZ, CPD, DEET, IHX, IMD, IPM, MDZ) are more recalcitrant to the treatment and required at least 4 hours to achieve a 95% elimination. On the other hand, when the foams are used, it can be observed that for any of the compounds it is possible to achieve eliminations above 95% before 1.5 hours being necessary reaction times of more than 4 hours for most of them.

Additionally, it is possible to observe how the elimination efficiencies are similar for the three catalysts used in both foams and suspensions. However, it is observed that contrary to what happened in the case of methanol oxidation there are significant differences between the use of suspended catalysts and foams. In this case, the low concentration of CECs gives rise to diffusive problems that limit the effectiveness of the supported catalyst.

Summary

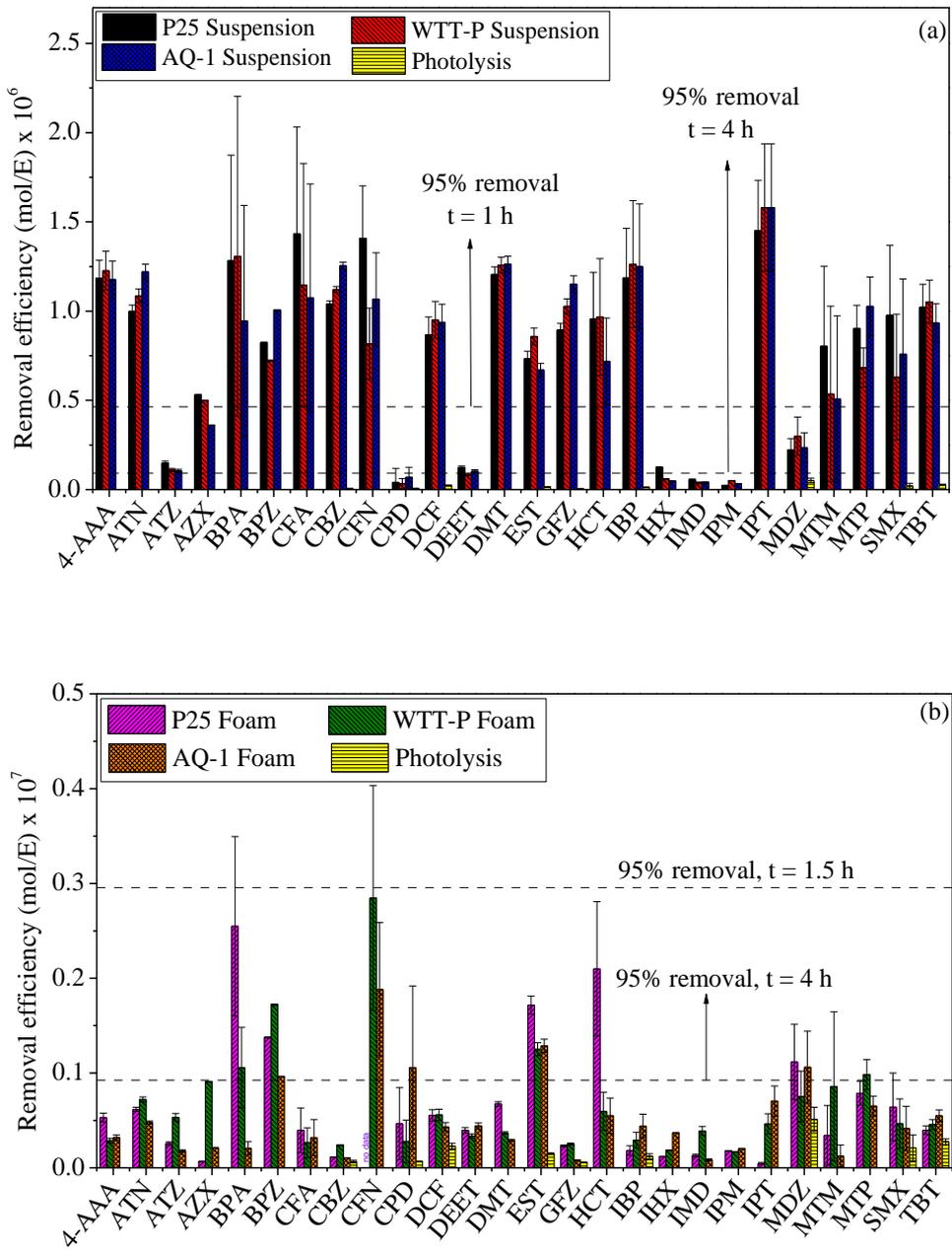


Figure S.16. Efficiencies of elimination of CECs in the treatment of synthetic water when catalysts are used in (a) suspensions and (b) supported in foams.

Regarding the bacterial inactivation, in **figure S.17** the profiles of viable *E. coli* obtained throughout the different reactions can be seen. It can be observed how there is a reduction in the concentration of viable bacteria colonies throughout the reaction, which indicates that it is possible to carry out simultaneously the elimination of CECs and bacterial inactivation due to the non-selectivity of the hydroxyl radicals. On the other hand, it can be seen that as in the treatment of CECs, the inactivation obtained when using the foams are lower than when the suspended catalyst is used due to diffusive problems.

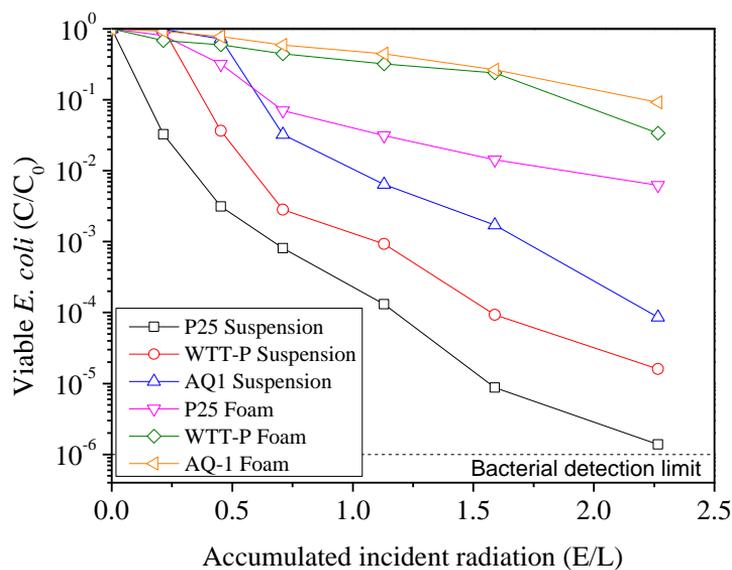


Figure S.17. Concentration of viable *E. coli* during the disinfection process of synthetic water with the different catalytic systems.

Treatment of EDAR effluents.

Photocatalytic experiments with WWTP effluents were carried out under the same conditions as those used in the experiments with synthetic water.

Summary

The initial concentration of CEC detected in the effluents of the WWTP are shown in **table S2**.

Table S.2. Initial concentration of CECs in WWTP effluents.

Compound	Concentration (ppb)
4-AAA	0.277 ± 0.027
ATN	0.164 ± 0.05
CBZ	0.584 ± 0.053
DCF	0.623 ± 0.057
GFZ	0.094 ± 0.037
HCT	0.56 ± 0.09
MTP	0.037 ± 0.009
TBT	0.217 ± 0.027

In **figure S.18**, it can be seen how again the elimination efficiencies of the three catalysts used are similar. In addition, it can be seen that as in the case of methanol oxidation and contrary to what happened in the synthetic water treatment, there are no significant differences between the use of the supported and suspended catalyst.

To explain this behaviour, it is necessary to focus on the limiting stage in each case. In methanol oxidation reactions, the high concentration of methanol avoids the existence of diffusive problems, being the limiting stage in this case the oxidation reaction of methanol that is limited by the availability of hydroxyl radicals. In the case of the treatment of synthetic water, however, the concentration of pollutants is very low, being the ratio of hydroxyl radicals/pollutants very high. In this case, the limiting stage is the diffusion of the pollutants. Taking this into account, the effectiveness

of the supported catalyst in the foams is clearly impaired with respect to the use of suspensions, obtaining lower elimination efficiencies.

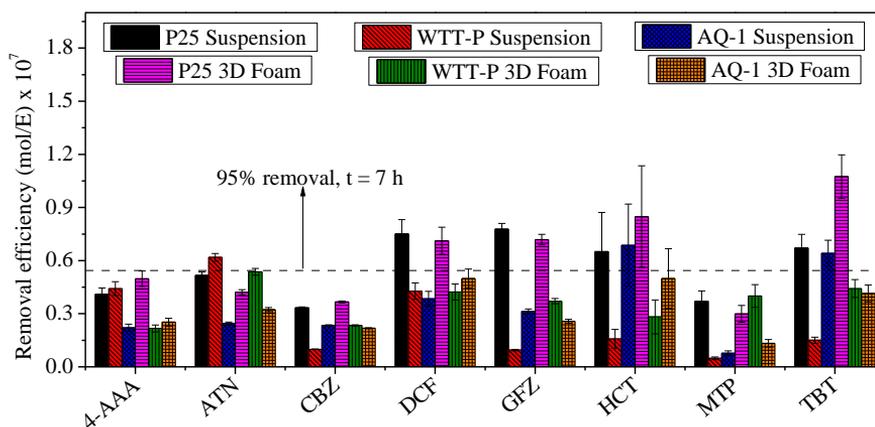


Figure S.18. Efficiencies of elimination of CECs when the different catalysts are used both in suspension and foams in the treatment of EDAR effluents.

In the treatment of EDAR effluents, due to the non-selectivity of the hydroxyl radicals, an important part of them are consumed in the oxidation of other organic compounds without interest present in the effluents. Therefore, despite the low concentration of CECs in water, the limiting step is not the diffusion but the availability of hydroxyl radicals to attack the molecules of interest. Therefore, no differences are observed in terms of photocatalytic activity between the use of the catalyst in suspension or supported in the foams.

Since, as previously explained in the treatment of EDAR effluents, there are limitations in the production of hydroxyl radicals, it can be explained that the efficiencies of elimination of CECs obtained are lower than those obtained for synthetic water, requiring at least 7 hours to reach 95% eliminations in most of the CECs. The elimination efficiency of these

Summary

compounds could be increased if the production of hydroxyl radicals is increased.

In the same way, in **figure S.19**, it can be observed how in the disinfection process there are no significant differences between the use of foams and suspended catalysts.

Taking into account all the above, it can be concluded that in the treatment of EDAR effluents both, the elimination of CECs and disinfection, are limited exclusively by the availability of hydroxyl radicals being the use of photocatalytic foams a good option for its treatment that avoids the necessity of a separation stage and makes the reuse possible.

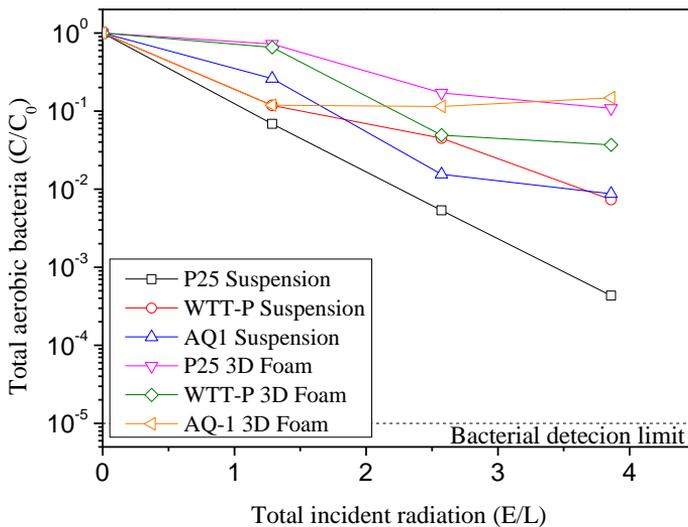


Figure S.19. Concentration of total aerobic bacteria throughout the treatment of EDAR effluents.

IV. CONCLUSIONS.

As could be verified throughout this work, LED-based lighting devices are more efficient in the conversion of electricity into light than traditional mercury lamps; however, their use can lead to non-homogeneous light distribution inside the reactor that can affect the photocatalytic efficiency. The photocatalytic methanol oxidation experiments allowed concluding that an improvement in the distribution of light produces a significant increase in the global photonic efficiency of the reactor. On the contrary, in bacterial inactivation, this higher photonic efficiency is counteracted by a greater bacterial inactivation when subjected to locally high UV intensities.

Both in the oxidation of chemical pollutants and in bacterial inactivation, it was concluded that the best option in terms of energy consumption is the use of lighting systems with a greater number of LEDs due to the improvement in electrical efficiency and in the homogeneity of the light distribution.

On the other hand, in the study of the influence of wavelength in the photocatalytic efficiency, it was possible to conclude the existence of a direct relationship both for chemical oxidation and for bacterial inactivation between photonic efficiency and the absorption spectrum of the catalyst used. The maximum energy efficiency when the P25 catalyst is used is reached for a wavelength of 365 nm resulting in an increase of it in completely inefficient processes. In the case of Fe-citrate catalyst, a very different behaviour has been observed since the photonic efficiency does not decrease so sharply with the increase in wavelength. This fact, together with the improvement of electrical efficiency for longer wavelengths, makes economically feasible to use wavelengths close to visible for both bacterial inactivation and chemical oxidation. In addition, the predictions

Summary

made for solar irradiation conditions based on the action spectra of the catalysts were successfully validated experimentally, demonstrating that the use of Fe-citrate catalyst represents significant improvements when working with solar light as a source of illumination.

Regarding the study of the use of supported catalysts, it was concluded that in spite of the fact that in the treatment of synthetic water the use of the supported catalyst in foams showed lower kinetic constants, this does not happen in the treatment of EDAR effluents. This fact shows that the use of this type of supports is as effective as the processes with the catalyst in suspension, offering the advantage of avoiding a subsequent separation stage and enables its reuse.

It was also demonstrated how it is possible to simultaneously carry out the elimination of CECs and bacterial inactivation, making possible its use as an additional tertiary treatment for wastewater treatment plants thus avoiding their discharge into the environment. It is also important to bear in mind that the catalysts AQ-1 and WTT-P achieved maximum elimination efficiencies similar to those achieved by the P25 catalyst, so they can be considered an effective alternative to the traditional use of commercial P25 catalyst.

1. Resumen

Resumen

En la actualidad la contaminación ambiental constituye uno de los principales problemas de la sociedad, debido principalmente al crecimiento de la población y la explotación de numerosas actividades agrícolas e industriales. Uno de los sistemas más susceptibles de sufrir contaminación es el medio acuático, lo que ha conducido a implementar una legislación ambiental cada vez más severa que regula la calidad de los principales efluentes vertidos al medio natural y garantiza un uso sostenible del agua. Para lograrlo, una opción que ofrece grandes beneficios es la reutilización de las aguas depuradas para aquellos usos que exijan calidades inferiores a las del agua potable, pudiendo considerarse las aguas regeneradas como un recurso adicional.

En los últimos años ha aumentado la preocupación por la presencia en las aguas de los denominados contaminantes emergentes, que engloban: fármacos, pesticidas, retardantes de llama, drogas de abuso, compuestos bromados, etc. La presencia en las aguas de estos contaminantes era desconocida hasta hace poco y sus efectos para la salud humana y el medioambiente son aún inciertos. El principal problema de este tipo de contaminantes es que los tratamientos existentes en las depuradoras de agua no son capaces de eliminarlos, por lo que son vertidos al medio natural.

Los procesos fotocatalíticos han demostrado ser efectivos en la eliminación de un gran número de compuestos químicos entre los que se encuentran los contaminantes emergentes, pudiéndose incorporar como un tratamiento terciario que, gracias a su gran efectividad, permitiría alcanzar calidades suficientes para la reutilización del agua. Estos procesos están basados en la generación de radicales hidroxilo con alto poder oxidante mediante la utilización de un fotocatalizador semiconductor (generalmente TiO_2) y luz en el espectro ultravioleta. Sin embargo, la fotocatalisis es un proceso

costoso que todavía no ha podido ser implantado de una forma económicamente viable a nivel industrial.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es la optimización de procesos fotocatalíticos, tanto desde el punto de vista de la fuente de iluminación como del tipo de catalizador y del tipo de reactor utilizado.

Para ello, en primer lugar, debido a que uno de los principales problemas de los procesos fotocatalíticos es el bajo aprovechamiento de la luz utilizada, se llevó a cabo un estudio comparativo entre el uso de diferentes sistemas de iluminación y se estudió como afecta la distribución de la luz a la eficiencia fotónica global del sistema. Se llevaron a cabo experimentos fotocatalíticos en un reactor tubular utilizando como fuentes de iluminación una lámpara fluorescente de mercurio tradicional con una distribución de la luz muy homogénea y dos sistemas de iluminación de 8 y 40 LED con distribuciones de luz menos homogéneas. Debido a las posibles diferencias de comportamiento en la oxidación química y en la inactivación bacteriana, se realizaron experimentos tanto de fotooxidación de metanol como de inactivación de la bacteria *E. coli*. Además, con el objetivo de cuantificar la homogeneidad de la luz con cada sistema, se realizó el modelado de la distribución de la radiación incidente en el interior del reactor utilizando el software Ansys Fluent. Los resultados mostraron cómo en el caso de la oxidación de metanol existe una relación directa entre la homogeneidad de la luz alcanzada en el reactor y la velocidad de oxidación, obteniéndose las mayores eficiencias fotónicas para la lámpara fluorescente de mercurio. En términos de consumo energético se corroboró que los sistemas de iluminación LED tienen una mayor eficiencia en la conversión de energía eléctrica en luz, pero, sin embargo, debido a la peor eficiencia fotónica causada por una distribución menos homogénea de la luz, se pudo observar

Resumen

cómo los moles de metanol convertidos para una misma cantidad de energía consumida eran similares cuando se utilizó la lámpara fluorescente de mercurio y el sistema de 8 LED. El mejor sistema de iluminación en este aspecto es el sistema de 40 LED, debido a su mejora en la homogeneidad de la luz respecto al sistema de 8 LED y su mejora en la eficiencia eléctrica respecto a la lámpara fluorescente de mercurio. Estos resultados muestran que, pese a que los sistemas de iluminación LED ofrecen numerosas ventajas respecto a los sistemas de iluminación tradicionales, también introducen algunos cambios en cuanto a la distribución de la luz, que han de ser tenidos en cuenta en el diseño del reactor para evitar un uso ineficiente.

En el caso de la inactivación bacteriana, los resultados no mostraron diferencias significativas entre el uso de los diferentes sistemas de iluminación. Dicho comportamiento, que a priori contradice lo observado para la oxidación química, se puede explicar en base a dos efectos opuestos relacionados con la distribución de la luz. Por un lado, se produce una mejora en la eficiencia fotónica cuando se utiliza una distribución de la luz más homogénea, como se demostró en la oxidación de metanol. Sin embargo, por otro lado, este efecto es contrarrestado por una mayor inactivación bacteriana cuando son sometidas a altas intensidades de radiación UV, como ocurre en los sistemas no homogéneos. Este comportamiento provoca que la eficiencia de la inactivación bacteriana no se encuentre tan influenciada por la distribución de la luz, siendo el único parámetro a tener en cuenta en este caso el consumo energético. En este aspecto, el sistema de 40 LED vuelve a ser el sistema más eficiente, debido a la mayor efectividad energética que proporcionan los sistemas LED respecto a los sistemas tradicionales y a la mejora energética de este sistema

respecto al sistema de 8 LED, ya que al tener mayor número de LED necesita trabajar a intensidades de corriente menores para proporcionar la misma cantidad de luz, lo que aumenta la eficiencia de los dispositivos LED.

Otro parámetro a tener en cuenta, en cuanto a los sistemas de iluminación se refiere, es la longitud de onda utilizada. El desarrollo de los sistemas LED en el espectro UV ha derivado en la disponibilidad de fuentes de luz monocromáticas de diferentes longitudes de onda. Estos dispositivos LED son más eficientes desde el punto de vista energético cuanto mayor es la longitud de onda, lo que hace interesante la posibilidad de estudiar catalizadores capaces de absorber luz en longitudes de onda más cercanas al espectro visible. En este aspecto, se llevaron a cabo reacciones, tanto de oxidación química de metanol como de inactivación de *E. coli*, utilizando diferentes sistemas de iluminación LED con longitudes de onda comprendidas entre los 365 y los 405 nm. El tratamiento se llevó a cabo tanto mediante un proceso fotocatalítico, utilizando el catalizador P25, como mediante un proceso foto-Fenton a pH neutro, utilizando el complejo Fe-Citrato. Los resultados mostraron cómo, en ambos casos, las eficiencias fotónicas obtenidas para cada longitud de onda, tanto en la oxidación química como en la inactivación bacteriana, concordaban a la perfección con el espectro de absorción de cada uno de los catalizadores utilizados. Este hecho permite que se puedan calcular las eficiencias fotónicas que se obtendrían para otras longitudes de onda sin necesidad de realizar experimentos adicionales. En ambos casos las mayores eficiencias fotónicas se obtuvieron para el sistema de iluminación de 365 nm. Sin embargo, mientras que en el caso del catalizador P25 un aumento de la longitud de onda supone una gran disminución de la eficiencia fotónica, no

Resumen

ocurre lo mismo en el caso del catalizador Fe-citrato, dónde el aumento de la longitud de onda produce una disminución menor en la eficiencia fotónica, apreciándose todavía actividad catalítica cuando se utiliza luz de 405 nm. Este hecho, unido a la mejora de la eficiencia energética de los LED de mayor longitud de onda, hace posible que se puedan utilizar los LED de longitudes de onda cercanas al visible de una forma económicamente viable.

Otra opción particularmente interesante en los sistemas fotocatalíticos es la utilización de la luz solar como fuente de iluminación. Sin embargo, el principal problema que se plantea, es la baja proporción de luz en el espectro UV que contiene el espectro solar, por lo que de nuevo se hace especialmente interesante la posibilidad de utilizar catalizadores que absorban luz de mayores longitudes de onda. Teniendo en cuenta el espectro de acción obtenido respecto a la longitud de onda, para los catalizadores P25 y Fe-citrato, y el espectro de irradiación solar, se llevaron a cabo predicciones de la velocidad de reacción, tanto para la oxidación de metanol como para la inactivación bacteriana, que se obtendría si se utilizase luz solar como fuente de iluminación. Dichas predicciones indicaron mejoras con el uso del catalizador Fe-citrato respecto al catalizador P25 de entre un 35% y un 50%. Con el objetivo de validar estas predicciones se llevaron a cabo experimentos utilizando ambos catalizadores bajo irradiación solar en un reactor CPC. Los resultados mostraron mejoras en torno al 35%, tanto para la oxidación de metanol como para la inactivación bacteriana, validando las predicciones realizadas previamente y poniendo de manifiesto la mejor eficiencia del catalizador de hierro cuando se utiliza la luz solar.

Otro de los principales problemas de los procesos fotocatalíticos es que habitualmente se llevan a cabo utilizando el catalizador en suspensión, lo que implica la necesidad de una etapa de separación posterior que encarece todo el proceso. La principal solución que se plantea es llevar a cabo la inmovilización del catalizador, aunque, sin embargo, esta medida implica pérdida de actividad fotocatalítica debido a la reducción de la superficie. Entre los soportes utilizados, unos de los que han mostrado mejores cualidades han sido espumas macroporosas gracias a su gran superficie específica. En este trabajo de investigación se llevó a cabo una comparación entre el uso de suspensiones y espumas fotocatalíticas utilizando tres catalizadores de TiO_2 diferentes (P25, WTT-P y AQ-1). Para ello, en primer lugar, se realizó una optimización, tanto de las concentraciones a utilizar en las suspensiones como de la cantidad de catalizador a depositar en las espumas, utilizando la oxidación de metanol como reacción modelo. En el caso de las suspensiones los resultados mostraron como los tres catalizadores empleados eran capaces de alcanzar unas velocidades de oxidación máximas similares, pero, sin embargo, en el caso del catalizador P25, debido a sus mayores coeficientes de absorción, fue necesario utilizar una concentración 10 veces menor que para los otros dos catalizadores. En el caso de las espumas se pudo observar que para los tres catalizadores se alcanzaba un máximo de velocidad de reacción para una cantidad de catalizador depositada cercana a 1 g/espuma. Por encima de este valor se pudo observar como un incremento en la cantidad de catalizador depositada no supone un incremento de la velocidad de reacción. Una vez realizada la optimización, con el objetivo de comprobar si era posible realizar de forma simultánea la oxidación de contaminantes emergentes y la inactivación bacteriana, se llevó a cabo el tratamiento de un agua sintética a la que se le añadió una mezcla de diferentes contaminantes emergentes y la bacteria *E.*

Resumen

coli. Los resultados mostraron cómo, debido a la no selectividad de los radicales hidroxilo, es posible llevar a cabo ambos procesos de forma simultánea. Sin embargo, se observó que las velocidades de reacción alcanzadas cuando se utilizan las espumas eran de un orden de magnitud menores que las alcanzadas cuando se utilizan las suspensiones. Dicho comportamiento no se había observado durante la oxidación de metanol y parece indicar la existencia de problemas difusivos cuando se utilizan las espumas debido a la baja concentración de los contaminantes.

Con el objetivo de tener una idea más realista del proceso, dichos experimentos también se llevaron a cabo para tratar un agua real procedente del tratamiento secundario de una EDAR. De nuevo, en este caso, se observó que es posible llevar a cabo de forma simultánea la oxidación de contaminantes emergentes y la inactivación bacteriana, pero al contrario de lo visto en el tratamiento del agua sintética, no se observaron diferencias significativas en la velocidad de reacción cuando se utilizaron las espumas y las suspensiones. En este caso, debido a la gran cantidad de contaminantes presentes en un agua real, una gran parte de los radicales hidroxilo se consumen en la oxidación de otros compuestos orgánicos presentes en el agua, de forma que, la etapa limitante es la producción de radicales hidroxilo y no la difusión. Teniendo en cuenta estos resultados se pudo concluir que la utilización de las espumas fotocatalíticas es una buena alternativa al uso del catalizador en suspensión, ya que permiten alcanzar velocidades de oxidación similares en el tratamiento de aguas reales y evita la necesidad de una etapa de separación posterior al tratamiento.

2. Introducción

2.1. Problemática actual del agua.

En la actualidad la protección del medio ambiente destaca como uno de los principales problemas con mayor repercusión social, política, tecnológica y económica. El crecimiento de la población y la expansión de numerosas actividades agrícolas e industriales han conducido a la necesidad de implementar una estricta legislación ambiental que regule la calidad de los principales efluentes generados para su vertido, bien en colectores municipales o directamente al medio natural. El agua es un recurso cada vez más escaso, y los insuficientes recursos hídricos naturales en zonas áridas y semiáridas constituyen un grave problema para la población asentada en ellas. En los países europeos, el 54% del consumo total de agua se destina a uso industrial, según el informe de la UNESCO “Agua para todos, Agua para la vida” [1]. Parte de las aguas se vierten tras ser utilizadas conteniendo desechos resultantes del proceso de producción. Por ello las aguas residuales industriales presentan características particulares dependiendo de su origen, lo que determina su tratamiento antes de ser vertidas al medio natural. La contaminación de las aguas superficiales con agentes químicos representa una amenaza para el medio acuático, ya que, en algunos casos, este tipo de contaminación conlleva efectos tales como toxicidad aguda y crónica para los organismos acuáticos, acumulación en el ecosistema y pérdidas de hábitats y de biodiversidad, así como daños para la salud humana. Este hecho ha conducido al desarrollo de una legislación en materia de calidad de aguas cada vez más restrictiva, con el objetivo final de conseguir un buen estado ecológico y un uso sostenible de las aguas europeas. España, como país miembro de la Unión Europea, tiene la obligación de cumplir con la política que promulga la Comisión Europea en materia de calidad de aguas. En este contexto, una de las Directivas más

recientes desarrollada por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea, es la Directiva 2008/105/CE [2], relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. En virtud de la misma deben adoptarse medidas específicas a nivel comunitario contra la contaminación de las aguas causada por determinados contaminantes o grupos de éstos que representen un riesgo significativo para el medio acuático, incluidos los riesgos de esta índole para las aguas utilizadas en la captación de aguas potables. Dicha directiva ha sido traspuesta en España mediante el Real Decreto 60/2011 [3], donde se incorporan los requisitos técnicos sobre análisis químicos establecidos en la Directiva 2009/90/CE, quedando incorporados al ordenamiento interno español.

Además, en España, está vigente el Real Decreto Legislativo 1/2001 [4], por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, que sustituye a la Ley de Aguas de 1985 (Ley 29/1985) [5], en el que se describe el procedimiento a seguir para realizar vertidos.

2.1.1. Contaminación biológica.

Una de las principales causas de contaminación de las aguas es la llamada contaminación biológica. Esta contaminación puede estar causada por bacterias, virus, protozoos, etc. y suele estar asociada a la existencia de contaminación fecal en las aguas tanto de origen humano como animal [6,7].

Uno de los principales problemas son las variaciones acusadas y bruscas de la calidad microbiológica del agua. Pueden producirse aumentos repentinos de las concentraciones de microorganismos patógenos, aumentándose considerablemente el riesgo de enfermedades o de desencadenamiento de brotes de enfermedades transmitidas por el agua. Según la Organización

Introducción

Mundial de la Salud (OMS) entre 1,8 y 3,4 millones de muertes anuales en todo el mundo son producidas por las diarreas producidas por la ingestión de aguas contaminadas. Por todo ello es particularmente importante garantizar sistemáticamente la inocuidad del agua y proteger la salud pública [8].

Para tener un indicador de la calidad de las aguas se utilizan diferentes microorganismos [9,10], con el objetivo de evitar los problemas que podría suponer analizar todos los patógenos presentes en las aguas y permitiendo la obtención de resultados microbiológicos en tiempos relativamente cortos [11]. Los criterios exigibles a dichos microorganismos son:

- i) Que no sean patógenos por sí mismos.
- ii) Que estén habitualmente asociados al tracto intestinal de humanos y animales.
- iii) Que sean fácilmente detectables por métodos sencillos y rápidos.
- iv) Que no estén presentes en aguas naturales.
- v) Que su persistencia en el agua y su grado de eliminación en los tratamientos de desinfección sea similar a la de los microorganismos patógenos de transmisión hídrica.

Los microorganismos coliformes son ampliamente utilizados como indicadores de la posible existencia de contaminación fecal en las aguas, debido a que son contaminantes comunes del tracto gastrointestinal tanto del hombre como de los animales de sangre caliente, están presentes en el tracto gastrointestinal en grandes cantidades, permanecen por más tiempo en el agua que las bacterias patógenas y se comportan de igual manera que los patógenos en los sistemas de desinfección [12].

Dentro de los coliformes la bacteria *Escherichia coli* es el microorganismo más empleado como indicador debido a su facilidad de crecimiento y detección en el laboratorio [13], así como por su origen intrínsecamente fecal y por estar recogido en todas las normativas de agua [11]. Para estudios de laboratorio, la estirpe *E. coli K-12* se ha utilizado ampliamente, convirtiéndose en un estándar microbiológico en investigación debido a que se trata de una estirpe debilitada deliberadamente que sobrevive con dificultad en humanos y en el ambiente y que no tiene efectos adversos en otros microorganismos y plantas.

2.1.2. Contaminantes emergentes.

Otra de las posibles causas de contaminación de las aguas es la causada por los denominados contaminantes emergentes (CEs). Los contaminantes emergentes se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero si la preocupación por las posibles consecuencias de la misma [14]. El estudio de los CEs se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los organismos principales de protección de la salud pública y medio ambiental, como de la Comisión Europea, la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) o la Organización Mundial de la Salud (OMS). Sin embargo, se sabe poco de su presencia e impacto en el medio ambiente, lo que impide que hasta el momento hayan sido regulados.

Estos contaminantes se detectan a nivel de trazas (ng L^{-1}) en aguas residuales y aguas superficiales, lo que confirma que su eliminación en los procesos de tratamiento de aguas convencionales no es total. Entre los CEs que demandan una mayor y urgente atención cabe destacar:

- **Retardantes de llama bromados:** Los retardantes de llama son compuestos que tienen un efecto inhibitor en la combustión de materiales orgánicos. Hay más de 175 tipos diferentes de retardantes de llama, siendo los retardantes de llama bromados (*brominated flame retardants*, BFR) los más utilizados debido a su bajo coste y su alta eficiencia [15]. Los BFR se han agregado rutinariamente a los productos de consumo durante varias décadas en un esfuerzo exitoso para reducir las lesiones relacionadas con el fuego y el daño a los productos, siendo muy utilizados en aparatos electrónicos con el fin de reducir su inflamabilidad. La preocupación por este tipo de productos se ha incrementado en los últimos años debido a la aparición de varias clases de BFR en el medio ambiente. Pese a que hay poca información al respecto, algunos estudios muestran efectos adversos de los BFR en el desarrollo neuroconductual y la morfología tiroidea, hepática y renal en animales adultos [16]. Además, hay que añadir el problema de su elevada producción (200000 toneladas al año) y su alta persistencia.
- **Cloroalcanos:** Los cloroalcanos o cloroparafinas son una mezcla de hidrocarburos de 10 a 13 átomos con un contenido en cloro del 50-70%. Los cloroalcanos son utilizados principalmente en la industria metalúrgica, como aditivo en la fabricación del caucho, y formando parte de algunas pinturas y aerosoles utilizados en la industria del cuero y textil. Su utilización ha sido prohibida por La Decisión OSPAR 95/1 [17] para los siguientes usos: plastificantes en pinturas y recubrimientos, aditivos en selladores, aditivos en fluidos de mecanización y retardantes de llama en el caucho,

materiales plásticos y fibras textiles. Su producción se estima en unas 300000 toneladas por año. La exposición prolongada a los cloroalcanos puede originar efectos adversos en órganos vitales como el riñón, el hígado y la glándula de tiroides, existiendo además evidencias claras de que puede generar cáncer en el ser humano [18]. Además, no son fácilmente biodegradables y se acumulan en el medioambiente llegando a afectar a la fauna y la flora. Este tipo de compuestos también han sido detectados en el medio marino y en los sedimentos de áreas industriales y han sido calificados como compuestos extremadamente tóxicos para los organismos acuáticos, siendo incluidos en la lista de sustancias prioritarias para el agua por la Unión Europea.

- **Pesticidas:** Los pesticidas son un grupo de compuestos utilizados para mejorar la producción agrícola. Sin embargo, estas sustancias son bioacumulables y persistentes en el agua. Además, son peligrosos para los organismos vivos, la salud humana o el medio ambiente, incluso a bajas concentraciones [19]. Por otro lado, tienen el inconveniente de que los procesos físicos, químicos y biológicos utilizados para su degradación producen productos de transformación que pueden ser más tóxicos o persistentes que los compuestos de partida [20].
- **Compuestos perfluorados:** Los compuestos perfluorados representan un gran grupo de productos químicos que se caracterizan por una cadena de carbono lineal hidrofóbica completamente fluorada unida a varias cabezas hidrófilas. Los perfluorados se han producido desde la década de 1950 y se usan ampliamente para diferentes fines como detergentes, disolventes,

en la industria del teflón para utensilios de cocina, fabricación de velcro, como retardantes de llama o también en algunos tipos de envoltorios y envases. Los perfluorados tienen una gran estabilidad debido a que el enlace C-F es particularmente fuerte, persistiendo tanto en humanos como en el medio ambiente, habiendo sido el uso de alguno de estos compuestos regulado por la Unión Europea. Entre sus efectos de mayor preocupación se encuentran la hepatotoxicidad, la toxicidad para el desarrollo, la inmunotoxicidad, los efectos hormonales y su potencial cancerígeno [21].

- **Fármacos:** Dentro de los CE, algunos de los que causan mayor preocupación son los fármacos. Su consumo se cifra en los países de la Unión Europea en toneladas por año. Entre los fármacos más utilizados en medicina cabe destacar antibióticos, analgésicos, β -bloqueantes, antiepilépticos y todos los fármacos utilizados en veterinaria. Después de su administración, los productos farmacéuticos son excretados por los pacientes en las aguas residuales, ingresando de esta forma en el medio acuático. Debido a su alta persistencia muchos de estos compuestos son capaces de alcanzar las aguas subterráneas contaminando los acuíferos, o quedando retenidos en los suelos incorporándose a las cadenas tróficas. Algunos de ellos, además, han sido detectados en aguas potables, despertando grandes preocupaciones [22]. Los efectos de la presencia de fármacos en el medioambiente son diversos. Algunos de los que se han observado son la feminización de machos en peces y anfibios, la extinción de aves carroñeras en determinadas zonas, daños en órganos internos, problemas

alimenticios en aves, efectos citotóxicos, efectos mutagénicos, efectos carcinogénicos y efectos embriotóxicos [23,24].

- **Drogas de abuso:** Otros de los contaminantes que están generando grandes preocupaciones son las drogas de abuso debido a su gran actividad biológica. Este tipo de sustancias son similares a los compuestos farmacéuticos, no siendo eliminados en los sistemas de tratamiento de aguas convencionales. Existen evidencias de que la exposición a diferentes drogas de abuso, como pueden ser anfetaminas, cocaína, nicotina o morfina, produce cambios persistentes en las células de las regiones cerebrales involucradas en la motivación, juicio y el control de la conducta [24].

2.2. Reutilización de aguas.

La Directiva Marco del Agua establecida por el Parlamento Europeo supone un reto para la gestión del agua, ya que obliga a proteger y conservar los ecosistemas acuáticos promoviendo un uso sostenible del agua. Por lo tanto, una gestión sostenible del agua, además de satisfacer las demandas, también implica la protección de las aguas superficiales y subterráneas. Para ello, es necesario establecer medidas que promulguen el ahorro y la eficiencia del uso del agua, buscando fuentes alternativas de abastecimiento como puede ser la reutilización de las aguas. El agua regenerada debe ser considerada como un recurso adicional que ofrece garantías tanto de calidad como de cantidad y que tiene la posibilidad de sustituir al agua potable para usos que requieran niveles de calidad inferior, como pueden ser el riego de cultivos, parques y jardines, la limpieza de calles etc. permitiendo la posibilidad de reservar el agua de mejor calidad para usos más exigentes como la producción de agua potable. Disponer de agua

Introducción

potable es un objetivo prioritario que no siempre es fácil de asegurar, especialmente en países como España, que sufre un déficit de agua acusado. Además, la disposición de agua regenerada garantiza un suministro no dependiente del clima, que no entra en competencia con usos prioritarios, y que garantiza el abastecimiento para sectores especialmente sensibles al déficit hídrico, como son la agricultura o la industria. Por otro lado, también existen beneficios medioambientales derivados de la reutilización de aguas que son especialmente relevantes cuando la utilización de un determinado volumen de agua regenerada sustituye a la utilización de un volumen procedente de cauces o acuíferos [25].

En España, el 7 de diciembre de 2007 se aprobó el Real Decreto 1620/2007 de reutilización de aguas depuradas [26], en el cuál se establece una normativa a seguir en materia de reutilización. En dicho decreto se define el concepto de reutilización de aguas como la aplicación, antes de su devolución al dominio público hidráulico y al marítimo terrestre para un nuevo uso privativo, de las aguas que, habiendo sido utilizadas por quien las derivó, se han sometido al proceso o procesos de depuración establecidos en la correspondiente autorización de vertido y a los necesarios para alcanzar la calidad requerida en función de los usos a que se van a destinar. También se define el concepto de aguas regeneradas como aquellas aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destinan.

Las aplicaciones donde estas aguas regeneradas pueden ser aplicadas son diversas:

- 1. Uso urbano.
 - 1.1 Residencial: riego de jardines privados, descarga de aparatos sanitarios.
 - 1.2 Servicios: riego de zonas verdes, limpieza de calles, incendios, lavado industrial de vehículos.
- 2. Uso agrícola.
 - 2.1 Riego de cultivos de productos comestibles en fresco para alimentación humana.
 - 2.2 Riego de cultivos de productos de consumo humano no fresco, riego de pastos para consumo de animales, acuicultura.
 - 2.3 Riego de cultivos leñosos, flores ornamentales, viveros y cultivos industriales no alimentarios.
- 3. Uso industrial.
 - 3.1 Aguas de proceso y limpieza, otros usos industriales.
 - 3.2 Torres de refrigeración y condensadores evaporativos.
- 4. Uso recreativo.
 - 4.1 Riego de campos de golf.
 - 4.2 Caudales circulantes con acceso al público prohibido.
- 5. Uso ambiental.
 - 5.1 Recarga de acuíferos por percolación.
 - 5.2 Recarga de acuíferos por inyección directa.
 - 5.3 Riego de bosques, zonas verdes no accesibles al público, silvicultura.
 - 5.4 Otros usos.

Introducción

En función del uso que se quiera hacer del agua, esta deberá tener una calidad según regula el Real Decreto (RD). En la **tabla 2.1** se pueden ver agrupadas todas las calidades recogidas en el RD de reutilización según la calidad bacteriológica exigida. Existen 6 tipos de calidad (A, B, C, D, E y F) establecidos teniendo en cuenta fundamentalmente los límites indicados respecto a *Escherichia coli*, nematodos intestinales y *Legionella spp.*

El tratamiento de regeneración a aplicar a las aguas debe ser diseñado en función del uso del agua regenerada de acuerdo a los parámetros de calidad exigidos. En la guía para la aplicación del RD [25] se proponen una serie de tratamientos a llevar a cabo para lograr la calidad exigida. Estos tratamientos se esquematizan en las **figuras 2.1 y 2.2** y se resumen a continuación:

- **Tratamiento tipo 1:** Tratamiento propuesto para la eliminación total de *Escherichia coli*. Consta, en primer lugar, de una unidad de tratamiento físico-químico con decantación, cuyo objetivo es la reducción de los sólidos en suspensión y precipitación de sulfuros y fósforo en el agua depurada. En segundo lugar, se aplica una filtración donde se reducen en gran medida nematodos intestinales y se eliminan en mayor medida los parámetros de la primera fase. Seguidamente, el agua filtrada es introducida en un proceso de ultrafiltración para asegurar una turbidez menor de 2 UNT. Finalmente, se aplica una pequeña dosis de hipoclorito sódico para la desinfección de mantenimiento, con el objetivo de asegurar la calidad del efluente regenerado hasta el punto de entrega al usuario, asegurando la eliminación total de coliformes y demás riesgos microbiológicos.

- **Tratamiento tipo 2:** Se propone para aquellos usos que requieren un valor máximo admisible de *E. coli* inferior o igual a 200 unidades formadoras de colonias (UFC) por cada 100 mL. La diferencia de este tratamiento respecto al anterior es la sustitución de la ultrafiltración por una desinfección con luz ultravioleta, ya que es suficiente para lograr los parámetros de calidad establecidos para estos usos y disminuye los costes considerablemente.
- **Tratamiento tipo 3:** El tratamiento tipo 3 se ha propuesto para los usos que requieren calidades menos exigentes, con valores de *Escherichia coli* inferiores a 10.000 UFC/100mL. Este tratamiento consta de una filtración, una desinfección con luz UV para la eliminación de microorganismos patógenos y una desinfección de mantenimiento mediante la aplicación de una pequeña dosis de hipoclorito sódico que asegure la calidad del agua desde el lugar del tratamiento hasta el punto de entrega del agua regenerada.
- **Tratamiento tipo 4:** Este tipo de tratamiento se recomienda para aquellos usos en los que el RD de reutilización no fija los límites bacteriológicos. La calidad exigida en el RD es aquella que cumple la autorización de vertido. No obstante, es recomendable, a efectos operativos de la red de distribución, poner al menos una filtración.
- **Tratamiento tipo 5:** Este tratamiento se propone para aquellos casos en los que sea necesario eliminar sales del efluente. Se compone de un físico-químico con decantación, una filtración, una filtración con membranas, una desalación mediante ósmosis inversa y una desinfección de mantenimiento. Este tipo de tratamiento es adecuado para alcanzar todas las calidades.

- **Tratamiento tipo 6:** El tratamiento tipo 6 se compone de físico-químico con decantación, filtración, desalación mediante electrodiálisis reversible, desinfección con luz ultravioleta y desinfección de mantenimiento.

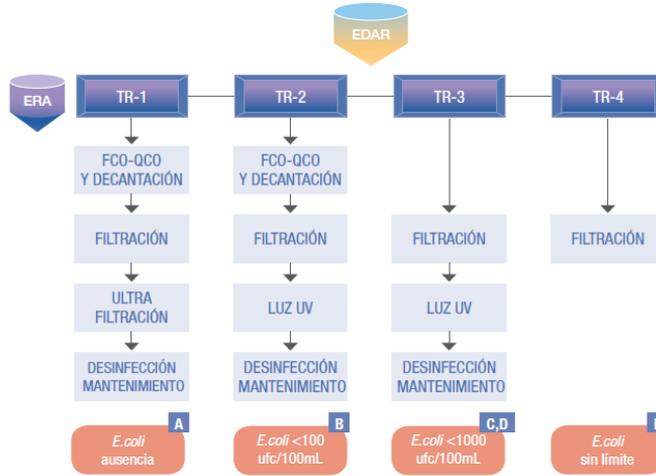


Figura 2.1. Tratamientos de regeneración sin desalación propuestos para la aplicación del Real Decreto 1620/2007 [25].

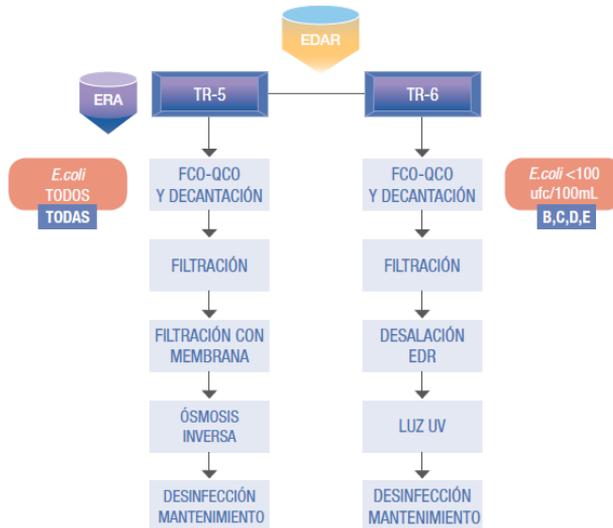


Figura 2.2. Tratamientos de regeneración con desalación propuestos para la aplicación del Real Decreto 1620/2007 [25].

Tabla 2.1. Tipos de calidad del agua según los límites bacteriológicos establecidos en el RD de reutilización.

USOS	Calidad	<i>E. coli</i> UFC/100 ml	Nematodos	<i>Legionella spp.</i> UFC/100 ml
Torres de refrigeración y condensadores evaporativos (3.2)	A	Ausencia	Ausencia	Ausencia
Residenciales (1.1)			<1 huevo/10 L	<100
Recarga de acuíferos por inyección directa (5.2)				No se fija límite
Servicios urbanos (1.2)	B	< 100-200	<1 huevo/10 L	<100
Riego agrícola sin restricciones (2.1)				
Riego de campos de golf (4.1)				
Riego de productos agrícolas que no se consumen frescos (2.2)	C	< 1.000	<1 huevo/10 L	No se fija límite
Riego de pastos de animales productores (2.2)				
Acuicultura (2.2)				
Aguas de proceso y limpieza en la industria alimentaria (3.1)				<100
Recarga de acuíferos por percolación (5.1)			No se fija límite	No se fija límite
Riego de cultivos leñosos, viveros y cultivos industriales (2.3)	D	< 10.000	<1 huevo/10 L	<100
Masas de agua sin acceso público (4.2)				
Riego de bosques y zonas verdes no accesible al público (5.3)	E	No se fija límite	No se fija límite	No se fija límite
Ambientales: mantenimiento de humedales y caudales mínimos (5.4)	F	La calidad se estudiará caso por caso		

2.3. Procesos avanzados de oxidación (PAOs).

Las aguas residuales, por lo general, pueden ser tratadas eficientemente en las plantas de tratamiento biológico, por adsorción con adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales como son la oxidación térmica, la cloración, la ozonización, etc. Sin embargo, en algunas ocasiones, estos tratamientos no son suficientes para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley o por el uso posterior del efluente tratado. En estos casos, en los países industrializados, se está recurriendo cada vez con más frecuencia a los llamados procesos avanzados de oxidación (PAOs). Los PAOs se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas [27]. Con el objetivo de lograr una alta eficiencia en el proceso de eliminación de contaminantes, dichas especies deben tener potenciales de oxidación elevados [28–30]. El potencial de oxidación para diferentes agentes oxidantes se muestra en la **tabla 2.2**.

Tabla 2.2. Potenciales redox referidos a un electrodo de hidrógeno de algunas especies oxidantes [31].

Especie oxidante	E° (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,8
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,7
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Bromo	1,09

Se puede observar cómo el mayor poder oxidante es para el flúor. Sin embargo, debido a su elevada toxicidad, este compuesto se descarta para los PAOs. El siguiente compuesto de acuerdo a su poder oxidante es el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), el cual, al contrario que el flúor, tiene una toxicidad muy baja. Por ello, los PAOs se basan en su generación como especies transitorias poderosas, con el objeto de oxidar la materia orgánica presente en el medio de una forma muy activa, aunque poco selectiva. Estos radicales hidroxilo pueden generarse tanto por medios fotoquímicos como por otras formas de energía. A continuación, se muestran los procesos más comúnmente utilizados:

- Procesos no fotoquímicos
 - Ozonización en medio alcalino (O_3 / OH^-).
 - Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$).
 - Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$).
 - Oxidación electroquímica.
 - Tratamiento con haces de electrones.
 - Plasma no térmico.
 - Descarga electrohidráulica – Ultrasonido.
 - Oxidación en agua supercrítica.
- Procesos fotoquímicos.
 - Fotólisis directa.
 - Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UUV).
 - UV/ H_2O_2 .
 - UV/ O_3 .
 - Foto-Fenton.
 - Fotocatálisis heterogénea.
 - Radiólisis γ .

Introducción

Entre las principales ventajas de estos procesos se encuentran: no generación de lodos, capacidad de oxidar contaminantes refractarios a otros procesos, en la gran mayoría de los casos se consigue la mineralización completa, el contaminante es transformado químicamente y no únicamente cambiado de fase, no se forman subproductos de reacción o se forman en bajas cantidades, mejoran las propiedades organolépticas del agua, se pueden utilizar como pretratamiento de compuestos refractarios para su posterior tratamiento por métodos menos costosos como los tratamientos biológicos, y la eliminación de efectos adversos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro [32].

Los PAOs fotoquímicos utilizan la irradiación con luz de energía en el espectro ultravioleta (UV)-Visible para producir cambios en las moléculas. Mientras que el espectro visible engloba longitudes de onda entre los 400 y los 800 nm, el espectro UV se sitúa entre los 15 y los 400 nm. Dentro del UV se definen usualmente 4 regiones. El UV-A, llamado también luz UV cercana o de onda larga, entre 315 y 400 nm, el UV-B entre 280 y 315 nm, el UV-C, llamado también luz UV corta, entre 200 y 280 nm y el UV de vacío entre 10 y 200 nm. El uso de los PAOs fotoquímicos presenta las siguientes ventajas en comparación con los PAOs en ausencia de luz [32]:

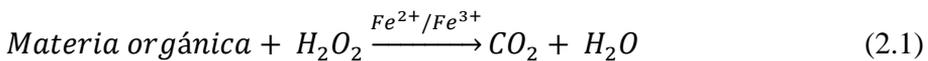
- El uso de la luz aumenta de forma considerable la velocidad de reacción de los PAOs en comparación con el mismo proceso en ausencia de luz.
- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno.
- Evita el uso de O_3 o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y problemas ambientales.
- Evita cambios de pH drásticos, necesarios en algunos PAOs sin luz.

Un importante aspecto a tener en cuenta es el diseño del reactor en cuanto a sistemas de iluminación, geometría, hidrodinámica etc. ya que influirá drásticamente en su eficiencia, repercutiendo tanto en el consumo de energía como en los costes globales. Además, es necesario tener en cuenta que los PAOs fotoquímicos no deben ser utilizados para el tratamiento de aguas con alto coeficiente de absorción, debido a que la eficiencia en el uso de la luz disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

2.4. Proceso Fenton y foto-Fenton.

2.4.1. Proceso Fenton.

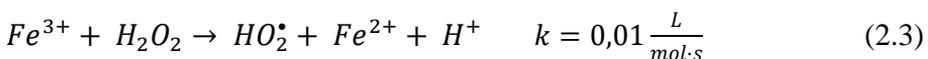
El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, cuando demostró que con la mezcla de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas era posible oxidar ácido tartárico, málico y otros compuestos orgánicos [33]. La reacción general del proceso se describe en la **ecuación 2.1**.



Sin embargo, para entender el proceso es necesario descomponer esta reacción. Por un lado, la mezcla de Fe^{2+} y H_2O_2 genera radicales hidroxilo de acuerdo con la **ecuación 2.2** [34,35].



Por otro lado, los iones Fe^{3+} también pueden reaccionar con el H_2O_2 generando iones Fe^{2+} y radicales perhidroxilo según la **ecuación 2.3** [36].



Introducción

Como puede verse, el proceso puede ser iniciado tanto por Fe^{2+} como por Fe^{3+} . Sin embargo, si se empieza desde Fe^{3+} , hay que tener en cuenta que la constante cinética de la reacción mostrada en la **ecuación 2.3** es mucho menor que la constante cinética de la reacción mostrada en la **ecuación 2.2**. Los radicales perhidroxilo también serán capaces de oxidar la materia orgánica, pero a una velocidad mucho menor que la de los radicales hidroxilo [32].

La oxidación de la materia orgánica (RH) por la acción de radicales hidroxilo produce radicales orgánicos como se muestra en la **ecuación 2.4**. Estos radicales pueden ser adicionalmente oxidados por Fe^{3+} o reducidos por Fe^{2+} , como se muestra en las **ecuaciones 2.5 y 2.6** [37,38].



Por otro lado, se puede producir la reacción improductiva de Fe^{2+} y radicales hidroxilo según la **ecuación 2.7**, y la reacción de H_2O_2 y radicales hidroxilo según la **ecuación (2.8)** [39].



Para evitar un gran efecto de estas reacciones improductivas en nuestro proceso es necesario mantener una relación RH/H_2O_2 elevada [40] y no utilizar concentraciones de hierro muy altas.

Las ventajas del proceso Fenton son numerosas: el Fe es abundante y no tóxico, mientras que el H_2O_2 es fácil de manejar y no tiene impacto

ambiental. Además, con estos procesos se evita la formación de compuestos clorados como ocurre en otras técnicas y el diseño de los reactores es bastante sencillo [41]. Como principal inconveniente tiene la necesidad de aportar de forma continua H_2O_2 y la necesidad de trabajar en condiciones ácidas.

Para fijar la concentración utilizada de cada uno de los reactivos hay que tener en cuenta que la velocidad de eliminación aumenta con la concentración de Fe^{2+} hasta llegar a un máximo, por lo que añadir una gran cantidad sería improductivo y además aumentaría el secuestro de radicales hidroxilo según lo visto en la **ecuación 2.7**. Por otro lado, en cuanto al H_2O_2 , será necesario tener en cuenta su agotamiento a lo largo de la reacción. Sin embargo, una elevada concentración de nuevo podría producir secuestro de radicales hidroxilo. La relación estequiométrica teórica molar H_2O_2 /sustrato oscila entre 2 y 10. Sin embargo, en la práctica, esta relación puede ser a veces de hasta 1.000, ya que normalmente el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros compuestos que también son atacados por el radical hidroxilo.

Por otro lado, otra de las variables más importantes del proceso es el pH. Diferentes estudios demuestran que este proceso sólo es efectivo a pH comprendidos entre 2,5 y 4, siendo el pH óptimo para la formación de los radicales hidroxilo de 2,8 [42,43]. Un aumento del pH por encima de estos valores produce la precipitación del hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, impidiendo que se lleve a cabo la reacción, mientras que por otro lado, con un pH excesivamente ácido, se forma $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que reacciona muy lentamente con el H_2O_2 , ralentizando la generación de radicales hidroxilo [43]. Además, con pH muy ácidos, la descomposición del H_2O_2 se ve

Introducción

inhibida debido a su estabilización en forma de iones oxonio ($H_3O_2^+$) [43,44].

El proceso Fenton ha demostrado ser efectivo para la degradación de numerosos compuestos, como compuestos de la industria petroquímica [45–47], bifenilos policlorados [48], nitroaromáticos [49,50], colorantes azoicos [51–53], clorobenceno [54–56], PCP [57]. También se ha aplicado exitosamente el proceso Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados, así como pretratamiento de compuestos no biodegradables [58,59].

2.4.2. Proceso foto-Fenton.

El proceso foto-Fenton es una combinación de los reactivos Fenton (H_2O_2 y Fe^{2+}) y radiación UV-vis que da lugar a más radicales hidroxilo mediante dos reacciones adicionales: Por un lado, la fotorreducción de Fe^{3+} a iones Fe^{2+} para longitudes de onda menores a 580 nm, como se muestra en la **ecuación 2.9**, y por otro lado, la fotólisis del H_2O_2 para longitudes de onda menores a 360 nm, como se muestra en la **ecuación 2.10** [60].



Debido a una mayor producción de radicales hidroxilo se produce un aumento en la velocidad de reacción. Además, las concentraciones de hierro pueden ser órdenes de magnitud más bajas que en la reacción de Fenton, ya que la regeneración del Fe^{2+} mediante la **ecuación 2.3** se ve complementada por la regeneración mediante la **ecuación 2.9**.

Los usos más frecuentes de los procesos foto-Fenton han sido el tratamiento de aguas industriales [61,62], suelos y lixiviados [32,63], y la trata de compuestos nitroaromáticos [49,64], fenoles policlorados [65], herbicidas [66–68], plaguicidas [69–71] y distintos CEs presentes en aguas [72,73].

2.4.3. Procesos Fenton y foto-Fenton a pH neutro.

Uno de los principales inconvenientes de los procesos Fenton y foto-Fenton es trabajar a pH ácidos, ya que por un lado tiene el inconveniente que suponen los altos costes de operación debido a la cantidad de reactivo necesario para ajustarlo y su posterior neutralización, y por otro lado tiene el inconveniente de que al realizar la neutralización se incrementan las sales disueltas en el agua, pudiendo ser contra productivo si se pretende reutilizar posteriormente el agua para algunos usos como puede ser la irrigación [74]. Esto promueve el estudio de procesos Fenton modificados en los cuales se pueda partir de condiciones de pH neutras, evitando los inconvenientes citados anteriormente [75]. Existen diferentes estrategias para llevar a cabo el proceso a pH neutro. Algunos autores han optado por la inmovilización de los iones de hierro en diferentes estructuras como mallas de sílice o carbón activo [76,77]. Otros autores, sin embargo, han optado por mantener el hierro en disolución utilizando para ello quelantes sintéticos como aminopolicarboxilatos, porfirinas o ftalocianinas [78–80]. En otros casos se ha utilizado citrato como agente quelante. La efectividad del citrato de hierro ha sido probada con éxito recientemente tanto para el tratamiento de agua sintética [66,81] como para el tratamiento de aguas reales [82,83].

2.5. Fotocatálisis heterogénea.

La fotocatálisis heterogénea es uno de los procesos fotoquímicos que más destacan en la actualidad para el tratamiento de efluentes con contaminantes que no pueden ser eliminados mediante las tecnologías de tratamiento de agua convencionales. Estos procesos son fundamentalmente reacciones redox aceleradas por la fotogeneración de pares electrón-hueco de elevado poder reductor y oxidante, respectivamente. Estas reacciones se producen en la interfase entre el sólido y el fluido, sin que el catalizador sufra cambios químicos al finalizar el proceso y no existiendo actividad catalítica en ausencia de radiación.

La fotocatálisis heterogénea presenta la ventaja de tener sencillas condiciones de operación, ya que se puede llevar a cabo a temperatura y presión ambiental y usando como agente oxidante el oxígeno del aire. Además, el mantenimiento requerido es sencillo y se necesitan tiempos de contacto cortos.

Los primeros estudios acerca de la fotocatálisis heterogénea aparecieron a principio de los 70 [84,85] y han ido incrementándose exponencialmente hasta la actualidad demostrándose su eficiencia para el tratamiento de aguas con todo tipo de contaminantes [86–93]. En la actualidad existen numerosos sistemas a escala de planta piloto y de planta de demostración, aunque su uso no ha alcanzado aún un desarrollo comercial [94].

2.5.1. Fundamentos.

La fotocatalisis heterogénea sigue el mismo proceso general que la catálisis heterogénea clásica, que se descompone en 5 pasos independientes:

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

Al igual que en la catálisis convencional la reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (paso 3), siendo la única diferencia el modo de activación del catalizador, donde la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. En este caso el catalizador es un semiconductor que al ser iluminado con luz de energía superior al band gap (diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia) absorbe los fotones, produciéndose la creación de pares electrón-hueco. A continuación, se produce por un lado la transferencia de electrones por parte del semiconductor a moléculas adsorbidas aceptoras de electrones (A) y por otro lado la transferencia de electrones de moléculas adsorbidas donadoras de electrones (D) al semiconductor. Las moléculas adsorbidas quedan transformadas en iones que posteriormente reaccionaran para lograr la oxidación de los compuestos de interés. Este proceso se puede ver representado en la **figura 2.3** y se puede resumir en las siguientes ecuaciones:



Introducción



Como puede observarse en la **ecuación 2.11** el inicio del proceso catalítico se produce con la excitación del semiconductor, siendo necesaria la adecuación de la energía del fotón a las propiedades de absorción del catalizador y no de los reactivos.

Adicionalmente a este mecanismo hay que tener en cuenta que la actividad catalítica puede verse disminuida por la recombinación de pares electrón-hueco, que dan lugar a la formación de un centro neutro (N) liberando energía (E), como se describe en la siguiente ecuación:

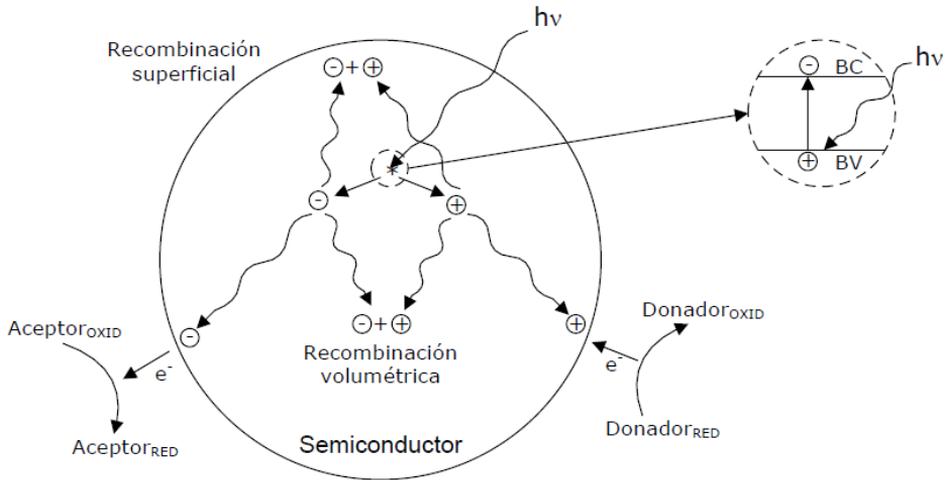
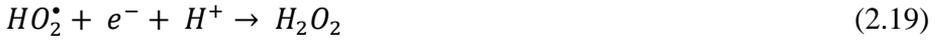
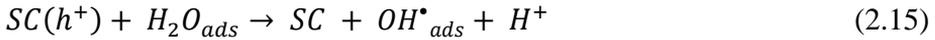


Figura 2.3. Esquema simplificado de los procesos de fotocatalisis heterogénea [11].

En el caso de procesos fotocatalíticos llevados a cabo en disolución acuosa con óxidos semiconductores en presencia de oxígeno, se considera que los huecos generados en el semiconductor interactúan con moléculas de agua,

generando radicales hidroxilo según la **ecuación 2.15**. Por otro lado, los electrones del semiconductor interaccionan con moléculas de oxígeno adsorbidas, generando especies oxigenadas reactivas como los radicales superóxido ($O_2^{\bullet -}$) (**ecuación 2.16**) y su forma protonada (**ecuación 2.17**), que pueden formar peróxido de hidrógeno según la **ecuación 2.19**, y éste a su vez formar más radicales hidroxilo según las **ecuaciones 2.20 y 2.21** [95].



2.5.2. Semiconductores.

En la **figura 2.4** se muestra el potencial redox de distintos semiconductores tanto para la banda de valencia como para la banda de conducción. Por otro lado, también se muestran con línea discontinua los potenciales redox para las parejas $H^+/1/2H_2$, O_2/H_2O , $O_2/O_2^{\bullet -}$ y H_2O/OH^* , respecto del potencial del electrodo normal de hidrógeno. Aquellos materiales con la banda de conducción ubicada por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia está ubicada por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

Introducción

De acuerdo con esto, los semiconductores se pueden clasificar en:

- Reductivos: Son capaces de reducir el agua, pero no de oxidarla.
- Redox: Pueden tanto reducir el agua como oxidarla.
- Oxidativos: Son capaces de oxidar el agua, pero no de reducirla.

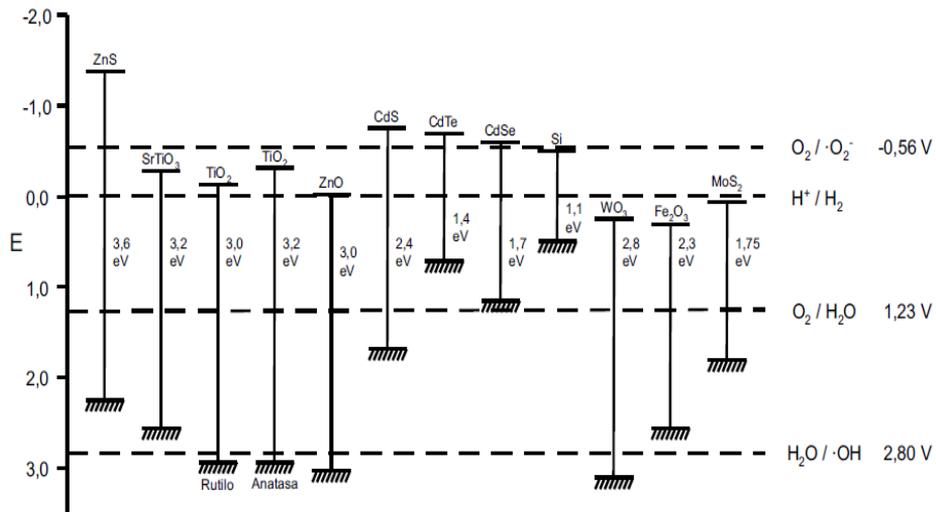


Figura 2.4. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [95].

Para seleccionar un buen fotocatalizador es necesario que tenga un adecuado potencial redox (es necesario que el semiconductor elegido tenga un potencial de reducción del hueco superior al potencial del radical hidroxilo) y, además, si se quiere utilizar luz solar, es necesario que su fotoactivación caiga dentro del intervalo luz visible - UV cercano, con band gap necesariamente inferior a 4,1 eV. El TiO_2 tiene un potencial en la banda de valencia de 2,9 V, frente a los 2,8 V del radical hidroxilo. Además, tiene 3,2 eV de band gap, por lo que cumple con estas características. Otro requisito adicional es que el semiconductor debe ser estable en las condiciones de operación. Los sulfuros metálicos no son estables debido a

fenómenos de fotocorrosión anódica [96]. Lo mismo ocurre con los óxidos de hierro polimórficos, que sufren fenómenos de corrosión catódica. El ZnO podría ser una buena alternativa, pero presenta problemas debido a su disolución superficial para formar especies de zinc en disolución y Zn(OH)_2 superficial, lo que produce la desactivación del fotocatalizador [96].

El material comercial Evonik P25 (antes Degussa P25) es con diferencia el fotocatalizador más utilizado. Está constituido por una proporción 3:1 entre las fases de TiO_2 anatasa y rutilo [97] y además de cumplir con todas las características citadas anteriormente tiene la ventaja de su baja toxicidad, su elevada área activa y su bajo coste.

En la actualidad, se están empleando nuevos métodos para ampliar el intervalo de longitudes de onda en las que el semiconductor es capaz de absorber luz y de esta forma hacer utilizables los espectros ultravioleta y visible. Algunas de las formas de lograrlo son: la sensibilización con colorantes, el acoplamiento de semiconductores, la síntesis de TiO_2 mesoporoso, el uso de diferentes morfologías de TiO_2 a nivel nanométrico, la reducción de la aglomeración en las nanopartículas de TiO_2 o tratamientos de modificación de su superficie [98–101]. Otro de los procesos para lograr la mejora de la actividad del TiO_2 consiste en dopar el TiO_2 con elementos metálicos y no metálicos. Para lograrlo han sido utilizados con éxito diversos procesos como la mecanoquímica [102,103], métodos de recubrimiento por centrifugación [104], o métodos de química húmeda [105]. Sin embargo, estos métodos tienen limitaciones, entre las que se incluyen: largos tiempos de procesamiento, baja homogeneidad del producto y la necesidad de incorporar etapas adicionales para la separación de impurezas [106,107].

2.5.3. Rendimiento cuántico.

Por definición, el rendimiento cuántico es igual a la relación entre la velocidad de reacción, en moléculas convertidas por segundo, y el flujo fotónico incidente, en fotones por segundo [108] (**ecuación 2.22**). El valor teórico máximo es igual a 1 y puede variar ampliamente en función de la naturaleza del catalizador, las condiciones experimentales utilizadas y la longitud de onda.

$$\text{Rendimiento cuántico} = \frac{\text{Moles de producto formado}}{\text{Moles de fotones absorbidos}} \quad (2.22)$$

Por lo general, los valores de rendimiento cuántico son bajos, en torno a 0,04 [11], debido a que es inevitable que se produzcan procesos de recombinación de los pares electrón-hueco antes de ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie de la partícula. Además, este fenómeno produce que la velocidad de reacción obtenida cuando la irradiación es elevada no sea proporcional a la radiación incidente, sino a la raíz cuadrada de la misma, debido a que los procesos de recombinación se ven favorecidos respecto a la transferencia de carga hacia las especies adsorbidas [109].

El rendimiento cuántico generalmente es un parámetro poco operativo en sistemas heterogéneos, debido a la dificultad de medir el flujo de fotones absorbidos debido a la existencia paralela de fenómenos de dispersión de la radiación. En estos casos se puede definir un parámetro llamado eficiencia fotónica que relaciona la cantidad de producto formado con el flujo de radiación incidente en el reactor de acuerdo a la **ecuación 2.23**.

$$\text{Eficiencia fotónica} = \frac{\text{Moles de producto formado}}{\text{Moles de fotones incidentes (E)}} \quad (2.23)$$

El método más habitual para la medida del flujo de fotones incidentes en un reactor es el uso de disoluciones actinométricas. Estas disoluciones son sistemas fotoquímicos homogéneos de rendimiento cuántico conocido que a partir de la conversión permiten evaluar el número de fotones recibidos [110].

La eficiencia fotónica es un parámetro muy útil para la comparación de catalizadores, geometrías de reactores, sistemas de iluminación, etc.

2.6. Sistemas de iluminación.

2.6.1. Sistemas de iluminación artificiales.

Las fuentes de iluminación tradicionalmente utilizadas en los procesos fotocatalíticos son fuentes de arco, que engloban las lámparas de xenón, lámparas de mercurio de media y baja presión, lámparas fluorescentes y lámparas de haluros metálicos. Este tipo de lámparas están basadas en impulsar electrones a través de un gas mediante una diferencia de potencial entre dos electrodos. Las moléculas gaseosas entre los electrodos son ionizadas liberando radiación electromagnética. Esta radiación se emite en determinadas longitudes de onda en función del gas empleado, la temperatura del arco, la presión dentro de la lámpara y el material de la pared de la lámpara.

De entre estas lámparas, las más utilizadas son las lámparas de mercurio [111,112]. Las lámparas fluorescentes de mercurio son lámparas de arco de mercurio modificadas, que consisten en un tubo de vidrio revestido por un fósforo que absorbe radiación de 254 nm y vuelve a emitir la energía en longitudes de onda más largas. La longitud de onda finalmente emitida dependerá de la composición química del fosforo. Por lo general, las

Introducción

lámparas fluorescentes de mercurio tienen espectros de emisión relativamente anchos y se las denomina fuentes de luz de banda ancha.

Este tipo de lámparas han sido utilizadas ampliamente en procesos fotocatalíticos [113]. Sin embargo, proporcionan una baja conversión de la energía eléctrica en luz útil, siendo su alto consumo energético uno de los principales inconvenientes de los procesos fotocatalíticos [114,115]. Además, este tipo de lámparas contienen trazas de mercurio tóxico, son cilíndricas, frágiles y rígidas, y tienen una vida útil relativamente corta (<12,000 h) [116,117]. La reciente disponibilidad en el mercado de diodos emisores de luz (*light emitting diodes*, LED) en el espectro UV ha producido una revolución en el campo, con un número exponencialmente creciente de publicaciones que reportan aplicaciones fotocatalíticas basadas en fuentes de luz LED. Los LED ofrecen numerosas ventajas sobre las lámparas convencionales de descarga de mercurio (**figura 2.5**) y las lámparas incandescentes clásicas, como una mayor eficiencia energética, una vida útil más larga (5 veces la de las lámparas de Hg-vapor), fácil regulación de la luz emitida mediante regulación de la intensidad de corriente, encendido y apagado instantáneo, o la disponibilidad de fuentes de luz monocromáticas con diferentes longitudes de onda [118–120]. Además, el uso de sistemas LED hace que el diseño del reactor sea significativamente más flexible, ya que no se ve limitado por la forma tubular de las lámparas de mercurio.

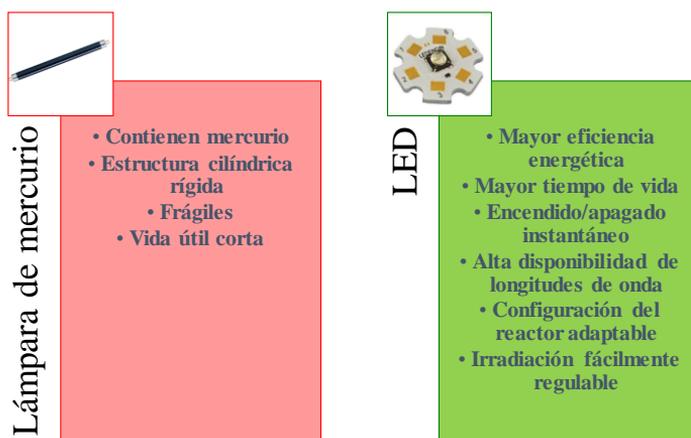


Figura 2.5. Ventajas de los LED frente a las lámparas fluorescentes de mercurio.

2.6.2. Radiación solar.

La radiación solar que llega a la tierra es la fuente de energía más abundante que tenemos. El Sol es una gran esfera de gas que produce una gran cantidad de energía debido a reacciones termonucleares que se producen en su interior. Debido a su lejanía, solo una parte de esa energía es interceptada por nuestro planeta, aunque, sin embargo, es suficiente para considerarla una fuente de energía inagotable.

La irradiación solar total que llega a la parte superior de la atmósfera terrestre es denominada generalmente como constante solar y su valor promedio es de $1.366,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Sin embargo, la irradiación solar disponible en la superficie de la Tierra es inferior debido a fenómenos de absorción y dispersión en gases y partículas que se producen en la atmósfera. Por un lado, se produce la absorción de prácticamente toda la radiación UV-C y la atenuación del resto del UV por parte del ozono. Por otro lado, en el intervalo infrarrojo, el CO_2 y el H_2O conducen a bandas de absorción pronunciadas que eliminan longitudes de onda específicas. En el intervalo visible, la irradiancia disminuye principalmente debido a la absorción por

Introducción

O₂ y O₃ y la dispersión producida por aerosoles y moléculas de O₂ y N₂. La radiación solar que finalmente llega a la tierra puede variar para diferentes áreas del planeta y para diferentes periodos del año debido a que depende en gran medida de la trayectoria óptica de los rayos que atraviesan la atmosfera y, por lo tanto, de la posición del Sol.

El espectro solar AM1.5 [121] (**figura 2.6**) es habitualmente utilizado como referencia en la industria solar. Este espectro es útil para representar el promedio anual para latitudes medias. Según este espectro solo el 5-7% de la radiación recibida en la superficie de la Tierra se encuentra dentro de la región UV por lo que, aunque la eficacia del uso de la luz solar como fuente de radiación para la eliminación de contaminantes ha sido ampliamente demostrada [4,5], su uso está limitado a determinadas áreas del planeta con períodos muy largos de exposición al Sol y altos niveles de radiación. En la **figura 2.7** se puede ver la radiación global incidente en el mundo.

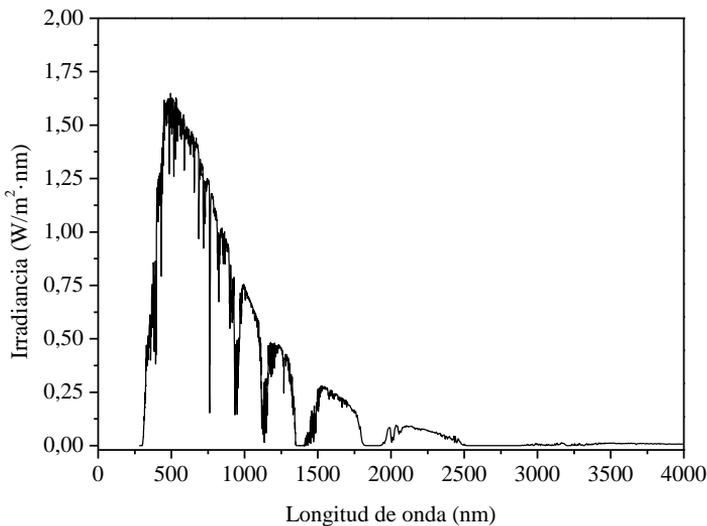


Figura 2.6. Irradiación espectral solar en la superficie terrestre, según el espectro solar AM1.5 [121].

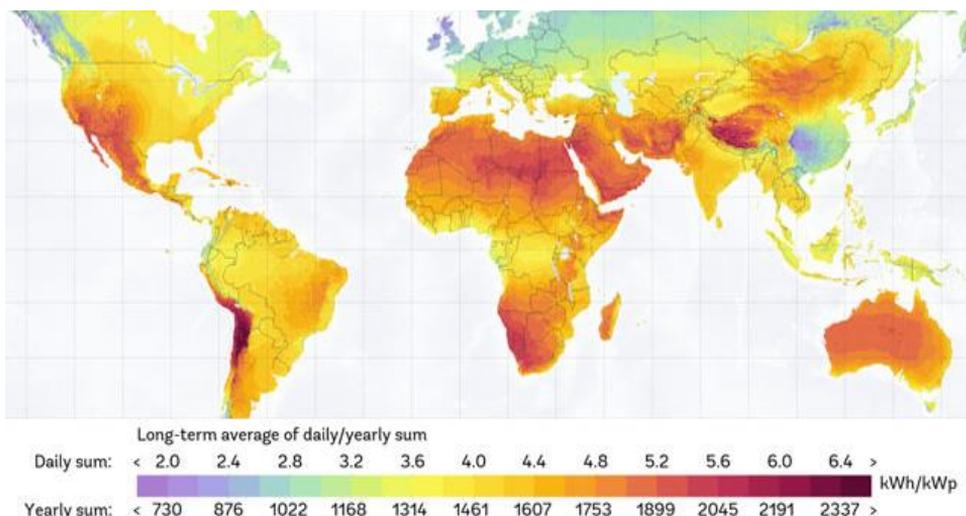


Figura 2.7. Radiación solar incidente en la Tierra [122].

2.7. Reactores fotocatalíticos.

2.7.1. Configuración del catalizador.

La utilización del catalizador en suspensión es lo más habitual en los reactores fotocatalíticos. Dentro del uso del catalizador en suspensión una de las geometrías más utilizadas es la del diseño anular [123,124], en el que dos cilindros coaxiales rodean la lámpara colocada sobre el eje. Otra opción en este tipo de reactores, estudiada en menor medida, es la irradiación desde el exterior. Otro tipo de reactor ampliamente estudiado es el reactor de película delgada descendente [125], en el cual una película delgada del fluido a tratar corre libremente sobre una de las paredes del espacio anular. Otros diseños que se han utilizado se basan en la exposición a la radiación de películas horizontales, o fotorreactores en los que el sistema de iluminación está sumergido en una suspensión agitada [126]. Los reactores con el catalizador en suspensión tienen la ventaja de presentar eficiencias más altas debido a la gran superficie disponible [111]. Sin embargo, el

Introducción

principal inconveniente de este tipo de reactores es la necesidad de un proceso posterior de separación del catalizador [127–129]. Este proceso puede ser costoso económicamente (por ejemplo si se usa un sistema de filtración) o puede requerir tiempos elevados (si se usa un proceso de sedimentación) [112], por lo que este tipo de reactores no son adecuados para aplicaciones prácticas [130].

La alternativa al uso de catalizadores en suspensión es la utilización de catalizadores soportados, cuya principal ventaja es que el catalizador puede reutilizarse y no es necesaria ninguna etapa de separación del catalizador posterior al tratamiento. Existen diferentes configuraciones propuestas en la bibliografía utilizando el catalizador inmovilizado. Se han utilizado reactores de película delgada, donde las partículas de catalizador se depositan formando una fina capa sobre la que fluye el fluido a la vez que es irradiado. También se han utilizado reactores en los que el catalizador se ha depositado en todo tipo de soportes, como por ejemplo en mallas metálicas o incluso en la propia pared interna o externa de reactores anulares [131]. Dentro de los sistemas soportados más empleados se encuentran los reactores de lecho fijo y los reactores de lecho fluidizado [132,133]. Los reactores de lecho fluidizado tienen altas relaciones área superficial/volumen, mejorando las condiciones de transferencia de materia respecto a otros sistemas soportados. En cuanto a los lechos fijos, se han estudiado numerosos soportes como sustratos, incluyendo vidrio, acero inoxidable, silicio poroso, espumas de níquel, monolitos de Al_2O_3 , etc. [134–137]. Entre estos soportes, destacan las denominadas espumas. Estas espumas son materiales reticulados macroporosos que exhiben una mejor transferencia de masa y luz, una gran superficie específica y un rendimiento fotocatalítico mayor que el resto de materiales utilizados [138,139].

Tanto en los reactores en suspensión como en los reactores soportados la profundidad de penetración de la luz está limitada por la absorción de las partículas de catalizador por lo que será importante tenerlo en cuenta a la hora de elegir la geometría del reactor determinando cuánta luz es absorbida y la eficiencia final del proceso fotocatalítico.

2.7.2. Reactores solares.

Los reactores solares pueden tener el catalizador tanto soportado como en suspensión. En ellos, además de ser necesario conseguir un buen contacto entre el catalizador y los reactivos, es necesario lograr una elevada exposición del catalizador a la luz solar. Los reactores solares han seguido diseños similares a los de los colectores solares térmicos. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que en los reactores solares es necesario que el fluido se encuentre expuesto a la radiación solar UV, por lo que el material del reactor debe ser transparente a los rayos UV. La principal característica distintiva de los reactores solares es si se utiliza la luz concentrada o no concentrada:

- **Sistemas concentradores:** En este tipo de sistemas la luz se concentra en el reactor mediante la utilización de superficies reflectantes y sistemas de seguimiento solar. La principal ventaja es que se requieren volúmenes de reactor menores que para los sistemas no concentradores. Además, se pueden operar a caudales mayores, mejorando de esta forma la transferencia de materia. El principal inconveniente es que conduce a flujos de radiación elevados que pueden reducir el rendimiento global debido a procesos de recombinación de los pares electrón-hueco. Otro inconveniente es que solo son capaces de captar la radiación solar

directa, por lo que se ven limitados en condiciones climáticas en las cuales hay altos niveles de radiación difusa [111,112,140]. Entre este tipo de reactores destacan el reactor colector parabólico o los colectores holográficos.

- **Sistemas no concentradores:** La principal ventaja de este tipo de reactores es que son capaces de captar tanto la radiación directa como la radiación UV difusa, lo que permite su funcionamiento incluso bajo condiciones nubladas [140,141]. Además, los reactores de este tipo son más baratos y más fáciles de mantener, ya que generalmente son más sencillos. Los más habituales son los concentradores planos estáticos en los que el fluido circula por un lecho plano donde se encuentra soportado el catalizador.
- **Colector parabólico compuesto (CPC):** es una combinación entre concentradores parabólicos y sistemas planos estáticos y constituyen una muy buena opción para aplicaciones de fotocatalisis solar [103,132]. Este reactor consiste en un reflector formado por dos parábolas conectadas y un tubo de reacción colocado en el punto focal (**figura 2.9**). La principal ventaja es que concentran sobre el reactor toda aquella radiación que llega dentro de un ángulo denominado ángulo de aceptación del captador, conservando las propiedades tanto de los concentradores parabólicos como las de los sistemas planos. Si el CPC se diseña para un ángulo de aceptación de $+90^\circ$ a -90° será capaz de recoger toda la radiación difusa incidente. Además la luz se distribuye por casi toda la circunferencia del tubo receptor minimizando zonas con alta concentración de luz y, por lo tanto, fenómenos de recombinación [142]. Estas ventajas, junto con la posibilidad de trabajar en flujo turbulento, la no vaporización de los

contaminantes, el bajo calentamiento del fluido y su alta eficiencia óptica, hacen que, a día de hoy, los reactores CPC sean considerados como los reactores solares más avanzados [142].

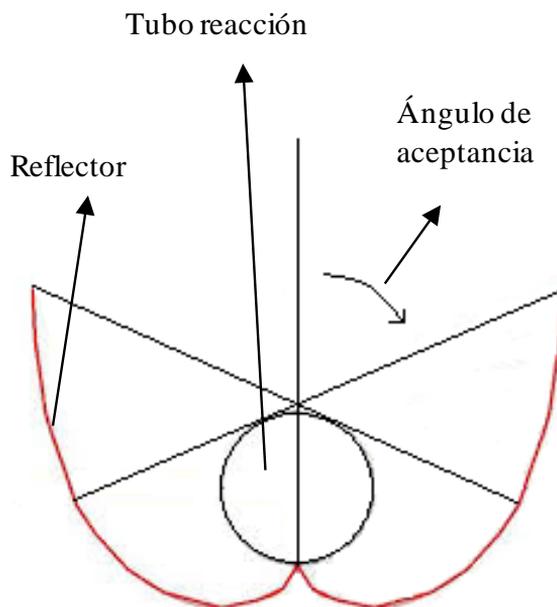


Figura 2.8. Representación esquemática de un reactor CPC.

2.8. Modelado de reactores.

El modelado de reactores es de gran importancia dentro de la ingeniería química y está basado en encontrar y desarrollar modelos que describan correctamente los fundamentos que gobiernan los sistemas de reacción. Una vez desarrollados, los modelos se utilizan para predecir el comportamiento de los reactores, sirviendo como una herramienta de especial utilidad para el diseño, escalado y optimización de los mismos.

Introducción

El modelado de reactores convencionales requiere la resolución de las ecuaciones de conservación de masa, del momento y de la energía térmica. En el caso de sistemas fotocatalíticos, para lograr un correcto modelado de las velocidades de reacción, es necesario tener un conocimiento adecuado de la distribución de la luz en el interior del reactor mediante la resolución rigurosa de la ecuación de transferencia radiativa (*radiative transfer equation*, RTE). Hay que tener en cuenta que la distribución de la luz dentro de los reactores no es homogénea, ya que se producen fenómenos tanto de absorción de energía, que por tanto es eliminada del flujo de radiación, como de dispersión. Además, debido a la propia naturaleza del propio proceso radiativo, se produce una reducción del flujo de energía proporcional al cuadrado de la distancia.

La resolución de la RTE en sistemas homogéneos es relativamente sencilla, ya que se puede despreciar la dispersión de la radiación considerándose únicamente la absorción. Los casos en los que se tiene el catalizador inmovilizado en forma de películas también pueden considerarse sencillos, ya que generalmente el gas o el líquido que atraviesa el reactor puede considerarse que no absorbe, siendo necesario considerar únicamente la absorción de radiación sobre la capa de catalizador. Sin embargo, no es así en los sistemas heterogéneos, en los cuales es necesario tener en cuenta de forma simultánea los fenómenos de absorción y dispersión, siendo la resolución de la RTE matemáticamente muy compleja.

Existen numerosos modelos que realizan suposiciones con el fin de simplificar las soluciones matemáticas. Sin embargo, estas simplificaciones limitan la aplicabilidad del modelo a aquellos sistemas en los que se dan dichas condiciones. Los programas basados en dinámica de fluidos computacional (*computational fluid dynamics*, CFD) son una gran

herramienta que permite la resolución rigurosa de todas las ecuaciones implicadas en los procesos de reacción, permitiendo predecir propiedades y flujos del fluido con gran detalle. En los últimos años, el modelado CFD ha demostrado ser una herramienta útil para el diseño, la optimización y el escalado de sistemas fotocatalíticos para diferentes aplicaciones [143–147].

2.9. Objeto y alcance de la investigación.

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto la problemática actual del agua, siendo una cuestión prioritaria garantizar el acceso a toda la población mediante una correcta gestión de los recursos hídricos disponibles. En este aspecto la reutilización de las aguas para ciertas aplicaciones se ha posicionado como una buena alternativa para preservar el uso del agua de mayor calidad para el consumo humano. Los tratamientos fotocatalíticos han demostrado su efectividad en el tratamiento de aguas residuales alcanzándose calidades suficientes para poder llevar a cabo su reutilización. Además, la fotocatalisis también ha demostrado ser efectiva para la eliminación de contaminantes persistentes, como los denominados contaminantes emergentes, que no son eliminados en las plantas de tratamiento convencionales. Sin embargo, pese a su efectividad en estos tratamientos, la fotocatalisis es un proceso muy costoso que necesita ser optimizado si realmente se quiere lograr su implementación en el tratamiento de aguas de una forma económicamente viable. Como consecuencia, el objetivo fijado en esta tesis doctoral es la optimización de los procesos fotocatalíticos desde el punto de vista tanto de las fuentes de iluminación, como del catalizador utilizado y del tipo de reactor.

Introducción

Para lograr la consecución de este objetivo el programa de investigación se estructuró en los siguientes bloques:

- I. Análisis y optimización de la distribución de la luz en el reactor:
 - a. Modelado de la distribución de la luz en el interior del reactor cuando se utilizan diferentes fuentes de iluminación basadas tanto en LED como en una lámpara fluorescente de mercurio.
 - b. Obtención de la eficiencia fotocatalítica en la oxidación de metanol para las diferentes fuentes de iluminación utilizadas.
 - c. Obtención de la eficiencia fotocatalítica en la inactivación de *E. coli* para las diferentes fuentes de iluminación utilizadas.
 - d. Análisis de los resultados obtenidos y evaluación de la influencia de la distribución de la luz tanto en la oxidación de metanol como en la inactivación de *E. coli*.
 - e. Evaluación de la eficiencia energética obtenida con cada fuente de iluminación.
- II. Análisis y optimización de la longitud de onda utilizada. Comparación entre el uso de un catalizador de hierro y un catalizador de TiO₂.
 - a. Optimización de la concentración utilizada para cada uno de los catalizadores.
 - b. Obtención de la eficiencia fotocatalítica en la oxidación de metanol para cada longitud de onda, para los dos catalizadores utilizados.

- c. Obtención de la eficiencia fotocatalítica en la inactivación de *E. coli* para cada longitud de onda, para los dos catalizadores utilizados.
 - d. Análisis de los resultados obtenidos y evaluación de la influencia de la longitud de onda en ambos catalizadores tanto en la oxidación de metanol como en la inactivación de *E. coli*.
 - e. Evaluación de la eficiencia energética obtenida para cada longitud de onda utilizada con los dos catalizadores utilizados.
 - f. Predicción de la eficiencia fotocatalítica que se obtendría bajo irradiación solar para cada catalizador a partir de las eficiencias fotocatalíticas obtenidas para cada longitud de onda individual.
 - g. Validación de las predicciones mediante la realización de experimentos bajo irradiación solar.
- III. Análisis y optimización de la carga y configuración del catalizador mediante la comparación de la utilización de espumas fotocatalíticas con el uso del catalizador en suspensión. Comparación de tres catalizadores diferentes basados en TiO₂.
- a. Desarrollo del método de recubrimiento de las espumas fotocatalíticas
 - b. Optimización de la concentración de catalizador cuando se utiliza en suspensión.
 - c. Optimización de la cantidad de catalizador depositada sobre las espumas.
 - d. Evaluación de la estabilidad de las espumas.

Introducción

- e. Obtención de las eficiencias fotocatalíticas en la oxidación de contaminantes emergentes y desinfección simultánea en un agua sintética, tanto en las espumas fotocatalíticas como en las suspensiones, para cada uno de los catalizadores utilizados.
- f. Obtención de las eficiencias fotocatalíticas en la oxidación de contaminantes emergentes y desinfección simultánea en un efluente de EDAR, tanto en las espumas fotocatalíticas como en las suspensiones para cada uno de los catalizadores utilizados.
- g. Evaluación de los resultados obtenidos. Comparación de las eficiencias obtenidas con cada catalizador. Comparación de las eficiencias obtenidas tanto con los catalizadores en suspensión como con los catalizadores soportados.

Para alcanzar estos objetivos en marzo de 2015 se comenzó en el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos el desarrollo del presente trabajo de investigación en el marco de dos proyectos de investigación denominados:

- *“Integrated processes for monitoring and treatment of emerging contaminants for water reuse (MOTREM)”* JPIW2013-121, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2014-54563-C3-1-R) en el marco de la convocatoria piloto de la *Joint Programming Initiative “Water challenges for a changing world”* (Water JPI), y cuyo periodo de ejecución fue desde octubre de 2014 hasta diciembre de 2017.

- “*Red madrileña de tratamientos avanzados para aguas residuales con contaminantes no biodegradables (REMTAVARES)*”, financiado por la Comunidad de Madrid (Proyecto S2013/MAE-2716), desde octubre de 2014 hasta diciembre de 2018.

Además, a partir del 1 de septiembre de 2015, la presente tesis doctoral se enmarca dentro de un trabajo de investigación financiado por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte a través de un contrato predoctoral para la formación de profesorado universitario (FPU), de acuerdo a la resolución de la convocatoria correspondiente al BOE del 20 de agosto de 2015 (nº de ayuda FPU014/04389), siendo el director de la tesis el Dr. Javier Marugán Aguado y el codirector el Dr. Rafael van Grieken Salvador.

3. Materiales y métodos

3.1. Reactores fotocatalíticos.

3.1.1. Reactor anular.

Para llevar a cabo el estudio de la influencia de la distribución de la luz y de la influencia de la longitud de onda utilizada (capítulos 4 y 5), se utilizó un fotorreactor anular de 15 cm de longitud, formado por dos tubos cilíndricos concéntricos de borosilicato, de diámetros de 3 y 5 cm. Las reacciones se llevaron a cabo en un circuito de recirculación cerrado con un tanque agitado accionado por una bomba centrífuga con un caudal de 36 L/min, siendo el volumen total de trabajo de 1 L. Debido al corto tiempo de residencia y a las condiciones de mezcla producidas por las entradas del reactor (el agua impacta contra la pared del reactor al entrar al mismo) se puede suponer que el conjunto del sistema fotocatalítico se comporta como un reactor de mezcla perfecta. La fuente de iluminación se situó en el eje de la sección anular (**figura 3.1**), siendo el volumen irradiado de 0,189 L. Cuando se utilizaron sistemas LED como fuente de iluminación fue necesaria la utilización de un sistema de refrigeración (Koolance EX2-755).

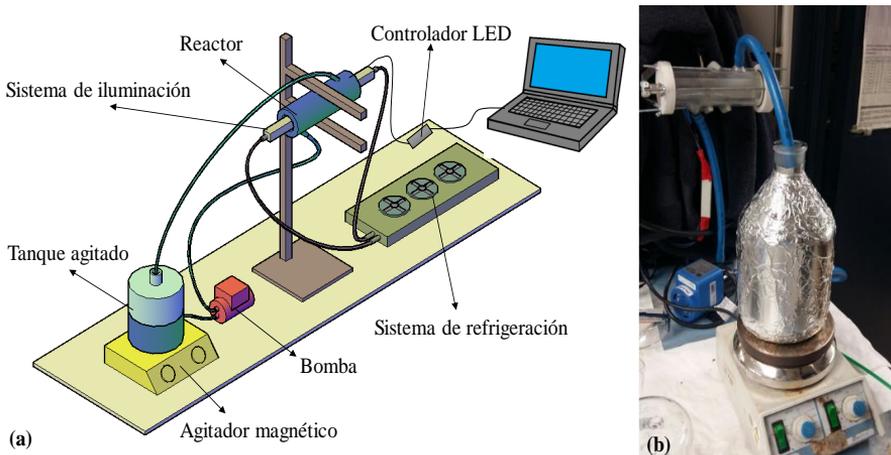


Figura 3.1. (a) Representación esquemática de la instalación experimental del reactor anular y (b) fotografía.

3.1.2. Reactor acoplado a un colector parabólico compuesto (CPC).

Para llevar a cabo los experimentos bajo irradiación solar, mostrados en el capítulo 5, se utilizó un reactor CPC. Dicho reactor consta de dos circuitos diferenciados en los cuales se pueden llevar a cabo dos reacciones diferentes de forma simultánea. Cada circuito cuenta con un tubo de vidrio Borosilicato 3.3 Duran[®], con un diámetro interno de 26 mm y una longitud de 380 mm, situado en la línea focal del colector CPC (**figura 3.2**). La superficie del colector es de aluminio y, gracias a su geometría de doble parábola, garantiza valores de reflexión de luz directa hacia el tubo central superiores al 85% [95]. En cada circuito el fluido es recirculado desde un tanque mediante una bomba centrífuga Model NX-50PX-X, Pan World Co. Ltd. El volumen total de trabajo es de 1 L, siendo el volumen irradiado de 0,2 L. Los experimentos llevados a cabo con este reactor se realizaron durante el mes de julio de 2017 en las instalaciones de la Universidad Rey Juan Carlos en Móstoles, España (40,33 °N, 3,88 °W). Se utilizó un ángulo de inclinación del reactor CPC de 40 grados correspondiente con la latitud. La irradiancia se controló durante el tiempo de reacción con un espectrofotómetro (Blue Wave, StellarNetInc).

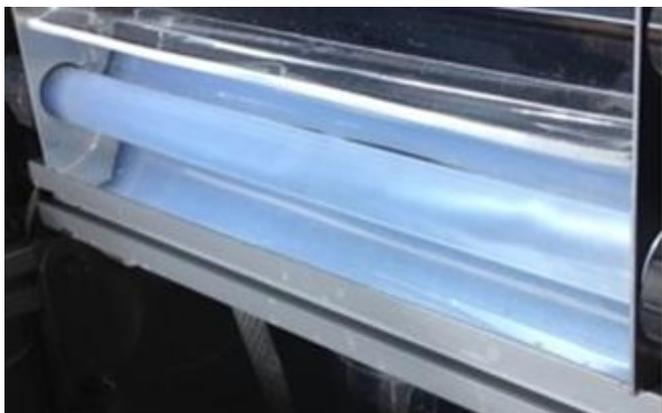


Figura 3.2. Fotografía del reactor CPC.

3.1.3. Reactor de flujo ascendente.

Para los experimentos llevados a cabo en el capítulo 6 se utilizó un reactor tubular con dos secciones diferenciadas, con el objetivo de poder ser utilizado con una configuración tanto de lecho fijo, como de lecho circulante, como de lecho fluidizado. Una primera región cilíndrica, de 15 cm de longitud, 3 cm de diámetro interno y 5 cm de diámetro externo y una segunda región cónica, con un ensanchamiento del diámetro externo de 5 a 10 cm (**figura 3.3**), con el objetivo de producir la sedimentación del catalizador si se utiliza el reactor con una configuración de lecho fluidizado. La fuente de iluminación se situó en el centro del reactor siendo el volumen total irradiado de 0,245 L (correspondiente a la primera región). Las reacciones se llevaron a cabo en un circuito de recirculación cerrado con un tanque agitado accionado por una bomba centrífuga con un caudal de 36 L/min (**figura 3.4**), siendo el volumen total de trabajo de 3 L. La fuente de iluminación LED fue refrigerada mediante el uso de un sistema de refrigeración (Koolance EX2-755).

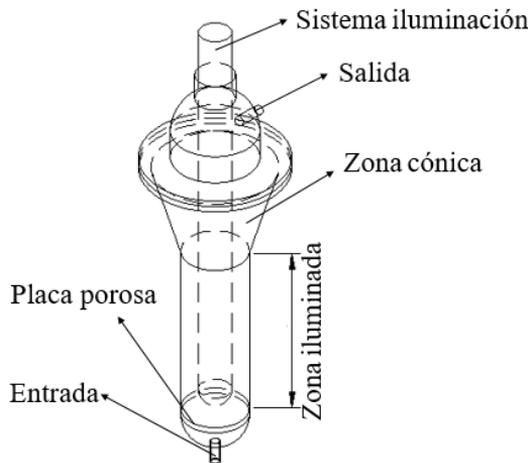


Figura 3.3. Representación esquemática del reactor de flujo ascendente.

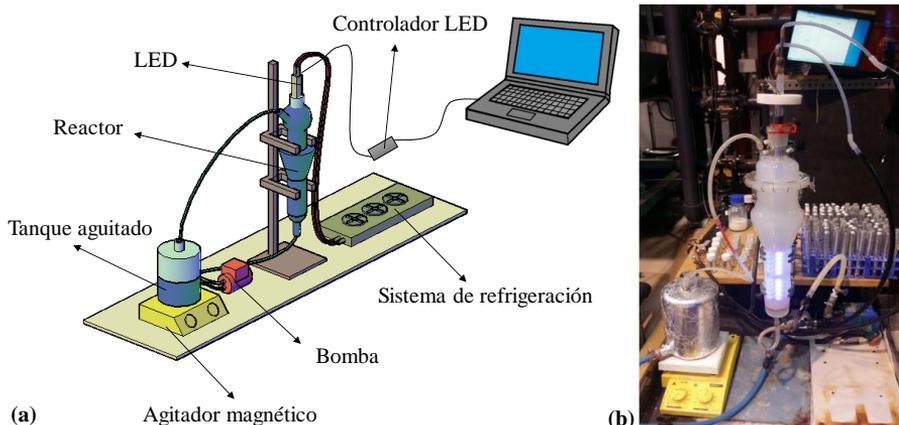


Figura 3.4. (a) Representación esquemática de la instalación experimental del reactor de flujo ascendente y (b) fotografía.

En los experimentos con espumas fotocatalíticas, estas se situaron en la región iluminada del reactor, introduciéndose un total de 6 espumas (**figura 3.5**). Tanto en estos ensayos como en los ensayos con el catalizador en suspensión se utilizó una bomba centrífuga (RS acoplamiento magnético) con un caudal de 36 L/min.



Figura 3.5. Fotografía del reactor de flujo ascendente funcionando como lecho fijo.

3.2. Sistemas de iluminación.

3.2.1. Lámpara fluorescente de mercurio (Hg-FL).

Como ejemplo de lámpara de mercurio fluorescente para la comparación con los sistemas LED se utilizó una lámpara de luz negra Philips TL de 6 W. Esta lámpara (**figura 3.6**) tiene un diámetro de 1,6 cm y una longitud de 21 cm. La lámpara emite radiación UV-A en un intervalo entre 350 y 400 nm (**figura 3.8**), con una emisión máxima centrada en 365 nm. La potencia de radiación UV-A incidente proporcionada por la lámpara, medida por actinometría con ferrioxalato potásico, es de $2,77 \times 10^{-6}$ Einstein s^{-1} (0,91 W). También se llevaron a cabo experimentos con valores de radiación incidente menores mediante la colocación de filtros neutros alrededor de la lámpara con el objetivo de que absorbiesen parte de la luz emitida. Dichos filtros consisten en un material polimérico transparente con un porcentaje de cobertura negra, de entre el 25% y el 50%, controlado con una impresora láser de alta calidad. Cuanto mayor es el grado de opacidad del filtro, mayor es la cantidad de radiación que absorbe y, por lo tanto, mayor es la reducción de radiación incidente que llega al reactor.



Figura 3.6. Representación esquemática de la lámpara Hg-FL.

3.2.2. Sistemas de iluminación de 8 LED.

Para la comparación con la lámpara de mercurio se utilizó el sistema de iluminación de 8-LED formado por 8 LED (LedEngin Model LZ1-00UV00) unidos mediante pegamento térmico a una barra de aluminio hueca de 11,5 cm de lado. Por el interior de la barra circula un líquido

refrigerante con el objetivo de evitar pérdidas de eficiencia de los LED debidas a su calentamiento. Dicho líquido es enfriado en un equipo de refrigeración externo (Koolance EX2-755). La distribución de los LED se escogió de tal forma que fuese lo más homogénea posible a lo largo de una longitud total de 15 cm (**figura 3.7**). La emisión de los LED está centrada en 365 nm, con el objetivo de ser lo más similar posible a la emisión proporcionada por la lámpara de mercurio (**figura 3.8**).

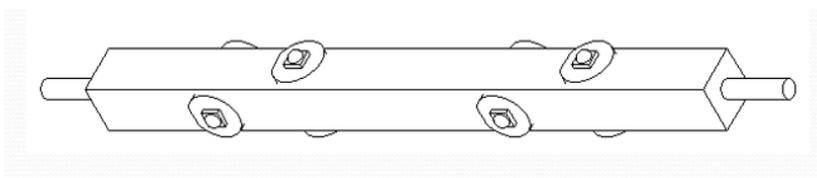


Figura 3.7. Representación esquemática del sistema de iluminación de 8 LED.

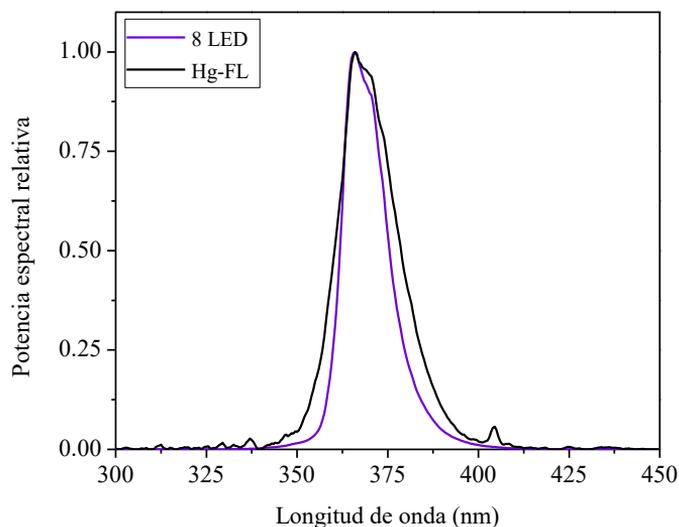


Figura 3.8. Espectro de emisión de la lámpara Hg-FL y del sistema de 8 LED centrado en 365 nm.

Adicionalmente se fabricaron diferentes sistemas de iluminación de 8-LED, con emisiones centradas en diferentes longitudes de onda, para el

estudio realizado en el capítulo 5. Se utilizaron sistemas LED con picos de emisión centrados en: 365, 385, 390, 395, 400 y 405 nm, cuyos espectros de emisión se pueden ver en la **figura 3.9**.

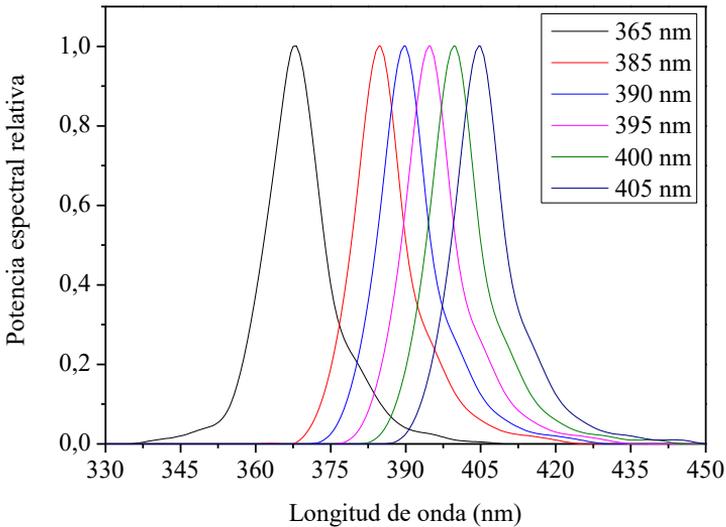


Figura 3.9. Espectro de emisión de las diferentes fuentes de iluminación de 8 LED.

3.2.3. Sistema de iluminación de 40 LED.

Por otro lado, para el estudio de la influencia de la distribución de la luz realizado en el capítulo 4, también se fabricó un sistema de iluminación de 40 LED (LedEngin Model LZ1-00UV00) con un máximo de emisión centrado en 365 nm, similar al del sistema de 8-LED. Al igual que en el sistema de 8 LED, los LED fueron unidos mediante pegamento térmico a una barra de aluminio hueca de 11,5 cm de lado refrigerada internamente. De nuevo, la distribución de los LED se escogió de forma que fuese lo más homogénea posible a lo largo de una longitud total de 15 cm (**figura 3.10**).

Este sistema, además, fue utilizado en los experimentos llevados a cabo en los capítulos 6 y 7.

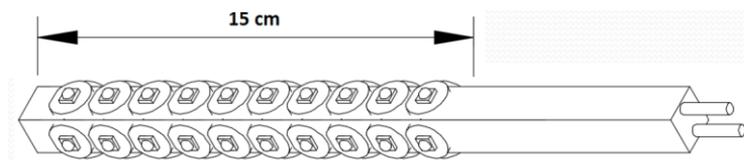


Figura 3.10. Representación esquemática del sistema de iluminación de 40 LED.

3.3. Ensayos actinométricos.

Con el objetivo de cuantificar la radiación incidente en los diferentes reactores para las diferentes condiciones de iluminación utilizadas, se llevaron a cabo experimentos utilizando ferrioxalato potásico como disolución actinométrica siguiendo el protocolo estándar establecido por Hatchard y col. [148]. La disolución actinométrica consiste en la mezcla de sulfato férrico con una concentración de 1,47 g/L, ácido oxálico con una concentración de 2,269 g/L y 100 mL/L de ácido sulfúrico 1 N. Esta disolución se introduce en el sistema fotocatalítico dando comienzo el experimento en el momento en el que se produce el encendido del sistema de iluminación. Debido a la absorción de los fotones por parte de la disolución se produce la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} . Puesto que el rendimiento cuántico de dicha reducción es conocido, conociéndose la velocidad con la que se produce, es posible llevar a cabo el cálculo del número de fotones incidentes en el reactor. Para calcular la velocidad de reacción se tomaron muestras a diferentes tiempos y se realizó el análisis de la concentración de Fe^{2+} formado mediante el uso de un método colorimétrico basado en la formación de un complejo coloreado por reacción con 1-10-fenantrolina. Para ello es necesario añadir a 0,25 mL de muestra, 2,5 mL de disolución tampón, 6,25 mL de H_2O y 1 mL de 1,10-fenantrolina y dejar reaccionar

durante 30 minutos en oscuridad. Una vez transcurridos los 30 minutos se midió su absorbancia a 510 nm mediante un espectrofotómetro modelo Libra S22 (Biochrom). A partir de la absorbancia se obtuvo la concentración de Fe^{2+} mediante la utilización de una recta de calibrado, obtenida anteriormente con patrones de concentración conocida. La representación de la concentración de Fe^{2+} formado en función del tiempo coincide con una línea recta de cuya pendiente se puede obtener la velocidad de reacción. Dividiendo dicha velocidad de reacción entre el rendimiento cuántico se obtiene los moles de fotones (Einstein) por unidad de tiempo.

3.4. Ensayos microbiológicos.

3.4.1. Esterilización del material.

Debido a la importancia de trabajar en condiciones de esterilidad cuando se lleva a cabo experimentación con microorganismos, tanto la manipulación del material microbiológico como el análisis de las muestras obtenidas en los diferentes experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en una cabina de seguridad biológica modelo BIO II A (Telstar). Para lograr la esterilización del agua, los medios de cultivo y del material de trabajo se utilizó vapor de agua a 121 °C, utilizando un autoclave de regulación electrónica modelo Presoclave II (Selecta). En el caso de la cabina de seguridad biológica la esterilización se logró mediante la utilización de radiación UV-C. El resto del material no autoclavable se esterilizo mediante la utilización de etanol al 70% v/v.

3.4.2. Preparación de los cultivos.

La cepa bacteriana utilizada en este trabajo fue *Escherichia coli* K-12 (CECT 4624, ATCC 23631, Gram-negativa). Su crecimiento se llevó a cabo utilizando como medio de cultivo Luria Bertani (LB) Miller en dos variedades. Por un lado, se utilizó LB Broth (Scharlab), para la preparación de medio de cultivo líquido, mientras que, por otro lado, se usó LB Agar (Scharlab) para la preparación de placas Petri con medio de cultivo sólido.

Las cepas bacterianas fueron añadidas a 20 mL de medio de cultivo líquido estéril manteniéndose en agitación (100 r.p.m.) durante 24 h a 37 °C para lograr el crecimiento de la bacteria hasta su fase estacionaria. Las suspensiones bacterianas obtenidas se centrifugaron a 3500 r.p.m. durante 25 min con el objetivo de separar la bacteria del medio de cultivo. El medio fue descartado y el pellet de cada vial se resuspendió en 5 mL de agua desionizada. La suspensión obtenida (solución bacteriana stock) fue la utilizada para la realización de los experimentos fotocatalíticos, siendo su concentración del orden de 10^9 UFC (Unidades Formadoras de Colonias) por mL.

3.4.3. Ensayos fotocatalíticos.

Los ensayos fotocatalíticos se llevaron a cabo mediante el uso de una concentración inicial bacteriana de 10^6 UFC por mL. Esta concentración se logró mediante la adición de 1 mL de la solución bacteriana stock por cada litro de agua a tratar (NaCl al 9%). La inactivación bacteriana fue seguida mediante el análisis de bacterias viables en muestras tomadas a lo largo de la reacción. Para llevar a cabo la cuantificación de las bacterias viables se llevó a cabo un procedimiento estándar de diluciones decimales seriadas. 10 μ L de las diferentes diluciones decimales de cada muestra fueron

Materiales y métodos

sembrados por cuadruplicado en placas Petri con Agar Lb y fueron incubadas a 37 °C durante 24 h. En aquellos casos en los que se esperaban valores de concentración de bacterias viables bajos, también se sembraron volúmenes de muestra sin diluir de 100 μ L y 1 mL, alcanzándose un límite de detección de 1 UFC por mL. Transcurridas 24 horas de incubación se llevó a cabo el recuento manual de las colonias (**figura 3.11**), obteniéndose la concentración de bacterias viables para cada muestra mediante la realización del promedio de los valores obtenidos para las diferentes replicas.

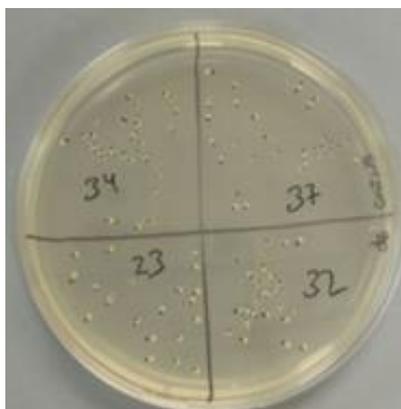


Figura 3.11. Recuento en placa de colonias de E. coli.

3.4.4. Obtención de constantes cinéticas.

En la **figura 3.12** se puede observar el perfil típico de inactivación bacteriana en experimentos fotocatalíticos [149–152]. En él se puede observar una primera región denominada “hombro” en la que se produce un retraso inicial en la inactivación bacteriana, pudiéndose llegar a la conclusión de que tiempos de irradiación cortos no producen una disminución en el número de bacterias viables. Esto se produce debido a la resistencia bacteriana a un alto número de ataques de especies oxidantes en

su membrana celular antes de ser inactivada. A continuación, existe una segunda zona de la curva donde se observa un descenso logarítmico de primer orden de bacterias viables, que indica que se ha alcanzado un número suficiente de ataques sucesivos de radicales hidroxilo para producir daños irreversibles en la estructura de las bacterias. Por último, se aprecia una última zona, denominada “cola”, donde se produce una ralentización del proceso debida a la competencia por los radicales hidroxilo entre compuestos liberados como consecuencia de la lisis celular y las bacterias aún viables [150,153–155].

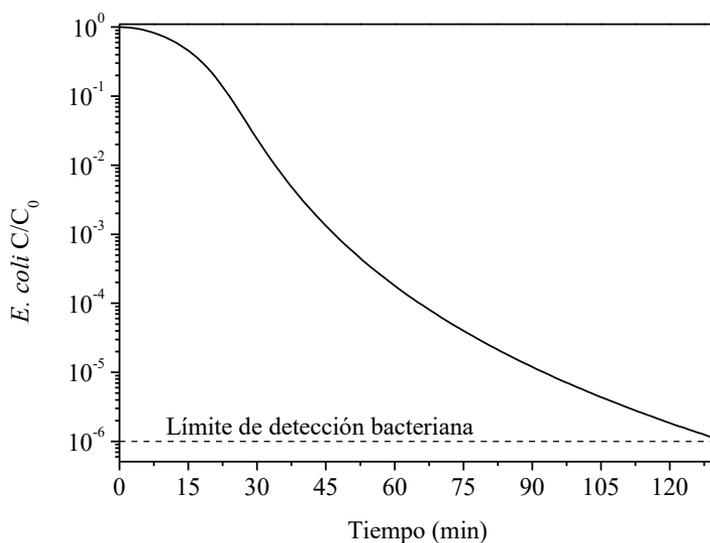
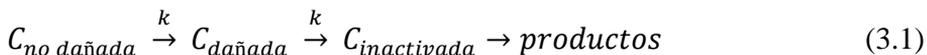


Figura 3.12. Perfil típico de inactivación bacteriana en experimentos fotocatalíticos.

Para la obtención de los parámetros cinéticos de la inactivación bacteriana se utilizó un modelo cinético propuesto por Marugán y col. [156]. En este modelo se asume un mecanismo de reacciones en serie debido a los diferentes estados fisiológicos de la bacteria en diferentes etapas del ataque sucesivo de radicales hidroxilo según la **ecuación 3.1**.

Materiales y métodos



Donde $C_{no\ dañada}$ hace referencia a la concentración de bacteria no dañada, $C_{dañada}$ hace referencia a la concentración de bacteria en todos los niveles intermedios de daño antes de que tenga lugar el daño irreversible y $C_{inactivada}$ es la concentración de bacteria inactivada de forma irreversible. Las ecuaciones cinéticas que describen la evolución de las especies de bacteria viables son las siguientes:

$$\frac{dC_{no\ dañada}}{dt} = -k \frac{KC_{no\ dañada}^n}{1+KC_{no\ dañada}^n + KC_{dañada}^n} \quad (3.2)$$

$$\frac{dC_{dañada}}{dt} = k \frac{KC_{no\ dañada}^n - KC_{dañada}^n}{1+KC_{no\ dañada}^n + KC_{dañada}^n} \quad (3.3)$$

$$C_{no\ dañada} + C_{dañada} = C_{viables} \quad (3.4)$$

Donde los tres parámetros cinéticos se corresponden a:

- i) k , la constante cinética que representa la velocidad de reacción de las especies oxidantes con la bacteria.
- ii) K , la constante de pseudo-adsorción (o interacción) que representa la interacción bacteria-catalizador.
- iii) n , el coeficiente de inhibición que tiene en cuenta la inhibición producida por la competencia por las especies oxidantes al aumentar la concentración de los productos liberados al medio debido a la lisis celular.

Para la obtención de las constantes cinéticas, en el desarrollo de este trabajo se fijaron valores de K y de n de 4,7 y 1,14, respectivamente, y se obtuvieron los valores de k mediante el ajuste de los datos experimentales a las **ecuaciones 3.2 a 3.4**.

3.5. Ensayos de oxidación de metanol.

Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se eligió la oxidación fotocatalítica de metanol a formaldehído como reacción química modelo. El metanol tiene la ventaja de que no presenta absorción en el intervalo UV-A/visible, pudiendo asociarse su oxidación exclusivamente a la acción de los radicales hidroxilo generados en el proceso fotocatalítico. Además, cuando se produce la oxidación de metanol en exceso, se produce la formación cuantitativa de formaldehído [157,158], que puede ser analizado fácilmente por colorimetría mediante el método de Nash [158] y cuya velocidad de formación se puede asociar a la velocidad de oxidación de metanol. Todos los ensayos llevados a cabo durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se realizaron utilizando disoluciones de metanol en agua destilada con una concentración inicial de 100 mM (Sigma-Aldrich, calidad LC-MS). El método de Nash está basado en la reacción de formaldehído con acetilacetona y fosfato amónico para formar un producto coloreado con un máximo de absorción a 412 nm. El análisis se llevó a cabo mediante la adición de 1,5 mL de una disolución tampón de fosfato amónico 0,18 M (pH = 6,0) a 1,5 mL de muestra. A continuación, se añadieron 30 μ L de acetilacetona y se agitó. Finalmente, se dejó reposar durante 1 hora en oscuridad a 25 °C, tras lo cual, se midió la absorbancia mediante un espectrofotómetro modelo Libra S22 (Biochrom). La determinación del compuesto formado se llevó a cabo por comparación de las absorbancias medidas con una recta de calibrado obtenida previamente (**figura 3.13**). Este proceso se realizó por duplicado para cada muestra, siendo el resultado final el promedio de ambos valores. Las constantes cinéticas de oxidación de metanol se obtuvieron como la pendiente obtenida en la representación del formaldehído formado frente al tiempo.

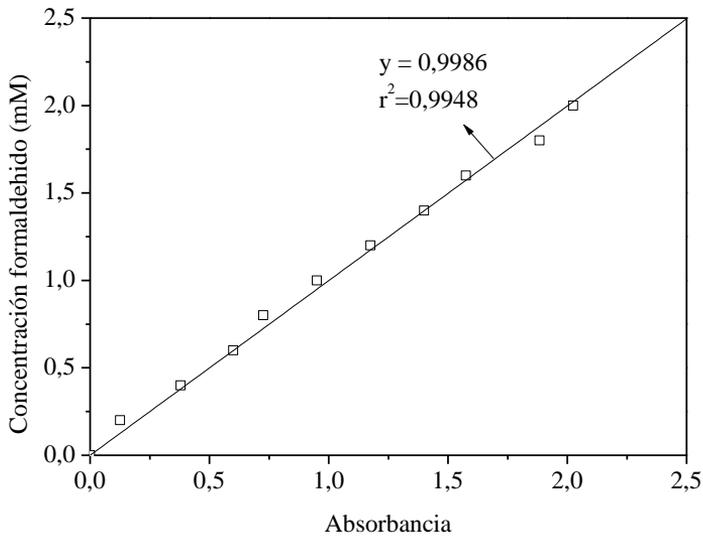


Figura 3.13. Recta de calibrado de concentración de formaldehído en función de la absorbancia.

3.6. Ensayos de desinfección y eliminación de contaminantes emergentes.

3.6.1. Agua sintética.

Se llevaron a cabo ensayos de eliminación de contaminantes emergentes y desinfección simultánea, con el objetivo de comprobar si era posible su eliminación mediante tratamientos fotocatalíticos. La preparación del agua a tratar se llevó a cabo mediante la adición de cepas de la bacteria *E. coli* a agua destilada (NaCl 9%), según el procedimiento explicado en el apartado 3.5, y la adición de una mezcla de diferentes CE's pertenecientes a diferentes familias (**tabla 3.1, 3.2 y 3.3**) con una concentración inicial de 20 $\mu\text{g/L}$.

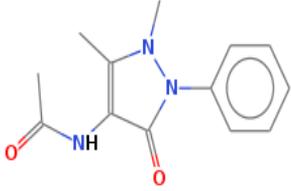
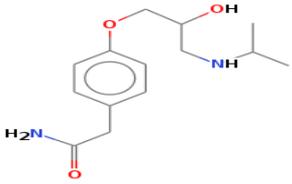
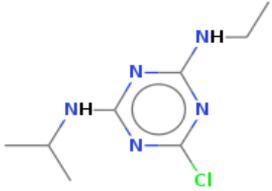
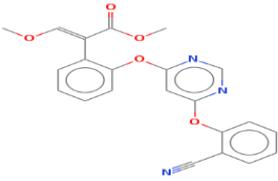
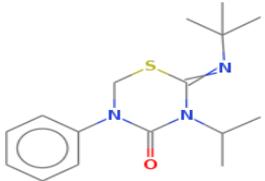
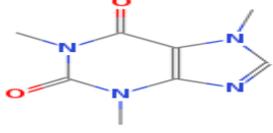
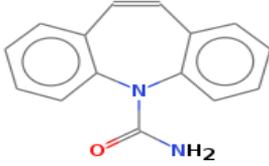
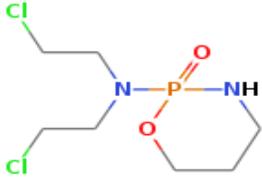
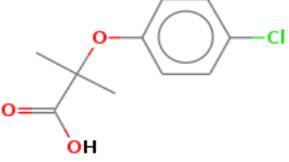
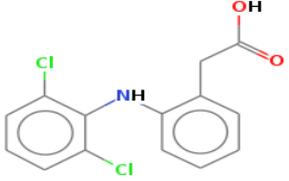
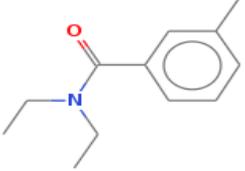
Tabla 3.1. Mezcla utilizada con diferentes CE y sus usos principales.

Compuesto	Tipo	Siglas	Descripción
4-Acetamido-antipirina	Fármaco	4-AAA	Antipirético para el tratamiento de la fiebre.
Atenolol	Fármaco	ATN	Fármaco del grupo de los beta bloqueantes usados primariamente en enfermedades cardiovasculares.
Atrazina	Herbicida	ATZ	Se utiliza para controlar el crecimiento de malas hierbas en la agricultura, interfiriendo en el transporte de electrones durante el proceso de la fotosíntesis.
Azoxystrobin	Fungicida	AZX	Es un fungicida sistémico comúnmente utilizado en la agricultura. Se usa como un agente activo que protege las plantas y vegetales de las enfermedades fúngicas.
Bisfenol A	Plastificante	BPA	Es un monómero clave en la producción de policarbonato de plástico 6910, usado para fabricar una gran variedad de productos.
Buprofezin	Insecticida	BPZ	Se utiliza en cultivos de hortalizas para controlar plagas de insectos como las cochinillas, los saltahojas y la mosca blanca. Es un regulador de crecimiento que actúa como un inhibidor de la síntesis de quitina.
Cafeína	Droga de abuso	CFN	Es consumida por los humanos principalmente en infusiones extraídas del fruto de la planta del café y del arbusto del té.
Carbamazepina	Fármaco	CBZ	Es un fármaco anticonvulsivo y estabilizador del estado de ánimo, utilizado para controlar las crisis epilépticas y el trastorno bipolar.
Ciclofosfamida	Fármaco	CPD	Se usa en quimioterapia para tratar varias clases de linfoma.
Ácido clofibrico	Herbicida	CFA	Actúa como un regulador del crecimiento de la planta.
Diclofenaco	Fármaco	DCF	Esteroides para reducir la inflamación y analgésico para reducir el dolor en enfermedades como la artritis aguda.
Dietiltoluamida	Repelente de insectos	DEET	Es el ingrediente más habitual de los repelentes de insectos. Se usa aplicándolo sobre la piel o la ropa a la hora de evitar las picaduras de artrópodos.
Dimetoato	Insecticida	DMT	Es un insecticida y acaricida sistémico del grupo químico Organofosforados, que actúa mediante contacto e ingestión.
Estrona	Hormona	EST	Hormona indispensable para mantener la normalidad de las funciones femeninas; normalmente, los ovarios producen estrógenos. Después de la menopausia, los ovarios disminuyen la producción de estas y pueden ser suministradas de forma externa.

Materiales y métodos

Gemfibrozilo	Fármaco	GFZ	El gemfibrozilo es una sustancia derivada del ácido fibríco, utilizado para disminuir los niveles de triglicéridos en sangre.
Hidroclorotiazida	Fármaco	HCT	Fármaco diurético que actúa inhibiendo la capacidad de retención de agua en los riñones. Esto reduce el volumen de la sangre, disminuyendo el retorno venoso al corazón y se cree que disminuye la resistencia vascular.
Ibuprofeno	Fármaco	IBP	Es un antiinflamatorio utilizado frecuentemente como antipirético, analgésico y antiinflamatorio. Se utiliza para el alivio sintomático de la fiebre, dolor de cabeza, dolor dental, dolor muscular o mialgia, molestias de la menstruación, dolor neurológico de carácter leve o moderado y dolor postquirúrgico.
Imidacloprid	Insecticida	IMD	Es un tipo de insecticida neuroactivo diseñado a partir de la nicotina. Se trata de una sustancia con actividad insecticida por vía sistémica, por lo que puede ser aplicado tanto vía foliar como vía radicular a través del agua de riego.
Iohexol	Fármaco	IHX	Es un agente de contraste utilizado durante los rayos X. Esto incluye la visualización de arterias, venas, ventrículos del cerebro, sistema urinario y articulaciones.
Iopamidol	Fármaco	IPM	Es un agente de contraste yodado no iónico.
Isoproturon	Herbicida	IPT	Es el herbicida preferido contra las malas hierbas gramíneas en cultivos de trigo de invierno, cebada de invierno, centeno, cebada de primavera y trigo de primavera.
Metamitrona	Herbicida	MTM	Se usa como herbicida en remolachas contra malezas de plantas dicotiledóneas.
Metoprolol	Fármaco	MTP	Es un bloqueador del receptor β_1 selectivo. Se usa en el tratamiento de enfermedades del sistema cardiovascular.
Metronidazol	Fármaco	MDZ	El metronidazol es un antibiótico y antiparasitario. Inhibe la síntesis de los ácidos nucleicos y es utilizado para el tratamiento de las infecciones provocadas por protozoarios y bacterias anaeróbicas.
Sulfametoxazol	Fármaco	SMX	Es un antibiótico. Su actividad principal es contra las formas susceptibles de <i>Streptococcus</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Haemophilus influenzae</i> y otros. Se utiliza comúnmente para tratar infecciones del tracto urinario.
Terbutrina	Herbicida	TBT	Actúa interfiriendo la función clorofílica impidiendo la absorción de CO_2 y la reacción de Hill, especialmente durante la fase de germinación y en estado de plántula.

Tabla 3.2. Estructura molecular de los diferentes compuestos presentes en la mezcla.

4-AAA		ATN	
ATZ		AZX	
BPA		BPZ	
CFN		CBZ	
CPD		CFA	
DCF		DEET	

Materiales y métodos

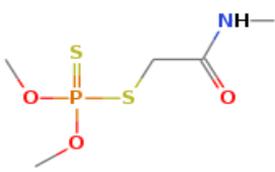
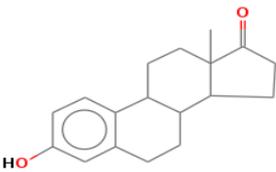
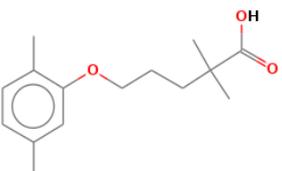
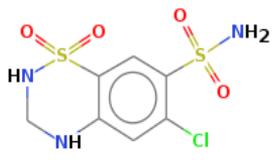
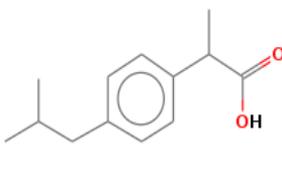
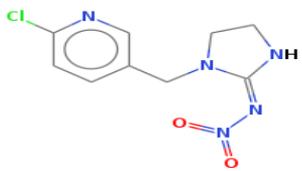
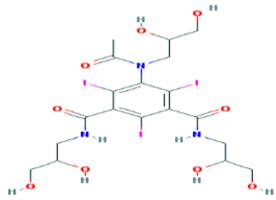
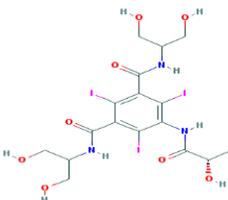
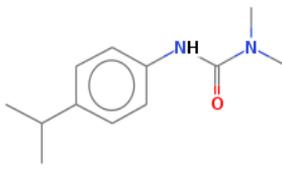
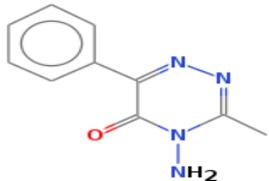
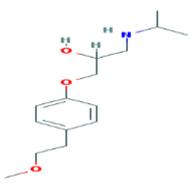
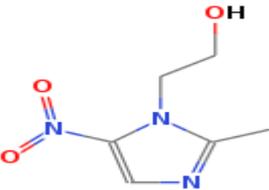
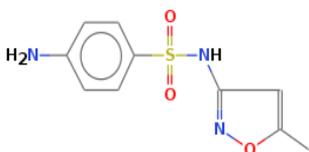
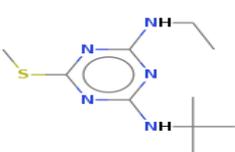
DMT		EST	
GFZ		HCT	
IBP		IMD	
IHX		IPM	
IPT		MTM	
MTP		MDZ	
SMX		TBT	

Tabla 3.3. Mezcla utilizada con diferentes CEs y sus características principales.

Compuesto	Número CAS	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Log K _{ow}
4-AAA	83-15-8	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂	245,3	1,65
ATN	29122-68-7	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	266,3	0,16
ATZ	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,7	2,61
AZX	131860-33-8	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403,4	2,50
BPA	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,3	3,32
BPZ	69327-76-0	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	305,4	4,93
CFN	58-08-2	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194,2	-0,07
CBZ	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236,3	2,45
CPD	50-18-0	C ₇ H ₁₅ Cl ₂ N ₂	261,1	0,63
CFA	882-09-7	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214,6	2,88
DCF	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,1	4,51
DEET	134-62-3	C ₁₂ H ₁₇ NO	191,3	2,02
DMT	60-51-5	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229,3	0,78
EST	53-16-7	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270,4	3,13
GFZ	25812-30-0	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	250,3	3,40
HCT	58-93-5	C ₇ H ₈ ClN ₃ O ₄ S ₂	297,7	-0,07
IBP	15687-27-1	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,3	3,97
IMD	138261-41-3	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O	255,7	0,57
IHX	66108-95-0	C ₁₉ H ₂₆ I ₃ N ₃ O ₉	821,1	-0,5
IPM	60166-93-0	C ₁₇ H ₂₂ I ₃ N ₃	777,1	-2,42
IPT	34123-59-6	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206,3	2,5
MTM	41394-05-2	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	202,2	0,83
MTP	37350-58-6	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	267,4	1,88
MDZ	443-48-1	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃	171,2	0,09
SMX	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ N ₃ S	253,3	0,89
TBT	886-50-0	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241,4	3,74

El análisis de CEs se realizó de forma similar al procedimiento seguido por Jelic y col. [159]. En primer lugar, las muestras fueron filtradas con filtros de fibra de vidrio de 1 µm (Whatman) seguido a continuación de una

Materiales y métodos

filtración con filtros de fluoruro de polivinilideno de 0,45 μm (Durapore). A continuación, se midieron 50 mL de muestra a los que se añadió 1 mL de Na_2EDTA (Sigma-Aldrich) al 0,1% y se ajustó el pH a 2,5 utilizando HCl. Seguidamente, los CEs se separaron por extracción en fase sólida (cartuchos TELOS ENV, 6 cc, 200 mg) usando un sistema de vacío Baker y posteriormente fueron extraídos con metanol para su análisis. Posteriormente, se realizó la separación de los diferentes compuestos mediante cromatografía líquida inyectando 10 μL de muestra en un módulo de válvula de columna Varian 550-LC donde se utilizó una columna C18 (3 μM , 2,5 \times 100 mm). Previamente las muestras fueron pasadas por una columna trampa C18.

Las fases móviles utilizadas fueron: (A) 0,9% de ácido acético glacial en agua ultra pura Milli-Q® y (B) 100% de acetonitrilo (velocidad de flujo: 250 $\mu\text{L}/\text{min}$). Las condiciones de inicio fueron: B al 2% durante 5 segundos, seguido de un aumento al 30% en los 5 segundos siguientes. El porcentaje de acetonitrilo fue aumentado linealmente hasta el 100% durante 7 minutos y se mantuvo durante 2 minutos. Posteriormente, se disminuyó el porcentaje de B a las condiciones iniciales, permaneciendo así durante 4 minutos (reequilibrio de la columna). Tras cada muestra inyectada se llevó a cabo la limpieza de todo el sistema mediante la inyección por triplicado de metanol al 70%. Para la recolección de los datos y su procesamiento se utilizó un espectrómetro de masas de triple cuádrupolo Varian 325-MS junto con el software Varian MS Workstation 6.9.3. Dependiendo del compuesto, se utilizó para el análisis ionización por electronebulización (ESI) positiva o negativa. Los parámetros utilizados en el espectrómetro de masas fueron: Gas de colisión: 2 mTorr argón, gas de secado API: 25 psi, temperatura de secado API: 250 $^{\circ}\text{C}$, gas nebulizador: 55 psi, voltaje de la

aguja: 5000 V, voltaje de pulverización: 600 V, temperatura de gas vortex: 250 °C, presión del gas vortex: 20 psi. Para determinar el espectro de masas de cada analito se infundieron disoluciones de cada analito en la fase A con una concentración de 5 µg/mL y un flujo de 20 µL/min. En la **tabla 3.4** se puede ver un resumen de los iones precursores y producto analizados y la energía de colisión utilizada en cada caso.

La cuantificación de cada compuesto fue llevada a cabo mediante la utilización de una curva de calibración interna preparada con concentraciones estándar en un intervalo entre 1 y 50 µg/L. Para corregir las posibles pérdidas en el proceso de extracción con cartucho se utilizaron como patrones internos compuestos deuterados o marcados con ¹³C.

Las constantes cinéticas de oxidación de cada compuesto se obtuvieron de la pendiente de la recta obtenida en la representación del logaritmo neperiano de la concentración dividido por la concentración inicial, frente al tiempo, según una cinética de primer orden como se describe en bibliografía [72,160,161].

Materiales y métodos

Tabla 3.4. Resumen de los iones precursores y sus productos y energías de colisión para cada compuesto.

Compuesto	Tiempo retención (min)	ESI	Ion precursor (m/z)	Ion cuantificador (m/z)	Energía colisión (eV)	Ion cualificador (m/z)	Energía colisión (eV)
4-AAA	3.1	+	246	228	12	83	12
ATN	2.9	+	267	145	24	116	18
ATZ	5.6	+	217	138	20	174	22
AZX	6.9	+	404	372	14	329	30
BPA	5.7	-	227	212	18	133	26
BPZ	9.3	+	305	106	22	249	10
CFN	3.1	+	195	138	18	110	20
CBZ	4.7	+	237	194	18	152	34
CPD	3.9	+	262	141	19	234	14
CFA	6.0	-	213	127	14	85	12
DCF	7.2	-	295	250	12	214	32
DEET	5.7	+	192	119	14	72	16
DMT	3.9	+	230	125	20	88	12
EST	6.4	-	269	145	35	183	30
GFZ	8.1	-	249	121	12	127	12
HCT	3.3	-	296	205	25	268	25
IBP	7.4	-	205	161	10	-	-
IMD	3.8	+	256	209	14	175	15
IHX	2.9	+	822	375	47	603	28
IPM	2.9	+	778	558	24	387	20
IPT	5.7	+	207	72	16	165	32
MTM	3.6	+	203	175	14	77	26
MTP	3.1	+	268	74	20	116	18
MDZ	3.1	+	172	82	22	128	22
SMX	4.0	+	254	156	14	92	26
TBT	6.9	+	242	91	26	186	16

3.6.2. Agua real.

Con el objetivo de comprobar si los resultados obtenidos con aguas sintéticas son válidos para el tratamiento de aguas reales se llevaron a cabo experimentos fotocatalíticos con aguas residuales reales procedentes del tratamiento secundario de la EDAR de Estiviel, ubicada en Toledo (España). Dicho agua fue mantenida bajo refrigeración hasta su uso para evitar el cambio de sus características. Además, antes de usarla, se agitó vigorosamente para lograr su homogeneización.

El análisis de CEs presentes en el agua a lo largo del tratamiento se llevó a cabo de la misma forma que la explicada en el apartado anterior para el caso de un agua sintética. En el caso de la inactivación bacteriana se llevaron a cabo medidas de microorganismos aerobios totales. El procedimiento empleado fue similar al explicado anteriormente para la medición de *E. coli* pero utilizando en este caso TSA agar como medio de cultivo sólido en placas.

3.7. Modelado del transporte de radiación.

Para llevar a cabo el modelado del transporte de radiación se utilizó el software comercial Ansys Fluent 14.5. Este programa está basado en el método de los volúmenes de control finitos para discretizar y resolver numéricamente las ecuaciones diferenciales. Este método se basa en dividir el sistema a estudiar en un número de volúmenes de control llamados celdas, que no se solapan entre sí, siendo de esta forma el volumen total a estudiar la suma de todas las celdas consideradas. Una vez realizada la discretización, el siguiente paso es la integración de las ecuaciones diferenciales utilizadas en cada celda, produciéndose como resultado una versión algebraica de la ecuación, que puede ser resuelta de forma matricial.

Materiales y métodos

Para llevar a cabo este proceso, en primer lugar, es necesario realizar la representación de los sistemas fotocatalíticos en el editor de geometrías del programa. Puesto que en el desarrollo de este trabajo se estudió únicamente el transporte de radiación, solo se representaron las zonas del sistema fotocatalítico afectadas por este fenómeno (fuente de iluminación, volumen de reacción y el aire comprendido entre los sistemas de iluminación y el volumen de reacción). Además, con el objetivo de simplificar el modelo, se asumió que las paredes del reactor no tienen ningún efecto sobre la distribución de la luz y se representaron con grosor cero.

Una vez definidas las diferentes geometrías se llevó a cabo la discretización espacial (mallado) con el programa Ansys Meshing incorporado dentro de Ansys Fluent. La malla definida debe tener una calidad suficiente para ser capaz de resolver los fenómenos a estudiar sin que el cálculo falle y debe proporcionar una solución independiente del número de celdas. Durante el desarrollo de este trabajo se definieron mallas con calidades suficientemente altas para considerar una solución real, pero utilizando la menor cantidad de recursos computacionales.

La resolución numérica de la RTE se llevó a cabo utilizando el método de la ordenada discreta (*Discrete Ordinate Method*, DOM) incorporado por el Software. Los valores de absorción y dispersión del catalizador fueron obtenidos de la bibliografía para el material Evonik P25 en suspensión acuosa [162]. Debido a que las fuentes de iluminación utilizadas son monocromáticas con un pico de emisión a 365 nm, estos valores fueron promediados para esta longitud de onda. La absorción volumétrica y los coeficientes de dispersión (en m^{-1}) se calcularon multiplicando los valores de absorción específica correspondientes (κ_λ , m^2/g), por la concentración de catalizador (C_{cat} , en g/m^3), como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$\kappa_{365} = 0,867 \times C_{\text{cat}} \quad (3.5)$$

$$\sigma_{365} = 4,655 \times C_{\text{cat}} \quad (3.6)$$

Por otro lado, se definió la función de fase (función de probabilidades que describe la distribución direccional de la radiación dispersa) como una función de fase de Henyey-Greenstein (**ecuación 3.7**) según se propone en bibliografía [163], utilizándose un valor promedio del parámetro $g_{\lambda 365}$ de 0,528, también obtenido de la bibliografía [164].

$$p_{\lambda}(\theta) = \frac{1}{4\pi} \frac{(1-g_{\lambda}^2)}{(1+g_{\lambda}^2-2g_{\lambda}\cos\theta)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.7)$$

3.8. Caracterización de los catalizadores.

3.8.1. Propiedades ópticas.

La determinación de los parámetros ópticos es necesaria para la evaluación de la radiación absorbida por el catalizador, necesaria por ejemplo para el cálculo de los rendimientos cuánticos absolutos. Las propiedades ópticas también son necesarias para llevar a cabo diseños y escalados rigurosos, ya que permiten resolver la ecuación de transferencia de radiación. Además, la obtención de estos parámetros proporciona una idea del comportamiento cinético que podemos esperar de cada uno de ellos. Los parámetros ópticos se definen como:

- Coeficiente de absorción (κ): Proporciona una medida de la cantidad de energía absorbida total.
- Coeficiente de dispersión (σ): Hace referencia a la dispersión de la luz producida por la interacción con el catalizador.

- Coeficiente de extinción (β): Proporciona una medida de la atenuación de la luz al pasar por una disolución determinada. El coeficiente de extinción es la suma de los coeficientes de absorción y dispersión (**ecuación 3.8**).
- Función de fase (p): Describe la distribución direccional de la radiación dispersada. Como se comentó anteriormente en el apartado 3.7, la función de fase de Henyey-Greenstein (**ecuación 3.7**) se considera adecuada para representar el comportamiento de materiales de TiO₂. El Factor de asimetría de la función de fase Henyey-Greenstein se representa como (g).

$$\beta = \kappa + \sigma \quad (3.8)$$

3.8.1.1. Catalizadores homogéneos.

La obtención de los parámetros ópticos es sencilla cuando se utilizan catalizadores homogéneos ya que se puede despreciar la dispersión de la radiación considerándose únicamente la absorción, que será igual en este caso al coeficiente de extinción. Además, sabiendo que el coeficiente de extinción se define según la **ecuación 3.9**, se puede calcular la absorción mediante el uso de un espectrofotómetro (**figura 3.14**).

$$\beta \left(\frac{1}{\text{cm}} \right) = -\text{Ln Trasmítancia (T)} = -\text{Ln} \frac{I}{I_0} / \text{Paso óptico} \quad (3.9)$$

Los coeficientes de absorción del catalizador Fe-citrato se calcularon usando la absorbancia medida en un espectrofotómetro UV/vis (Biochrom Libra S22) utilizando un paso óptico de 1 cm, según el siguiente procedimiento:

$$abs = -\log \frac{I}{I_0} \longrightarrow \frac{I}{I_0} = 10^{abs} \longrightarrow \beta \left(\frac{1}{\text{cm}} \right) = K \left(\frac{1}{\text{cm}} \right) = -\text{Ln} \frac{I}{I_0}$$

La obtención del coeficiente de extinción específico se realizó dividiendo el coeficiente de extinción entre la concentración del catalizador, según la siguiente ecuación:

$$\beta^* \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right) = K^* \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right) = \beta \left(\frac{1}{\text{cm}} \right) \times C \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \quad (3.10)$$

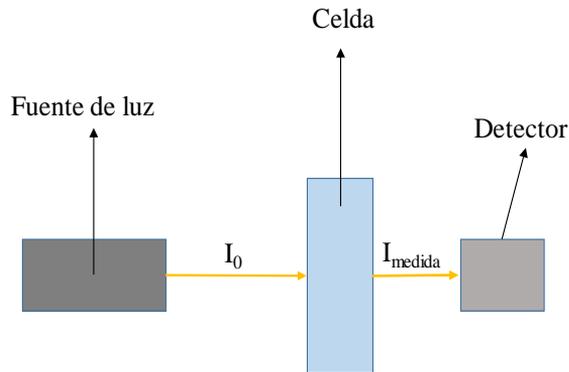


Figura 3.14. Medida de la radiación transmitida directa mediante un espectrofotómetro.

3.8.1.2. Catalizadores no homogéneos.

Cuando se utilizan catalizadores heterogéneos, la obtención de los parámetros ópticos no resulta tan evidente, ya que se producen fenómenos de absorción y dispersión de forma simultánea. Mientras que el coeficiente de extinción se puede seguir calculando de forma sencilla mediante el uso normal de un espectrofotómetro, se requieren medidas adicionales para la obtención del coeficiente de absorción. Una vez conocido el coeficiente de absorción es posible la obtención del coeficiente de dispersión despejándolo de la **ecuación 3.8**.

Cabrera y col. [165] propusieron experimentos adicionales para medir la radiación dispersa frontalmente mediante la utilización de un espectrofotómetro acoplado a una esfera integradora (**figura 3.15**). Con

estas medidas consiguieron medir la radiación tanto directa como dispersa transmitida frontalmente. Sin embargo, con estas medidas no se está cuantificando la radiación reflejada hacia atrás, por lo que la absorbancia no puede ser directamente calculada.

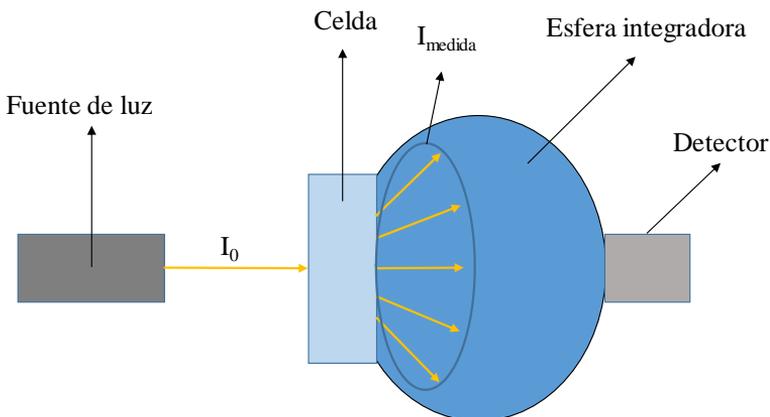


Figura 3.15. Medida de la radiación difusa transmitida frontalmente mediante un espectrofotómetro acoplado a una esfera integradora.

Satuf y col. [166] propusieron una mejora de este procedimiento mediante la medida de la radiación reflejada hacia atrás mediante el uso, de nuevo, de una esfera integradora, según se puede ver en la **figura 3.16**. El rayo de radiación entra en la esfera integradora con una dirección que no está apuntando a la celda ni al detector. De esta forma, la radiación retrodispersada desde la suspensión es recogida por el detector.

Para la obtención de los parámetros ópticos de los catalizadores heterogéneos utilizados en este trabajo se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Varian Cary 500 acoplado a un ordenador. La esfera integradora utilizada es de PTFE y tiene un diámetro de 110 mm. El espesor de la celda óptica utilizada fue de 1 cm. Se realizaron medidas de transmitancia directa, transmitancia difusa y reflectancia, para longitudes de onda comprendidas entre 300 y 450 nm y para concentraciones entre 0,01 y 1 g/L. Cada medida

fue realizada por duplicado para asegurar la correcta obtención de los parámetros cinéticos. El coeficiente de extinción se obtuvo de forma directa según la **ecuación 3.9**. Los coeficientes de absorción y scattering y la función de fase fueron inicialmente supuestos y se resolvió la ecuación RTE mediante DOM. Los resultados obtenidos se compararon con las medidas experimentales y se realizaron sucesivas iteraciones con el fin de minimizar el error.

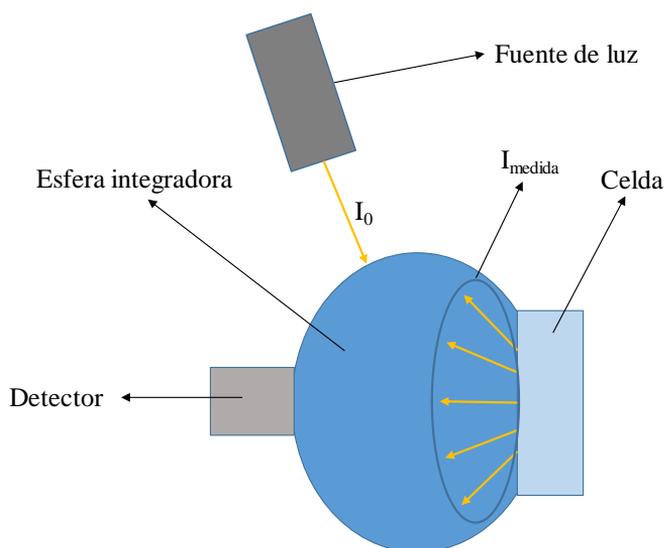


Figura 3.16. Medida de la radiación difusa reflectada mediante un espectrofotómetro acoplado a una esfera integradora.

3.8.2. Difracción de rayos X.

Se obtuvieron difractogramas de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) mediante un equipo Philips X'PERT MPD, utilizando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ y un ángulo de barrido 2θ de 10 a 90° con un tamaño de paso de $0,01^\circ$ y tiempo de adquisición de 2 s. La aplicación de esta técnica permitió determinar de forma cualitativa la presencia e intensidad de las fases cristalinas del dióxido de titanio anatasa y rutilo.

3.8.3. Isotermas de adsorción-desorción y área BET.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se midieron utilizando un equipo AutoSorb (Quantachrome Instruments). El área superficial se calculó utilizando el modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET) utilizando la rama de adsorción.

3.8.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La topología superficial se exploró mediante microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM) utilizando un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 ESEM acoplado tanto a un detector GSE (del inglés *gaseous secondary electron*), como a un detector BSE (del inglés *backscatter electron*).

3.8.5. Reflectancia difusa (DRS).

Los espectros de reflectancia difusa (*diffuse reflectance spectroscopy*, DRS) se obtuvieron en un espectrofotómetro VARIAN CARY 500 acoplado a una esfera integradora. Los valores de band gap se calcularon teniendo en cuenta la proporcionalidad entre la función Kubelka-Munk $F(R)$ y la absorbancia, por extrapolación de la parte lineal del espectro de reflectancia representado como $(F(R) \times E)^\gamma$ vs E . Donde E representa la energía del fotón y γ es una constante que puede tomar diferentes valores dependiendo del tipo de transición electrónica

3.9. Preparación de espumas fotocatalíticas tridimensionales.

La preparación de las espumas se realizó mediante el recubrimiento de espumas comerciales de ZrO_2 suministradas por Insertec SA, de 2,5 cm de alto, 3 cm de diámetro interno, 5 cm de diámetro exterior y una porosidad

de 10 poros por pulgada. Para su recubrimiento se prepararon suspensiones de los diferentes catalizadores con una concentración de 10 g/L. Las espumas de ZrO_2 fueron sumergidas durante unos segundos en las suspensiones y posteriormente agitadas para eliminar el catalizador sobrante, impidiendo el taponamiento de los poros. Se secaron durante una hora a 100 °C tras lo cual fueron calcinadas a 500 °C durante dos horas, siendo la velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto [167]. La cantidad de catalizador soportada en cada una de las espumas se midió por diferencia de pesada antes y después del proceso. Para alcanzar la carga de catalizador deseada se repitió el proceso completo las veces necesarias. En la **figura 3.17** se puede ver tanto el soporte de ZrO_2 utilizado como una espuma después de ser recubierta.

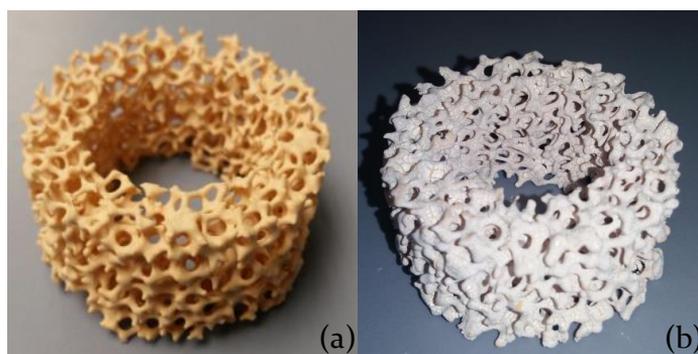


Figura 3.17. (a) Soporte de ZrO_2 y (b) espuma fotocatalítica de TiO_2 .

3.10. Realización de los experimentos.

Antes de llevar a cabo los experimentos con los catalizadores no soportados se realizaron suspensiones madre de concentración 10 g/L para los catalizadores basados en TiO_2 y de 1000 ppm en el caso del catalizador Fe-citrato, con el objetivo de asegurar una correcta mezcla una vez añadidos al reactor. En el caso de los catalizadores soportados, simplemente se

Materiales y métodos

introdujeron al reactor antes de añadir el resto de reactivos. Una vez catalizador y reactivos se encontraban dentro del reactor se mantuvo en agitación durante 5 minutos para asegurar una mezcla completa. Una vez pasados los 5 minutos se procedió a encender el sistema de iluminación, empezando la reacción en ese momento. Tanto el reactor como el tanque agitado auxiliar se cubrieron con mantas negras para impedir la entrada de luz desde el exterior que pudiese intervenir en el proceso. El muestreo se realizó mediante el uso de una jeringuilla con un tubo, recogiendo la muestra del fondo del depósito de reacción. Las muestras fueron almacenadas hasta su análisis en botes recubiertos con papel de aluminio para, de nuevo, evitar la entrada de luz desde el exterior. En el caso de las reacciones foto-Fenton la comprobación del no agotamiento del H_2O_2 se realizó mediante el uso de tiras reactivas Quantofix peróxido.

4. Resultados y discusión

4.1. Optimización de la distribución de luz en el reactor fotocatalítico.

El desarrollo de la tecnología LED en el UV ha revolucionado los procesos fotocatalíticos debido a sus importantes ventajas sobre las fuentes de iluminación tradicionales de mercurio, principalmente por su mayor eficiencia energética. Sin embargo, el uso de LED también introduce cambios importantes en la distribución de la luz dentro del reactor que deben tenerse en cuenta. En la bibliografía se pueden encontrar algunos estudios comparativos del rendimiento del uso de sistemas LED y lámparas de mercurio. Ghosh y col. [168] evaluaron las eficiencias de la oxidación fotocatalítica de 4-clorofenol usando fuentes LED, lámparas convencionales de mercurio y luz solar [168]. Los resultados demostraron que el rendimiento de los LED de alta intensidad era superior al obtenido con luz solar y similar al obtenido con una lámpara convencional. Otro estudio es el llevado a cabo por Levine y col. [169]. En él se compara la eficiencia en la oxidación de etanol de un sistema basado en LED y una luz negra fluorescente UV-A, trabajando con los mismos valores de irradiancia. Los resultados muestran una menor eficiencia de eliminación con el uso del sistema LED, que se atribuye a una irradiancia no uniforme sobre el fotocatalizador. Resultados similares fueron obtenidos por Kim y col. [170] en la fotooxidación de cianuro. Por lo tanto, una pregunta clave que debe plantearse es cómo seleccionar la combinación óptima de variables relacionadas con las fuentes de iluminación y el diseño del reactor [171].

En este apartado de la tesis se ha llevado a cabo un estudio enfocado a la comparación exhaustiva de dos fuentes diferentes de iluminación UV-A

con diferente distribución de luz: una lámpara fluorescente de mercurio (Hg-FL) y un sistema de iluminación basado en 8 LED. El estudio se ha basado en el cálculo teórico de la distribución de la luz dentro del reactor y su influencia en la eficiencia fotocatalítica. Las conclusiones de este estudio llevaron al diseño de una tercera fuente de UV-A, basada en un sistema de 40 LED, que permitió la validación de la hipótesis sobre cómo la distribución de la luz dentro del reactor influye en la eficiencia fotónica. La distribución teórica de la luz se modeló para explicar la relación entre la velocidad de reacción y la distribución de la luz. Para evaluar la eficiencia fotónica de cada sistema y teniendo en cuenta que varios autores han señalado la existencia de ciertas diferencias entre la oxidación fotocatalítica de los compuestos orgánicos y la inactivación de microorganismos [156,172], se eligieron dos contaminantes como modelos. Por un lado, se utilizó la oxidación fotocatalítica de metanol a formaldehído como reacción química modelo, mientras que, por otro lado, se seleccionó la bacteria *E. coli* como microorganismo modelo patógeno para evaluar la desinfección. Todos los experimentos de este estudio se llevaron a cabo en un reactor anular de 15 cm de largo, 3 cm de diámetro interno y 5 cm de diámetro exterior. El catalizador utilizado fue dióxido de titanio Evonik P25.

4.1.1. Cálculo de la distribución de la luz.

Para elegir la fuente de luz óptima a ser usada en un sistema fotocatalítico es necesario considerar la forma en la que se distribuye la luz en el interior del reactor, ya que este hecho puede desempeñar un papel muy importante en la eficiencia fotónica del sistema.

La radiación incidente dentro del reactor, para cada una de las fuentes de iluminación utilizadas, se calculó mediante la utilización del software

Ansys Fluent 14.5, utilizando el modelo descrito por Casado y col. [173]. En primer lugar, se llevó a cabo la representación del sistema fotocatalítico en el editor de geometrías que incorpora el software. Puesto que los perfiles de radiación en el interior del reactor no se ven afectados por el resto del sistema fotocatalítico, solo se representó la fuente de iluminación, el volumen de reacción y el aire comprendido entre los sistemas de iluminación y el volumen de reacción. Con el objetivo de simplificar el modelo se asumió que las paredes del reactor no tienen ningún efecto sobre la distribución de la luz y se representaron con grosor cero. Como se puede ver en la **figura 4.1** el área de emisión de luz para la lámpara Hg-FL es mucho mayor que en los sistemas LED, lo que afectará a la distribución de la luz en el reactor.

Una vez representados los diferentes casos se llevó a cabo la discretización del reactor mediante la herramienta de mallado Ansys Meshing. Los sistemas se dividieron en un total de 6644, 107561 y 440523 celdas para los sistemas Hg-FL, 8 LED y 40 LED, respectivamente. El número de celdas se corresponde con el número de divisiones que realiza el programa, en cada una de las cuales se llevaran a cabo los cálculos del modelo utilizado. Números de celda bajos darán lugar a cálculos muy poco precisos mientras que números de celdas elevados necesitarán una cantidad muy elevada de tiempo para resolverse. En los casos estudiados se fijaron valores para los cuales el transporte de radiación en el reactor se encuentra bien representado y, a su vez, en los que el tiempo de cálculo no fuese excesivamente elevado.

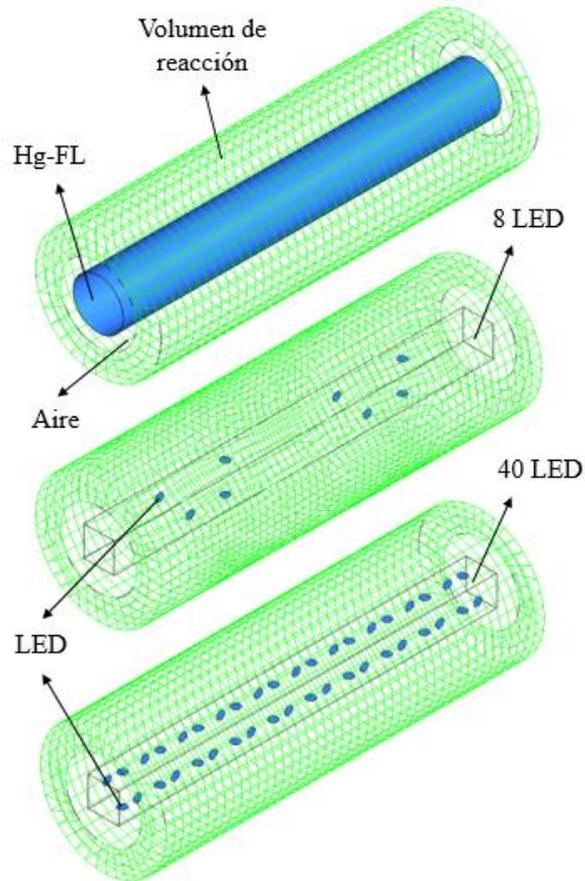


Figura 4.1. Representación de los diferentes sistemas de iluminación en el editor de geometrías de Ansys Fluent 14.5.

El hecho de que el cálculo se haya llevado a cabo con un mayor número de celdas en los sistemas LED es debido a que la existencia de diferentes zonas de emisión distribuidas a lo largo del reactor hace menos homogénea la distribución de la luz, aumentando la complejidad de los cálculos y haciendo por lo tanto necesario el aumento del número de celdas para lograr resultados independientes del mallado. En la **figura 4.2** se puede ver un corte longitudinal del mallado del reactor cuando se usan las lámparas Hg-FL y 40 LED.

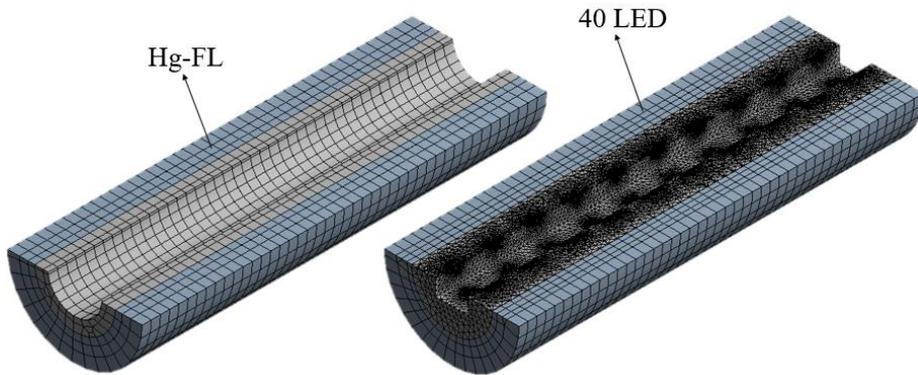


Figura 4.2. Corte longitudinal del mallado del reactor cuando se usan las lámparas Hg-FL y 40 LED.

Una vez realizado el mallado del reactor se procedió a resolver la ecuación de transferencia de radiación mediante el método de ordenadas discretas incorporado en el programa y se obtuvo la radiación incidente en todo el espacio del reactor. Las propiedades ópticas de las suspensiones acuosas del catalizador P25 se tomaron de la literatura [162] y se introdujeron en el modelo para considerar los fenómenos de absorción y dispersión, eligiéndose una concentración de referencia de catalizador P25 de 0,1 g/L. En la **figura 4.3** se muestra la representación de la radiación incidente a lo largo de un plano longitudinal dentro de la zona de reacción para cada dispositivo de iluminación cuando se fija la misma emisión total. Como era de esperar teniendo en cuenta la superficie emisora de cada uno de los sistemas de iluminación, se observa una distribución de la luz completamente diferente en cada caso, siendo la más homogénea la de la lámpara Hg-FL y la menos homogénea la del sistema de 8 LED.

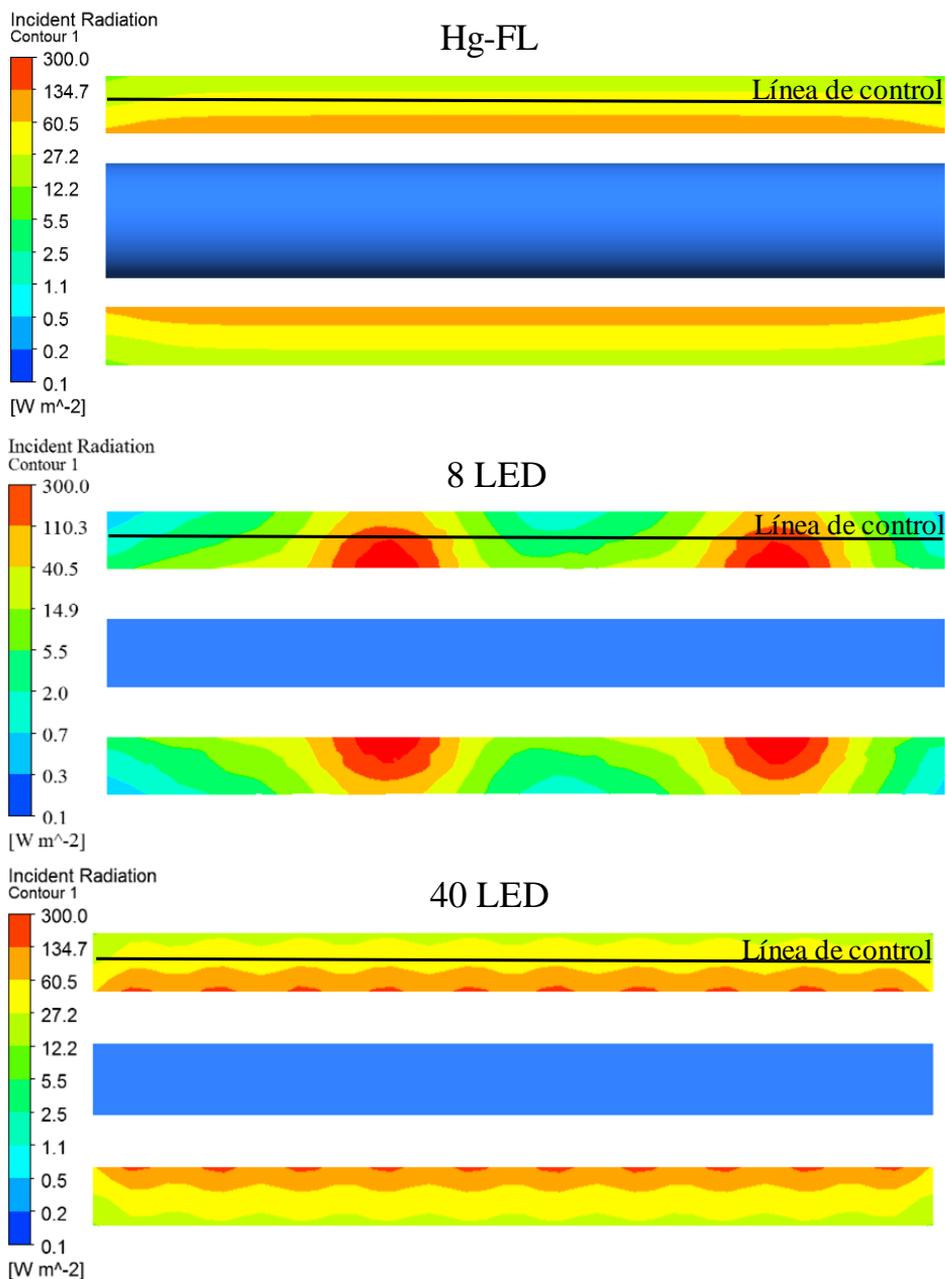


Figura 4.3. Representación de la radiación incidente a lo largo de un plano longitudinal dentro de la zona de reacción para los tres sistemas de iluminación empleados.

Resultados y discusión

El valor de la radiación incidente a lo largo de la línea de control mostrada en la **figura 4.3** también se calculó para un valor de radiación incidente total de $2,8 \times 10^{-6}$ E/L·s y se puede ver en la **figura 4.4**. En ella se puede observar cómo en el caso de la lámpara Hg-FL se logra una distribución muy homogénea de la luz. Sin embargo, en el caso del sistema de 8 LED, existen áreas con valores de irradiación muy elevados correspondientes a los lugares donde están ubicados los LED, mientras que otras áreas permanecen prácticamente en oscuridad. Por otro lado, el sistema de 40 LED representa un caso intermedio en el que la homogeneidad de la distribución de la luz se ha mejorado con el aumento del número de LED, pero no ha podido alcanzar el nivel de homogeneidad alcanzado con la lámpara Hg-FL. Es necesario tener en cuenta que la línea estudiada está alineada con el conjunto de LED, por lo que no representa la totalidad del reactor.

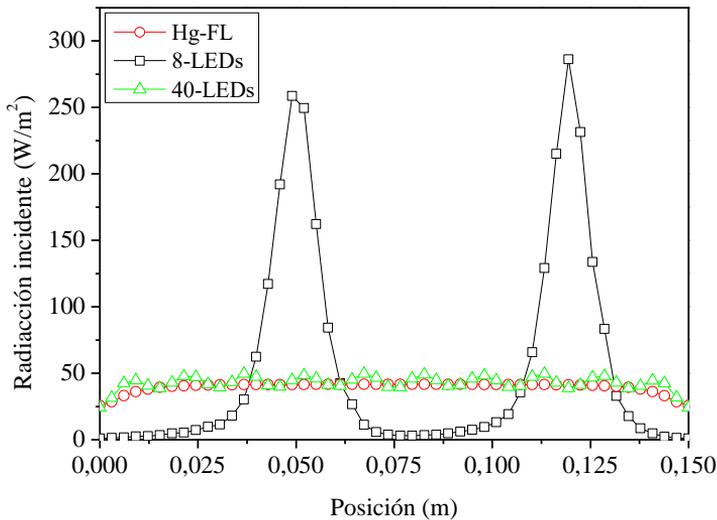


Figura 4.4. Radiación incidente calculada a lo largo de una línea de control colocada en el interior del espacio de reacción, para una radiación incidente total de $2,77 \times 10^{-6}$ E/L·s.

Con el objetivo de tener una herramienta de evaluación exhaustiva de la distribución de la luz a lo largo del reactor, se calculó el índice de uniformidad de la radiación incidente. Este índice representa cómo una determinada variable varía a lo largo de toda una superficie, donde un valor de 1 representa una uniformidad total [174]. Para su cálculo se eligieron cinco planos longitudinales que, debido a las simetrías de los sistemas de iluminación, representan correctamente el comportamiento de todo el reactor (**figura 4.5**).

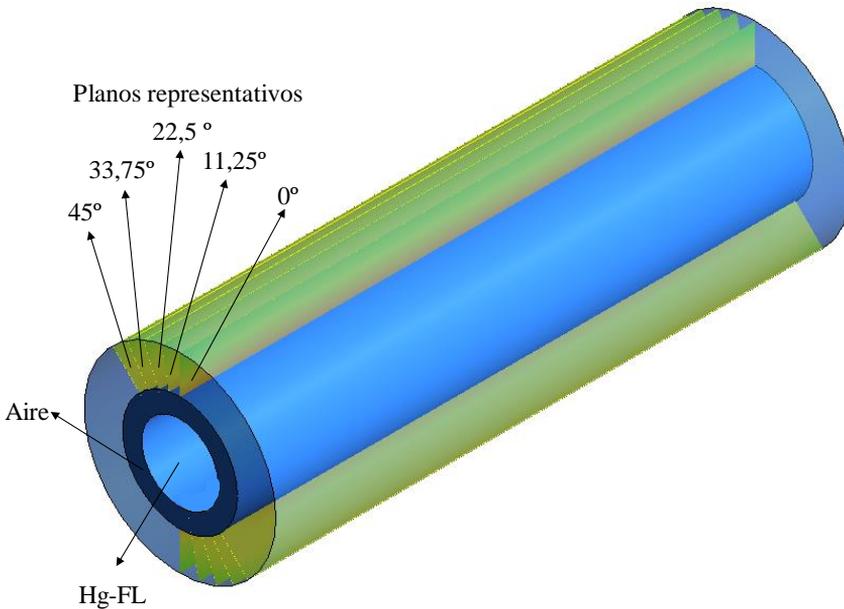


Figura 4.5. Planos representativos del espacio de reacción para el caso de la lámpara Hg-FL.

El índice de uniformidad global para cada sistema de iluminación, fue calculado mediante la realización de un promedio ponderado de los índices de uniformidad obtenidos para cada plano considerando la radiación incidente total en cada uno de ellos, según la ecuación:

$$I. \text{uniformidad} = \frac{\sum I. \text{uniformidad}_{\text{plano}} \times \text{Radiación Incidente}_{\text{plano}}}{\sum \text{Radiación incidente}_{\text{plano}}} \quad (4.1)$$

Resultados y discusión

Los valores de los índices de uniformidad de cada plano, así como de la radiación incidente total en cada uno de ellos, se pueden ver en la **tabla 4.1**. Los valores calculados para los índices de uniformidad globales fueron de 0,685, 0,382 y 0,559 para la lámpara Hg-FL, y los sistemas de iluminación de 8 y 40 LED, respectivamente. Estos resultados confirman que la mejor distribución de luz se obtiene cuando se usa la lámpara Hg-FL. También es importante observar que un aumento en el número de LED conduce a un aumento significativo en la homogeneidad del reactor, lo que puede tener implicaciones importantes en la eficiencia fotónica del sistema. Los valores del índice de uniformidad también se calcularon para diferentes valores de radiación incidente, obteniéndose valores similares a los obtenidos anteriormente, lo que significa que el valor de la radiación incidente total no tiene un efecto significativo sobre la homogeneidad del reactor cuando se usa la misma fuente de iluminación.

Tabla 4.1. Valores de índice de uniformidad y de radiación incidente total para 5 planos representativos del reactor, para los diferentes sistemas de iluminación.

Plano	Índice de uniformidad			Radiación incidente total (W/m ²)		
	Hg-FL	8-LED	40-LED	Hg-FL	8-LED	40-LED
1	0,686	0,261	0,453	73,1	162,8	35,6
2	0,687	0,560	0,726	68,9	56,5	35,6
3	0,683	0,393	0,749	71,8	53,1	32,7
4	0,682	0,297	0,650	72,1	77,1	49,1
5	0,685	0,510	0,510	71,7	126,2	83,8

Además, también se llevó a cabo el cálculo del índice de uniformidad para valores más altos de concentración de catalizador P25. La tendencia general observada fue la disminución en los valores del índice de uniformidad (**tabla 4.2**) cuando se aumenta la concentración de catalizador. Esta

tendencia puede explicarse teniendo en cuenta que al aumentar la dosis de catalizador se produce una mayor absorción de fotones en las áreas más cercanas a la fuente de luz, produciendo una disminución más notable de la luz incidente en el perfil radial del reactor.

Tabla 4.2. Valores del coeficiente de uniformidad para tres concentraciones de catalizador P25.

	Índice de uniformidad		
P25 (g/L)	0,1	0,25	0,5
Hg-FL	0,685	0,579	0,493
8 LED	0,382	0,275	0,225
40 LED	0,559	0,477	0,424

4.1.2. Radiación incidente y potencia consumida.

Con el objetivo de determinar la cantidad total de fotones incidentes en el reactor, se llevaron a cabo experimentos actinométricos para diferentes condiciones de emisión de los sistemas de iluminación. En los sistemas LED, la radiación incidente se modificó mediante el control de la energía eléctrica, mientras que en el caso de la lámpara Hg-FL se usaron filtros neutros, con diferentes porcentajes de opacidad, para modificar la radiación incidente. Sin embargo, el consumo eléctrico permaneció inalterado. En la **figura 4.6** se puede ver un ejemplo de datos obtenidos en reacciones actinométricas llevadas a cabo usando la lámpara Hg-FL con diferentes filtros neutros. Los valores obtenidos de concentración de Fe^{2+} se representaron frente al tiempo y se obtuvo la pendiente, que se corresponde con la velocidad de reacción. Puesto que el rendimiento cuántico de la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} tiene un valor conocido de 1,21 mol/E [148], es posible realizar el cálculo de la radiación incidente en cada caso. Cada

Resultados y discusión

reacción actinométrica se repitió al menos dos veces, con el fin de obtener un valor promedio lo más representativo posible. En la **tabla 4.3** se pueden ver los valores promedio de velocidad de reacción de la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y el cálculo de la radiación incidente.

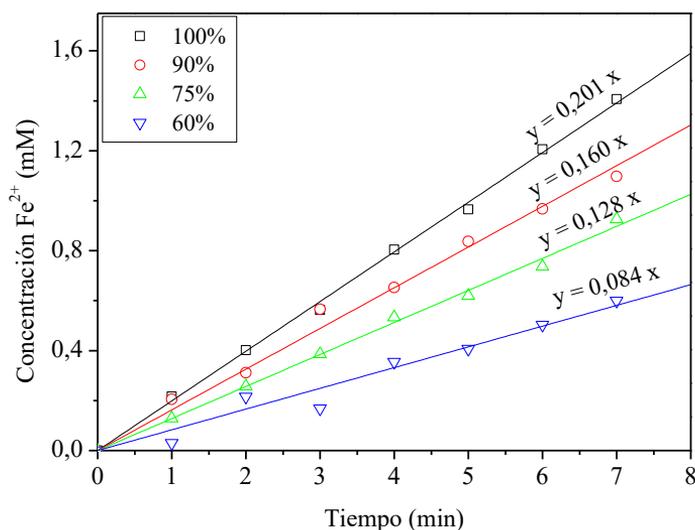


Figura 4.6. Ejemplo de reacciones actinométricas para la lámpara Hg-FL.

Como es bien sabido, un aumento en la corriente eléctrica del LED provoca un aumento en la cantidad de luz emitida. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta relación no es completamente lineal, debido a una disminución en la eficiencia del LED para intensidades de corriente mayores. Esto significa que la radiación incidente no es proporcional al consumo de energía eléctrica cuando se usan altas corrientes de trabajo, como lo confirman los resultados mostrados en la **figura 4.7**. Es importante tener en cuenta que, para un mismo consumo de energía eléctrica, el sistema de 40 LED funciona con una intensidad cinco veces menor que el sistema de 8 LED, ya que presenta una cantidad de LED cinco veces mayor. Si se

calcula la eficiencia de ambos sistemas, en términos de fotones producidos por unidad de energía consumida, se obtiene un valor promedio de 4,32 E/kWh para el sistema de 8 LED y un valor de 5,88 E/kWh para el sistema de 40 LED. Este resultado significa una mejora del 36% en la eficiencia de conversión de electricidad a luz del sistema de 40 LED respecto al de 8 LED, solo por el hecho de trabajar a intensidades de corriente menores y será un aspecto clave en la eficiencia global del proceso. En el caso de la lámpara Hg-FL el valor obtenido cuando no se utiliza ningún filtro atenuador es 1,4 E/kWh, siendo, como se esperaba, el sistema con la eficiencia de conversión de electricidad a luz más baja.

Tabla 4.3. Cálculo de la radiación incidente en el reactor mediante actinometrías.

Iluminación	Intensidad	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	Radiación incidente		
	A	mM/min	mE/L·min	E/L·s $\times 10^5$	E/L·Kwh
8-LED	4	0,016	0,013	0,022	0,46
	25	0,101	0,084	0,140	2,96
	50	0,200	0,165	0,275	5,83
	100	0,278	0,230	0,383	4,30
	200	0,502	0,415	0,691	3,89
	300	0,801	0,662	1,103	4,14
	400	0,882	0,729	1,215	3,42
40-LED	1	0,010	0,008	0,014	0,15
	10	0,136	0,112	0,187	2,10
	20	0,484	0,400	0,667	3,75
	40	0,744	0,615	1,025	3,84
	60	1,220	1,008	1,680	4,73
Hg-FL	100%	0,201	0,166	0,277	1,40
	90%	0,160	0,132	0,220	1,11
	75%	0,128	0,106	0,176	0,89
	60%	0,084	0,069	0,116	0,58

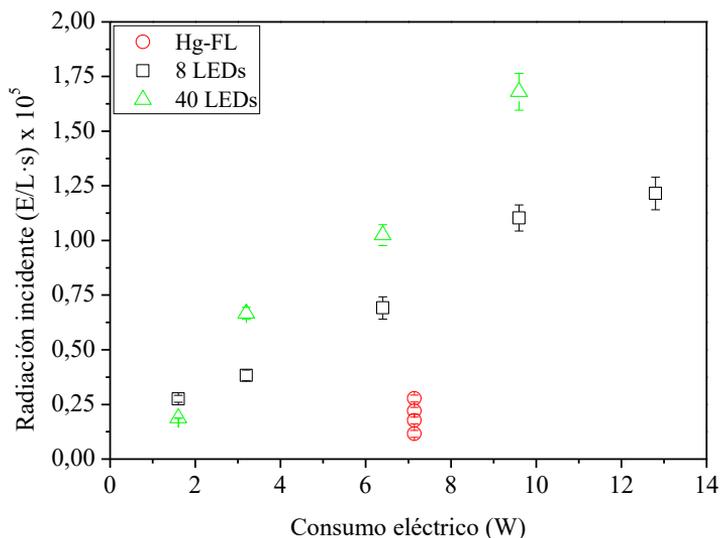


Figura 4.7. Radiación incidente frente a la potencia eléctrica consumida, para las tres fuentes de iluminación.

4.1.3. Optimización de la concentración de catalizador P25.

Con el fin de optimizar la concentración de catalizador a utilizar en los experimentos, se llevaron a cabo diferentes reacciones de oxidación de metanol para diferentes concentraciones de catalizador. Dichas reacciones se realizaron con el sistema de 8 LED y se estableció una intensidad de corriente fija de 400 mA para que pudiesen ser comparables. La concentración inicial de metanol fue fijada en un valor muy elevado (100 mM) con el objetivo de mantener su concentración prácticamente constante a lo largo de la reacción, facilitando de esta forma la obtención de la constante cinética. En la **figura 4.8** se puede ver un ejemplo de los valores medidos de concentración de formaldehído a lo largo de distintas reacciones de oxidación de metanol. En ella se puede ver cómo, bajo estas

condiciones, la cinética seguida es de orden 0 y, por lo tanto, los valores de las constantes cinéticas, para cada caso, se pueden obtener mediante un simple ajuste lineal de los datos obtenidos. Cada reacción fue repetida al menos 4 veces para asegurar la obtención de un valor real de la constante cinética, siendo el valor final representado el promedio de todas ellas. Además, se puede observar cómo tanto la reacción llevada a cabo en oscuridad como la reacción llevada a cabo sin catalizador tienen velocidades de reacción despreciables, por lo que las constantes que se obtengan en la oxidación de metanol pueden asociarse al proceso puramente fotocatalítico.

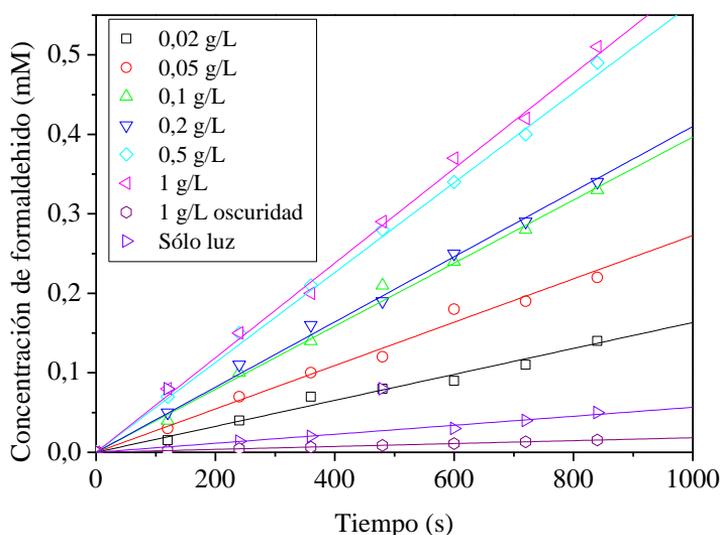


Figura 4.8. Formación de formaldehído para diferentes concentraciones de catalizador P25 para el sistema de iluminación de 8 LED trabajando a 400 mA.

Si representamos las constantes cinéticas obtenidas frente a la concentración de catalizador (**figura 4.9**), se puede observar cómo la velocidad de reacción aumenta a medida que se aumenta la concentración de catalizador hasta alcanzar un límite. A partir de ese valor, el aumento de

Resultados y discusión

la concentración ya no supone un incremento de los fotones absorbidos, por lo que se produce un uso no efectivo del catalizador P25. En el caso de este reactor el límite se alcanza para un valor de 0,1 g/L, por lo que será el valor utilizado para la realización de los subsecuentes experimentos de este apartado de la tesis.

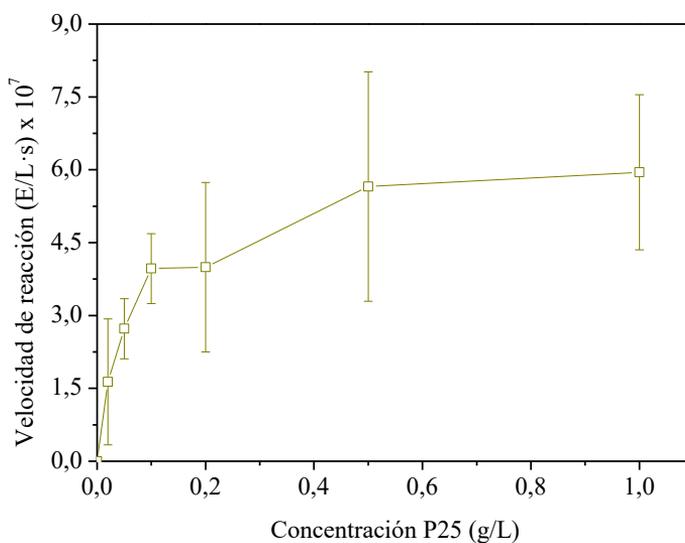


Figura 4.9. Optimización de la concentración de catalizador P25 para el reactor anular.

4.1.4. Oxidación fotocatalítica de metanol.

Las velocidades de reacción de formación de formaldehído promedio obtenidas en la oxidación de metanol, usando las diferentes fuentes de iluminación, para diferentes valores de irradiación, se muestran en la **figura 4.10**. En todos los casos se observa claramente una dependencia lineal entre la velocidad de reacción y la radiación incidente. Además, se puede observar cómo los valores de la velocidad de reacción para la lámpara Hg-FL son mucho más altos que en los sistemas LED para los mismos valores

de radiación incidente. Si se calcula la eficiencia fotónica como los moles de metanol oxidado por cada mol de fotones incidentes (pendientes de las rectas de la **figura 4.10**) se obtiene un valor de 5,89 para la lámpara Hg-FL, mientras que en el caso de los sistemas de 8 y 40 LED se obtienen valores de 2,9 y 4,9, respectivamente.

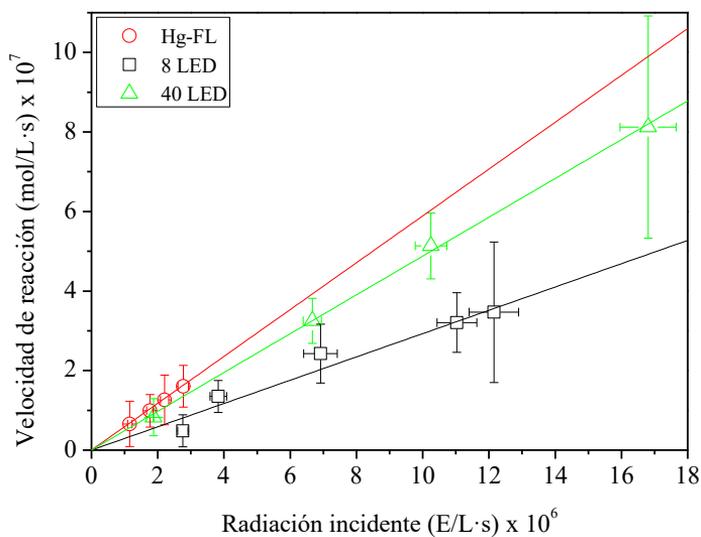


Figura 4.10. Velocidad de reacción de la formación de formaldehído frente a la radiación incidente, para las tres fuentes de iluminación.

Para explicar este comportamiento es necesario fijarse en la distribución de la luz alcanzada con cada uno de los sistemas de iluminación. En un estudio realizado por Boyjoo y col. [156] se desarrolló un modelo numérico de un reactor donde se usaba una lámpara fluorescente para llevar a cabo la oxidación de etanol. En él se determinó que, en las áreas del reactor más cercanas a la lámpara, donde se alcanza la radiación incidente más alta, la oxidación del etanol se producía de acuerdo a una cinética con un orden de reacción de 0,5. Sin embargo, en las regiones donde la radiación incidente era menor, la cinética de oxidación seguía un orden de reacción de 1 [175].

Resultados y discusión

Como se demostró en apartados anteriores, la uniformidad de la distribución de la luz a lo largo del reactor varía dependiendo de la fuente de iluminación utilizada. En las **figuras 4.3 y 4.4** se observó que, cuando se usan sistemas LED, hay una mayor proporción de áreas de reacción con altas concentraciones de radiación incidente en comparación con el uso de la lámpara Hg-FL. De acuerdo con la teoría formulada por Boyjoo y col. [175] esto significa que, cuando se utilizan sistemas LED, hay un mayor volumen del reactor en el cuál la cinética de oxidación es de orden 0,5 y como consecuencia se produce una disminución de la eficiencia fotónica del sistema.

Un comportamiento similar fue observado por Casado y col. [173]. En su estudio demostraron, mediante la utilización de un modelo de simulación numérica que, cuando se trabaja con concentraciones de radiación incidente elevadas, se produce una disminución de la eficiencia fotónica debido al aumento del efecto de recombinación de los pares electrón-hueco.

Es importante resaltar la diferencia de eficiencia fotónica obtenida para los dos sistemas de iluminación LED. Se puede observar que un aumento en el número de LED mejora considerablemente la eficiencia fotónica, debido a una mayor homogeneidad de la distribución de la luz en el interior del reactor que reduce las regiones con valores elevados de radiación incidente.

La **figura 4.11** confirma la existencia de una relación directa entre el índice de uniformidad calculado para cada sistema y su eficiencia fotónica correspondiente, que determinará la eficiencia global del proceso.

Cuando los resultados se analizan en términos de consumo energético, se puede ver (**figura 4.12**) cómo la mejor eficiencia fotónica de la lámpara Hg-FL es contrarrestada por su gran déficit en eficiencia energética

respecto a los sistemas LED. El sistema de 8 LED es capaz de producir 0,166 moles de formaldehído por kWh consumido, mientras que la lámpara Hg-FL produce 0,11 moles por kWh. Por otro lado, el sistema de 40 LED es el sistema de iluminación más eficiente de los tres estudiados, obteniéndose 0,367 moles de formaldehído por cada kWh. La mayor eficiencia de este sistema es debida a una mejora en la distribución de luz en comparación con el sistema de 8 LED y a una mejora en la conversión de electricidad en luz en comparación con la lámpara Hg-FL.

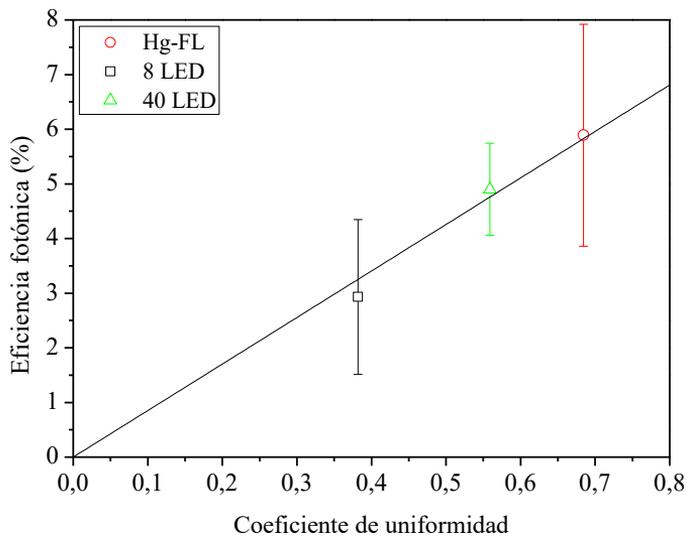


Figura 4.11. Eficiencia fotónica frente al coeficiente de uniformidad, para las tres fuentes de iluminación.

Resultados y discusión

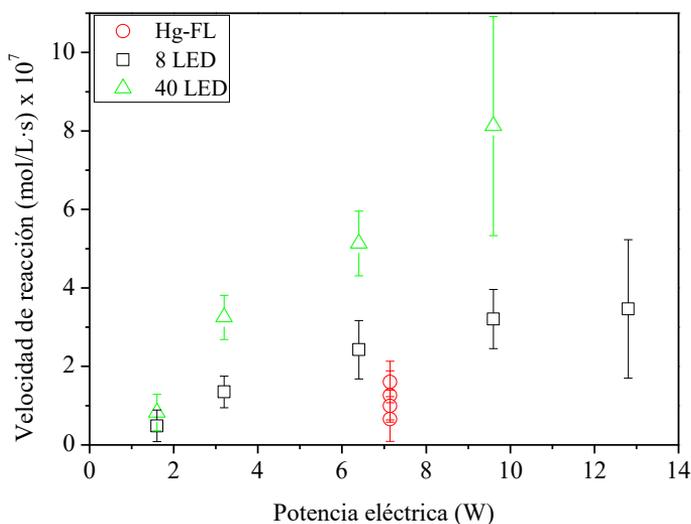


Figura 4.12. Velocidad de reacción de la formación de formaldehído frente a la potencia eléctrica consumida, para las tres fuentes de iluminación.

Los resultados obtenidos demuestran el papel crítico de la distribución de la luz en la eficiencia de los procesos fotocatalíticos. Aunque en los últimos años el uso de sistemas LED en el diseño de fotorreactores se ha extendido ampliamente gracias a su mayor eficiencia energética, los resultados obtenidos confirman que, si no se lleva a cabo el diseño adecuado del reactor, la eficiencia general del proceso podría no mejorarse con respecto al tradicional uso de las lámparas de mercurio.

4.1.5. Inactivación bacteriana.

Se llevaron a cabo experimentos de inactivación bacteriana bajo condiciones de iluminación similares a las utilizadas previamente en la oxidación de metanol. La concentración inicial de *E. coli* fue de 10^6 UFC/mL, mientras que la concentración de catalizador P25 se mantuvo en 0,1 g/L. En la **figura 4.13** se puede ver un ejemplo de la inactivación

bacteriana lograda con reacciones en las que se utilizó la lámpara Hg-FL. En ella se puede observar que, como era de esperar, a medida que se aumenta la radiación incidente en el reactor, se produce una mayor inactivación de microorganismos. También se puede ver que las curvas de inactivación obtenidas siguen el perfil típico de inactivación bacteriana mediante fotocatalisis explicado en el apartado 3.5.4 de esta tesis doctoral.

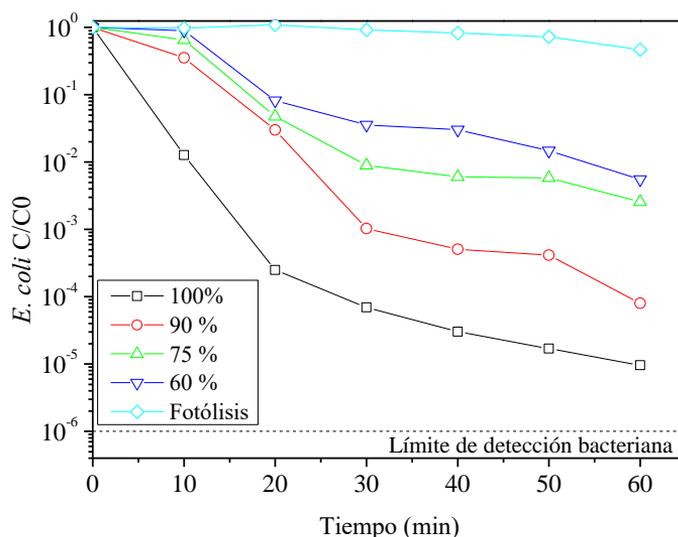


Figura 4.13. Ejemplo de inactivación bacteriana con el uso de la lámpara Hg-FL.

Los perfiles de inactivación se ajustaron utilizando el modelo mecánico desarrollado por Marugán y col. [156], explicado en el apartado 3.4.4, a partir del cual se obtuvieron las constantes cinéticas. La **figura 4.14** muestra las velocidades de inactivación obtenidas para cada fuente de iluminación cuando se usan diferentes valores de radiación incidente. A diferencia de lo que se observó para la oxidación de metanol, no hay una diferencia clara entre los tres sistemas de iluminación para la inactivación bacteriana.

Resultados y discusión

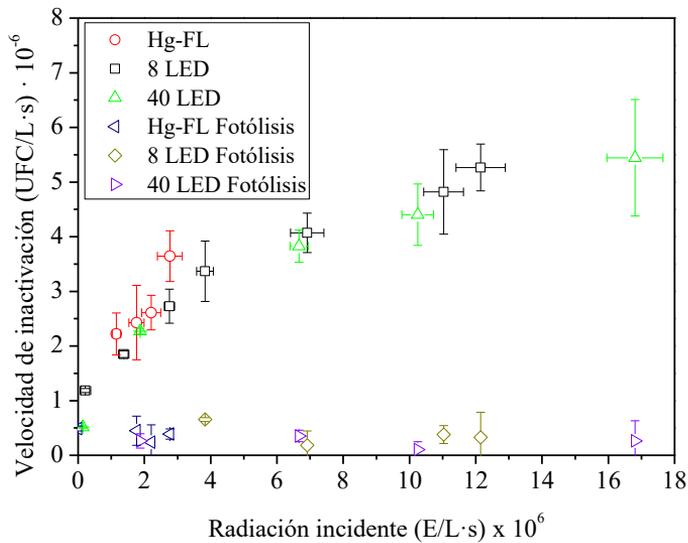


Figura 4.14. Velocidad de inactivación de *E. coli* frente a la radiación incidente, para las tres fuentes de iluminación.

Estos resultados están aparentemente en contradicción con las conclusiones previas derivadas de las pruebas fotocatalíticas de oxidación de metanol, donde una distribución más homogénea de la luz implica una mayor eficiencia fotónica. Una posible explicación de este comportamiento se puede encontrar en el trabajo de Soomer y col. [176], donde se estudió la inactivación de *E. coli* para diferentes valores de irradiación. En este trabajo se calculó la dosis de radiación como la cantidad total de radiación incidente durante todo el tiempo de reacción. Se observó que para el mismo sistema fotocatalítico, cuando se trabaja con valores de radiación incidente mayores para una misma dosis total de irradiación, se logran valores mayores de inactivación bacteriana. Estos resultados indican que se alcanza una mayor efectividad cuando se aplica una alta intensidad de UV durante un corto período de tiempo en comparación con la extensión de la misma dosis durante un período de exposición más prolongado. Este

comportamiento lo atribuyeron a una mayor influencia sobre las enzimas reparadoras de la célula cuando se trabaja a valores más altos de intensidad UV. Conclusiones similares fueron alcanzadas por Rincón y Pulgarin [149].

De acuerdo con esta explicación, los resultados de la **figura 4.13** se pueden explicar en base a dos efectos opuestos relacionados con la distribución de la luz. Por un lado, para el proceso fotocatalítico puro, hay una mejora en la eficiencia fotónica cuando se logra una distribución de la luz más homogénea, como se demostró en la oxidación de metanol. Sin embargo, por otro lado, este efecto es contrarrestado por una mayor inactivación de las bacterias cuando son sometidas a una alta intensidad de UV. Este segundo efecto, específico para la inactivación de microorganismos y no aplicable a la oxidación de productos químicos, hace que los procesos de desinfección sean relativamente independientes de la distribución de la radiación incidente.

En cuanto al consumo energético, en la **figura 4.15** se muestra la existencia de una clara mejora en la eficiencia de los sistemas basados en LED respecto a la lámpara Hg-FL. En este caso, las diferencias en la eficiencia fotónica son insignificantes (**figura 4.13**), por lo que la mayor eficiencia de conversión de electricidad a luz de los dispositivos LED domina la eficiencia energética global del proceso. Además, la mayor eficiencia energética del LED cuando se trabaja a bajas corrientes hace que de nuevo el sistema de 40 LED sea más eficiente para la inactivación bacteriana.

Resultados y discusión

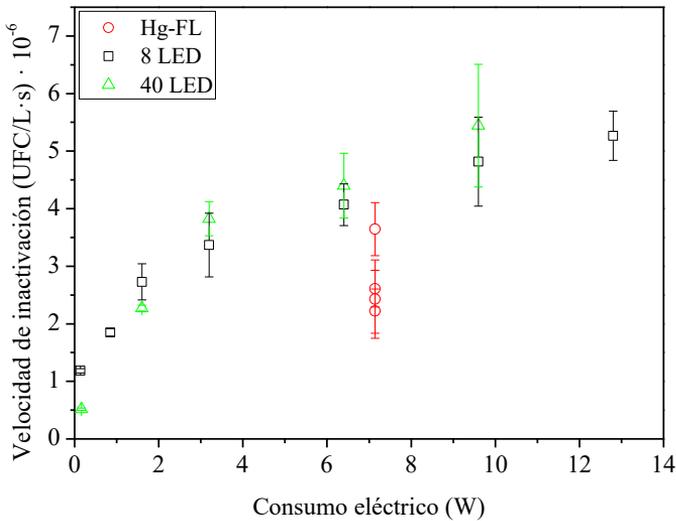


Figura 4.15. Velocidad de inactivación de *E. coli* frente al consumo eléctrico, para las tres fuentes de iluminación.

4.1.6. Conclusiones.

Los dispositivos de iluminación basados en LED son más eficientes en la conversión de electricidad en luz en comparación con las lámparas de mercurio tradicionales. Sin embargo, su uso puede conducir a una distribución de luz poco homogénea en el interior del reactor. Los experimentos de oxidación fotocatalítica de metanol permitieron concluir que una mejora en la distribución de la luz produce un aumento significativo en la eficiencia fotónica global del reactor. Por el contrario, en la inactivación bacteriana, esta mayor eficacia fotónica se ve contrarrestada por una mayor inactivación bacteriana cuando se someten a intensidades UV localmente elevadas.

Tanto en la oxidación de productos químicos como en la inactivación bacteriana se llegó a la conclusión de que la mejor opción, en términos de

consumo de energía, es utilizar el sistema de iluminación con mayor número de LED, debido a la mejora de la homogeneidad de la luz respecto al sistema de 8 LED a y la gran mejora en la eficiencia eléctrica respecto a la lámpara Hg-FL.

La principal conclusión de este apartado de la tesis doctoral es que, aunque los dispositivos LED ofrecen numerosas ventajas sobre los sistemas de iluminación tradicionales, es crítico que el diseño del reactor tenga en cuenta la distribución de la luz, ya que de lo contrario la eficiencia general del proceso podría no mejorarse con respecto al uso de las lámparas de mercurio tradicionales.

4.2. Optimización de la longitud de onda en procesos fotocatalíticos y foto-Fenton.

El TiO_2 es, sin duda, el fotocatalizador más comúnmente utilizado debido a que no es tóxico y tiene un coste muy bajo [96,177]. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de la fotocatalisis con TiO_2 es que, debido a su espectro de absorción, la energía requerida para su activación es relativamente alta (superior a 3,0 eV para rutilo y 3,2 eV para anatasa), lo que requiere el uso de longitudes de onda inferiores a 400 nm [178]. Aunque la eficacia del uso de la luz solar como fuente de radiación para la eliminación de contaminantes ha sido ampliamente demostrada [179,180], dado que el espectro solar que alcanza la superficie de la Tierra contiene solo 5-7% en la región UV, la fotocatalisis solar con TiO_2 está limitada a áreas del planeta con períodos muy largos de exposición al Sol y altos niveles de radiación. Otra posibilidad para los procesos fotocatalíticos es el uso de luz artificial. En los últimos años, gracias al desarrollo de la tecnología LED, se ha abierto la posibilidad de implementar el proceso a nivel industrial, debido a que, como se vio en el apartado anterior de esta tesis doctoral, el uso de estos dispositivos produce un gran ahorro de energía en comparación con los sistemas de iluminación tradicionales. Además, el desarrollo de la tecnología LED ha derivado en la disponibilidad de fuentes de luz monocromáticas con diferentes longitudes de onda [118]. La posibilidad de usar longitudes de onda más cercanas al espectro visible tiene la ventaja de mostrar una eficiencia energética significativamente mayor. Por lo tanto, la posibilidad de usar catalizadores activos en el espectro UV-A/Vis, como pueden ser los compuestos de hierro usados en procesos foto-Fenton, es interesante no solo por el posible uso de luz solar sino también por la mejora en la eficiencia energética de los

procesos cuando se utilizan sistemas LED. Sin embargo, los procesos foto-Fenton tienen el inconveniente de trabajar a bajos niveles de pH para evitar la precipitación del catalizador, limitando sus aplicaciones, especialmente para fines de desinfección [82,181,182]. Una alternativa interesante a considerar es el uso de complejos basados en hierro que no precipitan a pH neutro, como el complejo citrato de hierro (Fe-citrato). La efectividad del Fe-citrato se ha probado con éxito recientemente tanto para el tratamiento de aguas sintéticas [66,81] como para el tratamiento de aguas reales [82,83].

En este apartado de la tesis se ha llevado a cabo una comparación entre el uso de TiO₂ (P25) en un proceso fotocatalítico y el uso del complejo Fe-citrato en un proceso foto-Fenton a pH neutro, usando fuentes de iluminación LED monocromáticas. Con el objetivo de estudiar la influencia de la longitud de onda en la eficiencia fotocatalítica, se utilizaron diferentes sistemas de iluminación de 8 LED con picos de emisión máximos centrados en 365, 385, 390, 395, 400 y 405 nm. De la misma forma que en el apartado anterior, se estudió la eficiencia fotocatalítica tanto para la oxidación química de metanol como para la desinfección utilizando *E. coli* como microorganismo modelo. Estos experimentos se llevaron a cabo en un reactor anular de 15 cm de largo, 3 cm de diámetro interno y 5 cm de diámetro exterior.

Por otro lado, con el fin de extrapolar los resultados obtenidos al uso de radiación solar, se realizó un cálculo semiexperimental de la actividad de cada catalizador cuando se utiliza irradiación solar, que fue posteriormente validado en un reactor CPC.

4.2.1. Radiación incidente y potencia consumida.

En primer lugar, con el objetivo de determinar la eficiencia de la conversión de energía eléctrica en fotones incidentes al reactor de cada una de las lámparas utilizadas, se llevaron a cabo experimentos actinométricos. En la **figura 4.16** se puede ver cómo los LED de longitudes de onda más altas tienen las mayores eficiencias eléctricas, en términos de moles de fotones (Einstein, E) por unidad de potencia eléctrica consumida. Se obtuvieron valores de 3,75, 4,87, 4,95, 5,54, 5,92 y 6,78 E/kWh para los sistemas LED con picos de emisión centrados en 365, 385, 390, 395, 400 y 405 nm, respectivamente.

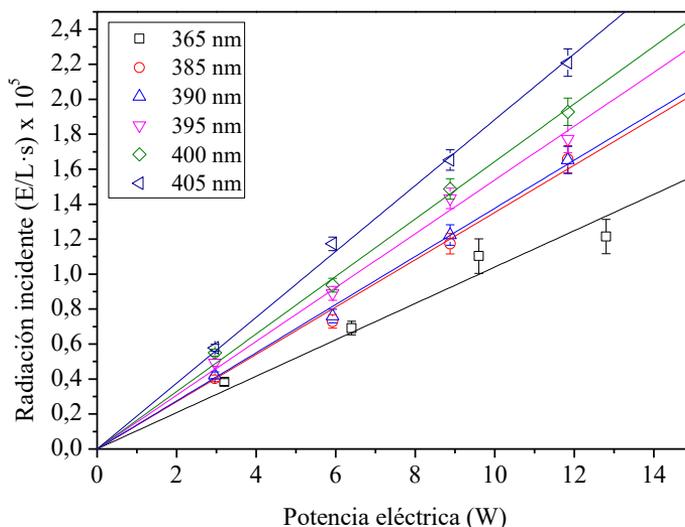


Figura 4.16. Radiación incidente frente al consumo de energía, para diferentes longitudes de onda.

Teniendo en cuenta estos resultados y el hecho de que la mayoría de los procesos fotocatalíticos utilizan fuentes de luz artificiales centradas en 365 nm, es particularmente interesante buscar procesos alternativos que usen

catalizadores que sean capaces de absorber energía de mayores longitudes de onda, ya que según se ha visto en la **figura 4.16** podría resultar en ahorros de energía significativos.

4.2.2. Optimización de la concentración de catalizador.

Antes de llevar a cabo los experimentos usando los sistemas de iluminación de diferentes longitudes de onda, se llevó a cabo la optimización de la concentración del catalizador. Para el catalizador P25, puesto que el reactor utilizado es el mismo que el utilizado en el capítulo 4 de esta tesis doctoral, se utilizó una concentración de 0,1 g/L, que ya fue optimizada anteriormente (**figura 4.9**). En el caso del catalizador Fe-citrato el procedimiento fue similar al realizado con el catalizador P25, llevándose a cabo reacciones de oxidación de metanol para diferentes concentraciones. Con el objetivo de que las velocidades de reacción obtenidas fueran independientes de la concentración de H_2O_2 , en todos los casos se usaron concentraciones de agua oxigenada 10 veces superiores a las concentraciones de catalizador y se comprobó su no agotamiento a lo largo de la reacción. Las condiciones de iluminación utilizadas para la optimización fueron similares a las utilizadas previamente para la optimización del catalizador P25, usándose la fuente de iluminación de 365 nm y una intensidad de corriente de 400 mA. En la **figura 4.17** se puede observar como la producción de formaldehído (y por lo tanto la oxidación de metanol) sigue una tendencia lineal que confirma el no agotamiento del H_2O_2 . Además, se puede comprobar cómo, debido a la presencia de H_2O_2 , existe una pequeña oxidación en ausencia de luz, que deberá ser tomada en cuenta si se quiere cuantificar la velocidad de reacción puramente debida al proceso fotocatalítico.

Resultados y discusión

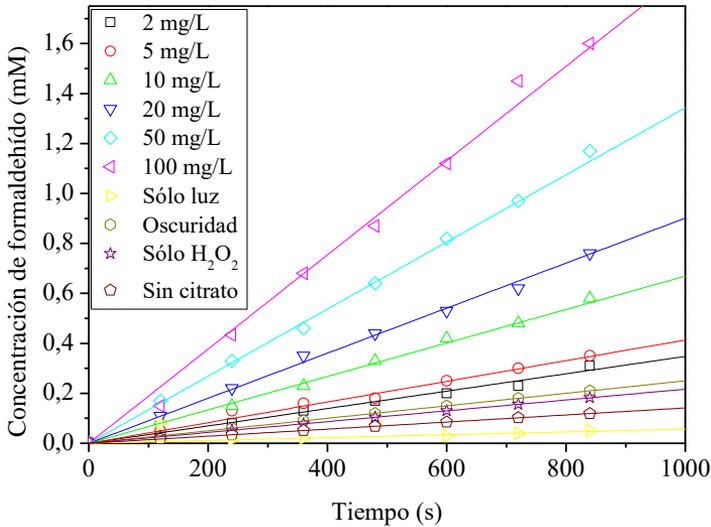


Figura 4.17. Formación de formaldehído para diferentes concentraciones de catalizador Fe-citrato para el sistema de iluminación de 365 nm trabajando a 400 mA.

Si se representan las constantes cinéticas obtenidas frente a la concentración de Fe-citrato (**figura 4.18**), se puede ver cómo, a partir de valores de concentración de 10-20 mg/L, la adición de más catalizador empieza a ser menos efectiva, pudiendo escogerse estos valores como valores óptimos.

Sin embargo, para la elección de la concentración de Fe-citrato a utilizar es necesario tener en cuenta no solo la actividad del mismo sino las posibles restricciones medioambientales sobre uso. En la ley 5/2002, de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento, se establece una concentración máxima instantánea de hierro de 10 mg/L así como una concentración máxima media diaria de 5 mg/L [183]. Estos valores se corresponden con unas concentraciones máximas de citrato de hierro de 45 y 22,5 g/L, respectivamente. Por otro lado, el RD 670/2013, de 6 de septiembre, por el que se modifica el Reglamento del

Dominio Público Hidráulico, establece un valor de referencia máximo de hierro para lograr la autorización de vertido al dominio público hidráulico de 2 mg/L [184] (aproximadamente 10 mg/L de Fe-citrato).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, la concentración elegida para la realización de los subsecuentes experimentos llevados a cabo en este apartado de la tesis fue de 10 mg/L. La cual asegura un uso óptimo del catalizador y, además, permitiría el vertido del agua tras el tratamiento directamente al Dominio Público Hidráulico.

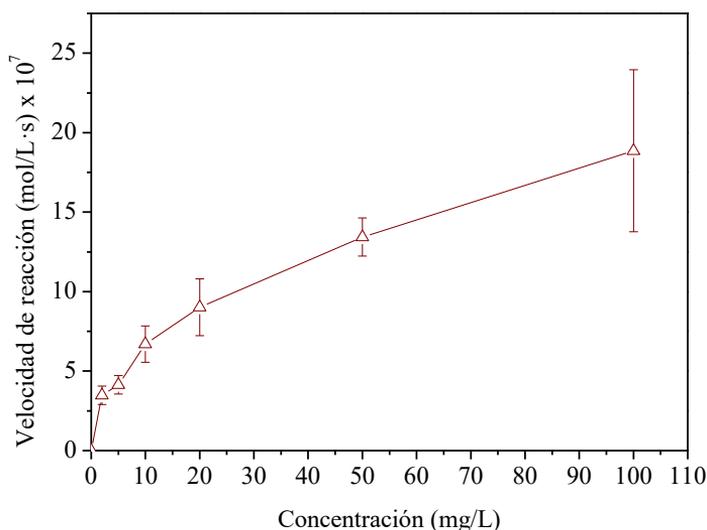


Figura 4.18. Optimización de la concentración de catalizador Fe-citrato para el reactor anular.

4.2.3. Efecto de la longitud de onda en la oxidación de metanol.

Una vez elegida la concentración de catalizador a utilizar, se llevaron a cabo reacciones de oxidación de metanol para las diferentes longitudes de onda. En la **figura 4.19** se puede ver cómo cuando se utiliza el catalizador P25 los mayores valores de velocidad de reacción se obtienen para una longitud

Resultados y discusión

de onda de 365 nm. Sin embargo, a medida que se incrementa la longitud de onda, se produce un decrecimiento muy pronunciado de la velocidad de reacción con una formación de formaldehído insignificante para longitudes de onda superiores a 390 nm. El comportamiento del catalizador Fe-citrato es muy diferente, aunque al igual que con el catalizador P25 la velocidad de reacción máxima se alcanza para 365 nm, el incremento de la longitud de onda no produce una caída tan pronunciada en la velocidad de reacción, pudiendo observarse una oxidación de metanol considerable a 405 nm.

El comportamiento observado en la **figura 4.19** puede explicarse fácilmente teniendo en cuenta los espectros de absorción de los dos catalizadores utilizados. En la **figura 4.20** se pueden ver los espectros de emisión de las diferentes lámparas utilizadas junto con el espectro de absorción de los dos catalizadores. Los coeficientes de absorción del catalizador Fe-citrato se obtuvieron mediante la medida de la absorbancia directa, según se explica en el apartado 3.8.1.1, mientras que los coeficientes del TiO₂ se obtuvieron de la bibliografía [166]. Se puede observar cómo, para 365 nm, el catalizador P25 tiene una mayor absorbancia. Sin embargo, a medida que se aumenta la longitud de onda esta tendencia se invierte, siendo el catalizador Fe-citrato el que mayor coeficiente de absorción presenta para longitudes de onda mayores de 380 nm.

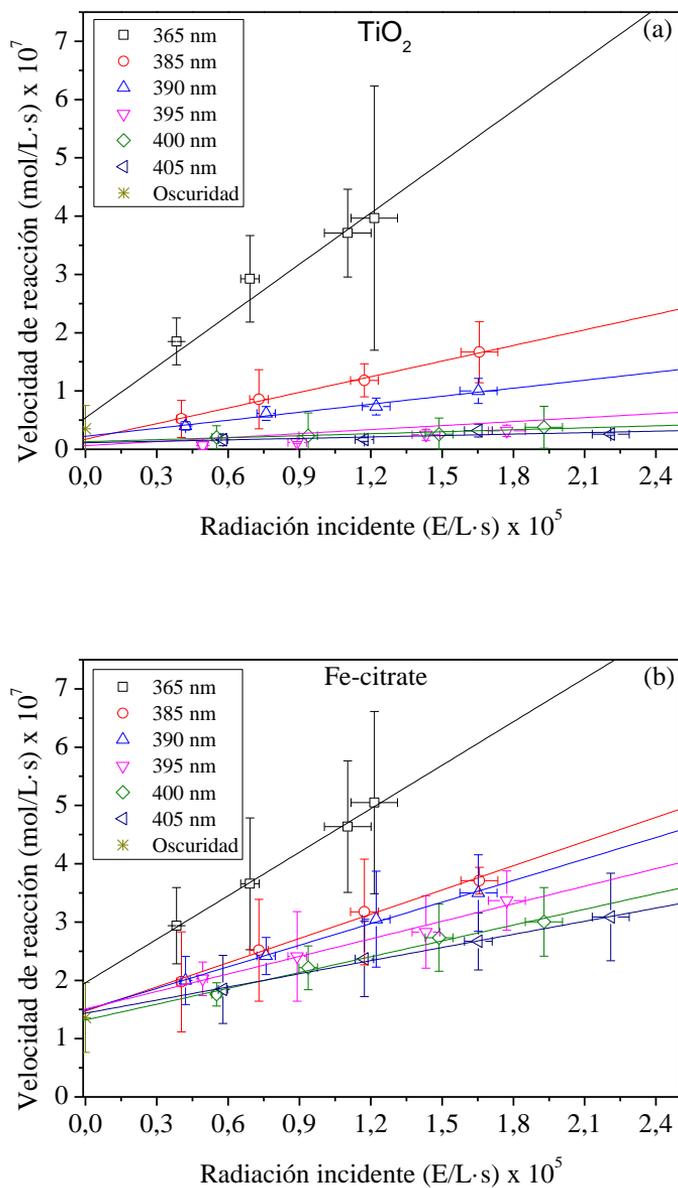


Figura 4.19. Velocidad de reacción de formación de formaldehído frente a la radiación incidente, para LED centrados en diferentes longitudes de onda cuando se utilizan los catalizadores (a) P25 y (b) Fe-citrate .

Resultados y discusión

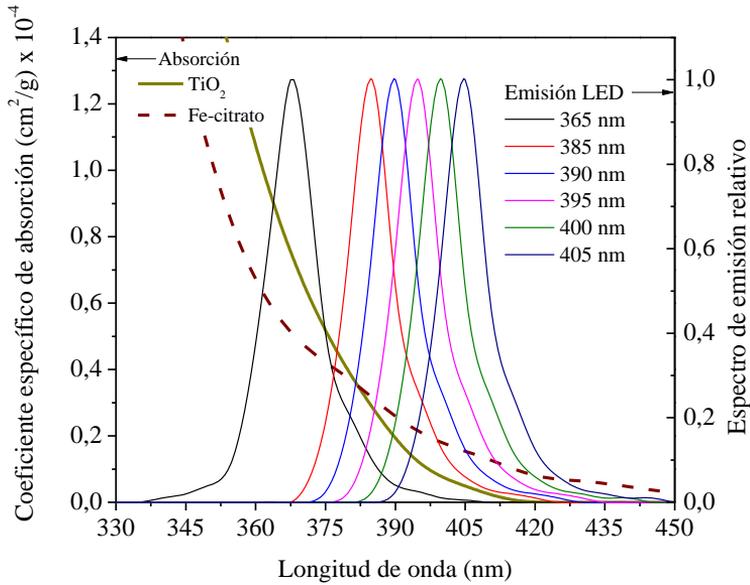


Figura 4.20. Espectro de emisión de los diferentes LED y distribución espectral de los coeficientes de absorción específicos, para los catalizadores P25 y Fe-citrato.

Si se representan los coeficientes de absorción específicos junto a la eficiencia fotónica, calculada como los moles de metanol oxidados por mol de fotones recibidos (obtenidos de las pendientes de las rectas de la **figura 4.19**), frente a la longitud de onda (**figura 4.21**), se puede ver cómo, en ambos casos, la eficiencia fotónica obtenida para cada longitud de onda coincide perfectamente con el espectro de absorción del catalizador. Este es un aspecto muy importante a tener en cuenta, ya que permite la estimación de la eficiencia fotónica para diferentes longitudes de onda, en función del espectro de absorción, sin que sea necesaria la realización de nuevos experimentos.

Sin embargo, el aspecto más importante a tener en cuenta cuando se usan fuentes de iluminación artificial es el consumo de energía del sistema. Para una mejor evaluación de los datos obtenidos se calculó la eficiencia

energética como la relación entre los moles oxidados de metanol y la energía consumida (**ecuación 4.2**).

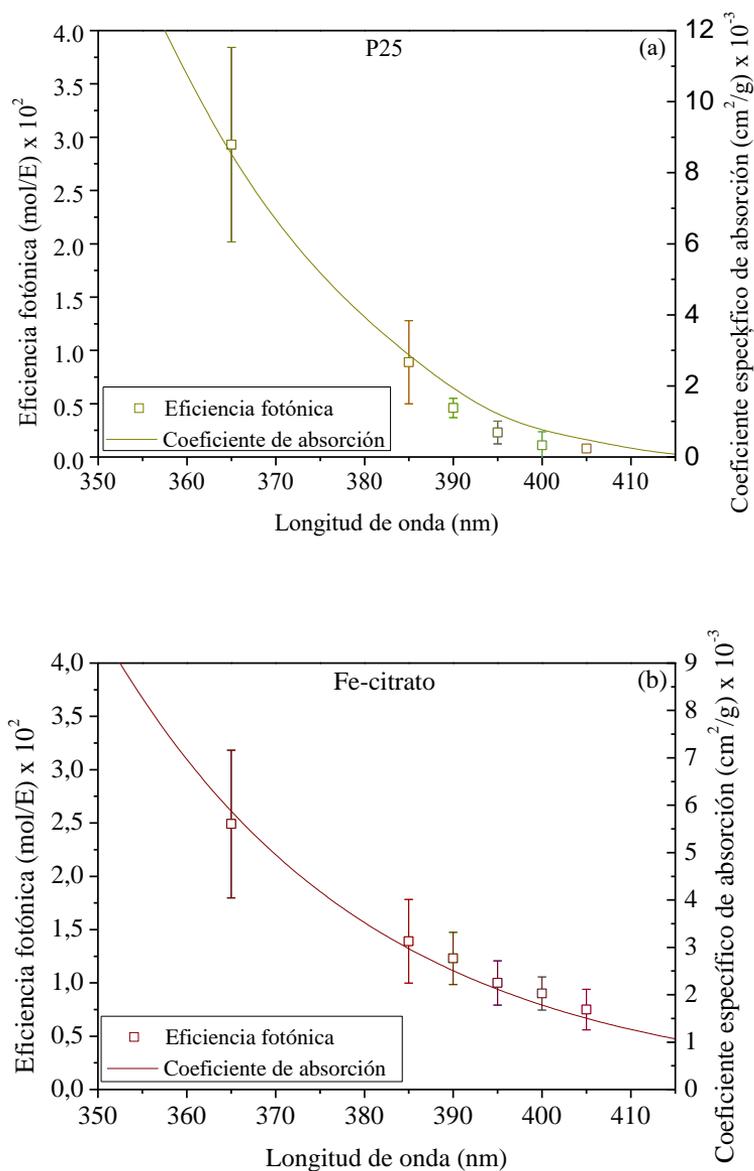


Figura 4.21. Espectro de acción de los fotocatalizadores en términos de eficiencia fotónica de la oxidación de metanol y coeficientes de absorción específicos frente a la longitud de onda, para los catalizadores (a) P25 y (b) Fe- citrato.

Resultados y discusión

En la **figura 4.22** se representa la eficiencia energética en función de la longitud de onda. En ella se puede ver cómo, en el caso del catalizador P25, la gran caída de la eficiencia fotónica al aumentar la longitud de onda provoca que los LED de 365 nm sean claramente los más recomendados para su uso a pesar de ser energéticamente menos eficientes. En el caso del catalizador Fe-citrato, sin embargo, no existe una diferencia tan clara de eficiencia energética entre los LED de diferentes longitudes de onda. La peor eficiencia fotónica para los LED de longitudes de onda mayores se ve parcialmente compensada por su mejor eficiencia en la conversión de electricidad a fotones.

$$Efic.energética \left(\frac{mol}{kWh} \right) = Efic.fotónica \left(\frac{mol}{E} \right) \times Efic.eléctrica \left(\frac{E}{kWh} \right) \quad (4.2)$$

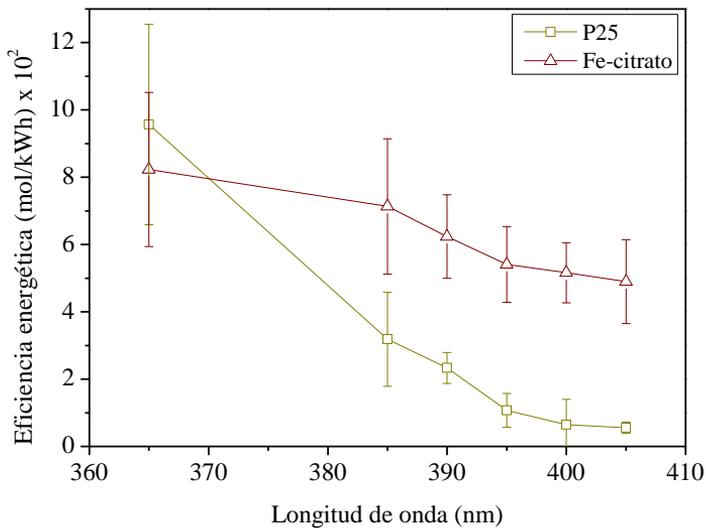


Figura 4.22. Eficiencia energética de la oxidación de metanol en función de la longitud de onda, para los catalizadores P25 y Fe-citrato.

Aunque no se realizaron experimentos con longitudes de onda más bajas, se puede asumir que la eficiencia energética no se mejoraría, ya que hay

una gran caída en la eficiencia eléctrica de los LED que emiten por debajo de 365 nm. Por otro lado, tampoco se realizaron experimentos para longitudes de onda más altas, ya que la mejora en la eficiencia eléctrica de los LED ya no compensaría la disminución de la eficiencia fotónica.

4.2.4 Efecto de la longitud de onda en la inactivación bacteriana.

Para investigar la existencia de posibles diferencias entre la inactivación bacteriana y la oxidación de metanol, se llevaron a cabo experimentos de inactivación bacteriana similares a los llevados a cabo con el metanol, para longitudes de onda de 365, 385 y 405 nm. Las constantes cinéticas, de nuevo, fueron obtenidas por ajuste con el modelo mecanístico desarrollado por Marugán y col. [156]. En la **figura 4.23** se puede observar que, al igual que pasaba con la oxidación de metanol al utilizar catalizador P25, existe una gran diferencia entre las longitudes de onda estudiadas, produciéndose una caída muy pronunciada de la velocidad de inactivación bacteriana al aumentar la longitud de onda. Por el contrario, en el caso del catalizador Fe-citrato, esta diferencia entre longitudes de onda no es tan clara.

De nuevo, para buscar la explicación a este comportamiento, es necesario fijarse en los espectros de absorción de los catalizadores. En la **figura 4.24** se representan las eficiencias de inactivación bacteriana, calculadas como la relación entre UFC inactivadas y los moles de fotones que alcanzan el reactor (pendiente de las rectas representadas en la **figura 4.23**). Se puede observar que, al igual que para la oxidación de metanol, la eficiencia de inactivación bacteria concuerda con los espectros de absorción de los catalizadores. Estos resultados muestran que la única etapa dependiente de la longitud de onda en el intervalo estudiado, tanto en la inactivación bacteriana como en la oxidación química, es la generación de pares

Resultados y discusión

electrón-hueco, mientras que los pasos restantes solo dependen de la capacidad oxidativa de los radicales hidroxilo generados.

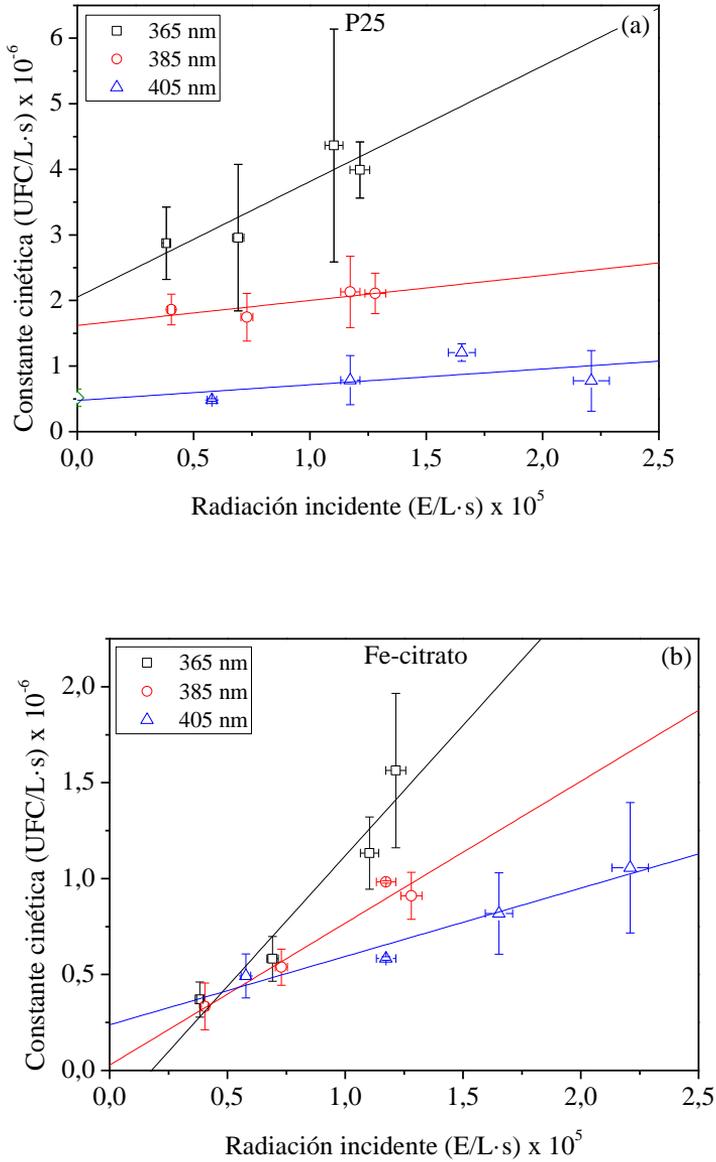


Figura 4.23. Velocidad de inactivación bacteriana para diferentes valores de radiación incidente, para LED centrados en diferentes longitudes de onda cuando se utilizan los catalizadores (a) P25 y (b) Fe-citrato.

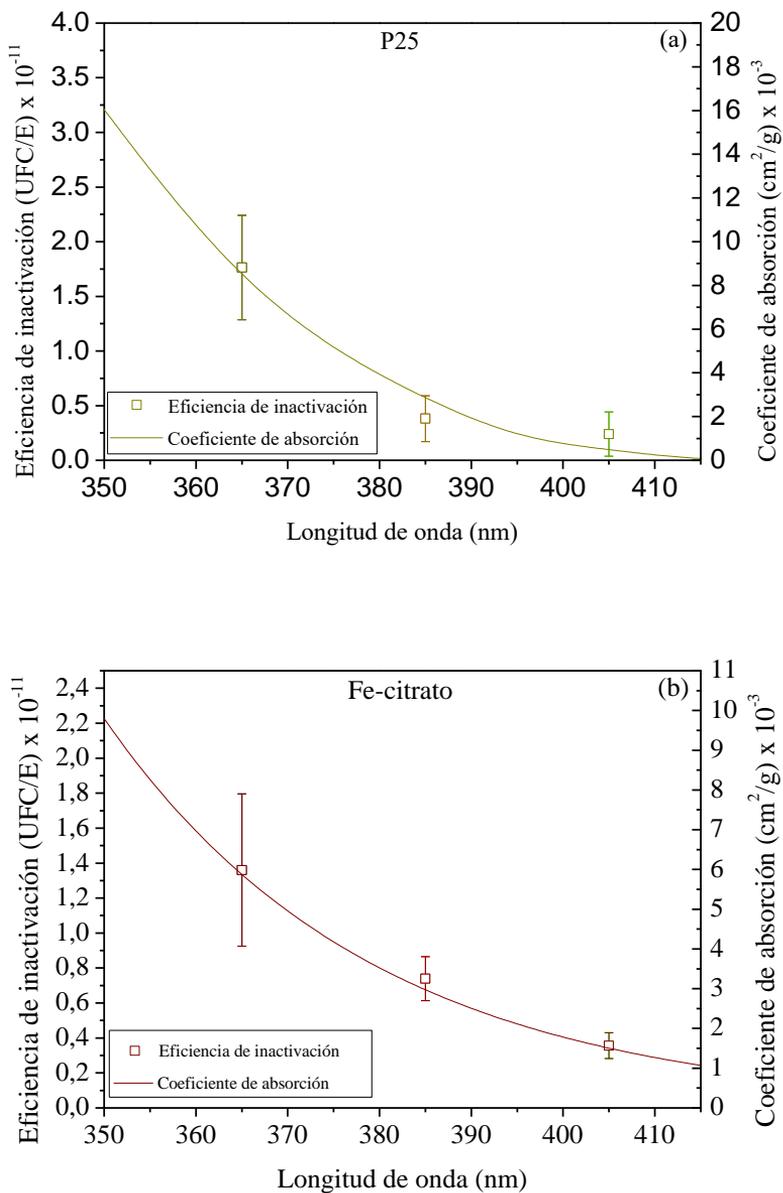


Figura 4.24. Eficiencia de inactivación bacteriana y coeficientes de absorción específicos frente a la longitud de onda, para los catalizadores (a) P25 y (b) Fe-citrato.

Resultados y discusión

En cuanto a la eficiencia energética (UFC inactivadas por kWh), en la **figura 4.25** se puede ver cómo, de nuevo, los resultados coinciden con los obtenidos para la oxidación de metanol. Para las concentraciones de catalizadores elegidas se obtiene la mayor eficiencia energética para una longitud de onda de 365 nm cuando se usa el catalizador P25. Sin embargo, cuando se utilizan LED con longitudes de onda mayores, es más rentable el uso de Fe-citrato como catalizador.

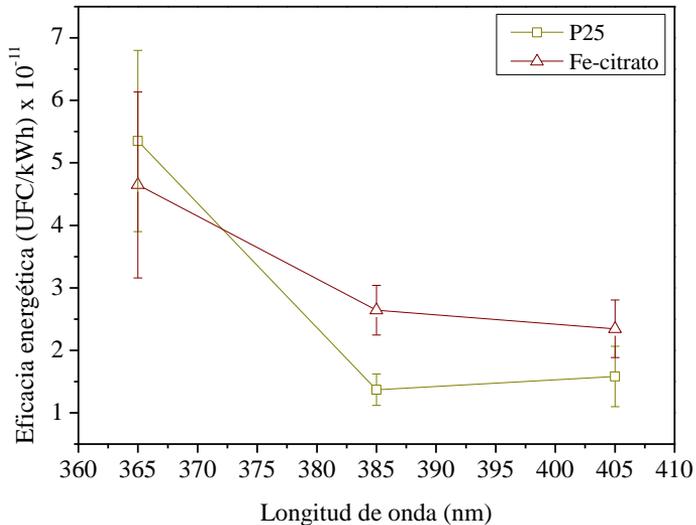


Figura 4.25. Eficiencia energética de la inactivación bacteriana frente a la longitud de onda, para los catalizadores P25 y Fe-citrato.

4.2.5. Irradiación solar.

Como ya se comentó al principio de este capítulo, una opción particularmente interesante para la aplicación de los sistemas fotocatalíticos es el uso de irradiación solar. En este apartado se llevó a cabo una estimación predictiva de la actividad de los dos catalizadores estudiados si se utilizara el Sol como fuente de iluminación en el reactor tubular. Para

ello, debido a la naturaleza policromática de la luz solar, fue necesario realizar una discretización estimando la eficiencia fotónica que se obtendría para cada longitud de onda individual y, posteriormente, calculando la eficiencia global mediante la integración de la eficiencia del proceso para cada longitud de onda concreta.

La eficiencia fotónica (mol/E) para cada longitud de onda individual en el intervalo 365-405 nm fue calculada por interpolación de los resultados mostrados en la **figura 4.21** para la oxidación de metanol y de la **figura 4.24** en el caso de la inactivación bacteriana. Para continuar con el cálculo es necesario conocer la cantidad de luz solar que llega a la superficie de la tierra. Sin embargo, esta varía en función del área del planeta y de la época del año. En este caso se usó como referencia el espectro solar AM 1.5 basado en el estándar ASTM G173-03, ya que es el espectro más comúnmente utilizado en la industria. Los espectros ASTM G173 representan la irradiancia espectral solar terrestre en una superficie de orientación especificada bajo un solo conjunto de condiciones atmosféricas especificadas. Estas distribuciones de potencia (vatios por metro cuadrado por nanómetro de ancho de banda) en función de la longitud de onda proporcionan una única referencia común para evaluar el rendimiento de materiales fotónicos espectralmente selectivos bajo diversas fuentes de luz natural y artificial con diversas distribuciones espectrales [121]. Las condiciones seleccionadas se consideran como un promedio razonable para los 48 estados contiguos de EE.UU. durante un período de un año. El ángulo de inclinación seleccionado es aproximadamente la latitud promedio para los EE.UU. Según los datos considerados por este espectro se calculó el metanol que sería oxidado y las bacterias que serían inactivadas para cada longitud de onda según las siguientes ecuaciones:

Resultados y discusión

$$I_{solar,\lambda} \left(\frac{W}{m^2 \cdot nm} \right) \times \frac{A_{reactor} (m^2)}{Vol_{tratado} (L)} \times \frac{1}{\frac{J}{Fotón} \times Na} = I_{reactor,\lambda} \left(\frac{E}{s \cdot nm \cdot L} \right) \quad (4.3)$$

$$V_{metanol,\lambda} \left(\frac{mol}{s \cdot nm \cdot L} \right) = I_{reactor,\lambda} \left(\frac{E}{s \cdot nm \cdot L} \right) \times Efic.fotónica,\lambda \left(\frac{mol}{E} \right) \quad (4.4)$$

$$V_{bacteria,\lambda} \left(\frac{UFC}{s \cdot nm \cdot L} \right) = I_{reactor,\lambda} \left(\frac{E}{s \cdot nm \cdot L} \right) \times Efic.fotónica,\lambda \left(\frac{UFC}{E} \right) \quad (4.5)$$

Donde la energía por fotón (J/fotón), para cada longitud de onda, se puede calcular según la **ecuación 4.6**, siendo h la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío.

$$E_{\lambda} \left(\frac{J}{Foton} \right) = \frac{h (J \times s) \times c \left(\frac{m}{s} \right)}{\lambda (m)} \quad (4.6)$$

La **figura 4.26** muestra el espectro de referencia solar AM 1.5 y la velocidad de reacción para la oxidación de metanol y la inactivación bacteriana, calculada para cada longitud de onda. Realizando la integral de cada función de velocidad de reacción se puede obtener una estimación de la velocidad de reacción global para el intervalo de longitudes de onda.

Se obtuvieron valores de $1,27 \times 10^{-8}$ y $1,92 \times 10^{-8}$ mol/L·s para la oxidación de metanol con los catalizadores P25 y Fe-citrato, respectivamente, mientras que en el caso de la inactivación bacteriana se obtuvieron valores de $7,38 \times 10^4$ y $1,0 \times 10^5$ CFU/L·s. para los catalizadores P25 y Fe-citrato, respectivamente. Esto significa que cuando se usan 10 mg/L de catalizador Fe-citrato bajo irradiación solar UV-A, la actividad esperada es de un 50% y un 35% mayor para la oxidación de metanol y la inactivación bacteriana, respectivamente, respecto al uso de 100 mg/L del catalizador P25.

Tanto los resultados de la inactivación bacteriana como de la oxidación química muestran la mejora en relación con el uso del catalizador Fe-citrato con la luz solar en comparación con el uso tradicional del catalizador P25,

lo que lo convierte en una alternativa muy atractiva para mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos con luz solar.

Hay que tener en cuenta que, aunque este estudio se ha realizado en un pequeño intervalo de longitudes de onda y los resultados deben tratarse con cuidado, se considera que estos representan correctamente el comportamiento general de los dos catalizadores, ya que a longitudes de onda más altas que las estudiadas hay una absorción muy baja para ambos catalizadores mientras que, en longitudes de onda inferiores a 365 nm hay una irradiación solar muy baja.

Con el objetivo de validar estas predicciones, se llevaron a cabo experimentos de oxidación de metanol e inactivación bacteriana en un reactor CPC bajo luz solar en diferentes días de junio de 2017 en las instalaciones de la Universidad Rey Juan Carlos en Móstoles, España (40,33 °N, 3,88 °W). Las velocidades de reacción en cada caso se calcularon teniendo en cuenta la radiación solar acumulada durante los experimentos. En la **figura 4.27** se puede ver representado el valor de velocidad promedio para ambos catalizadores. Los resultados muestran mejoras del 38% y 39% para la oxidación de metanol y la inactivación bacteriana, respectivamente, confirmando la mejora estimada anteriormente cuando se usa el catalizador Fe-citrato. Las diferencias entre los valores de la mejora relativa de los datos experimentales y los predichos en función de los espectros de acción pueden deberse a la limitación de no utilizar el espectro solar completo y a los posibles errores experimentales. Estos resultados confirman una mejora significativa al utilizar el catalizador Fe-citrato sobre el uso tradicional del catalizador P25 ofreciendo la interesante posibilidad de usar reacciones foto-Fenton a pH neutro con el catalizador Fe-citrato para el tratamiento de agua cuando se trabaja bajo irradiación solar.

Resultados y discusión

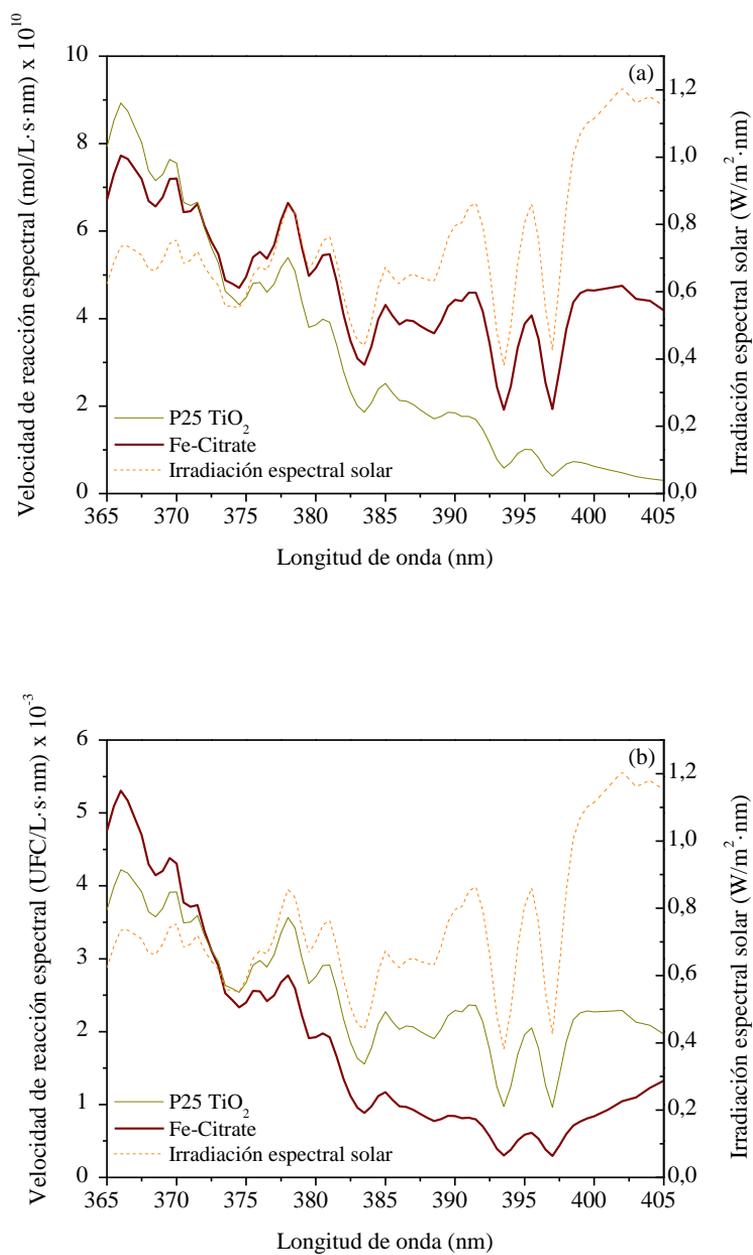


Figura 4.26. Velocidad de reacción espectral calculada para (a) la oxidación de metanol y (b) la inactivación bacteriana en función del espectro solar, para los catalizadores P25 y Fe-citrato.

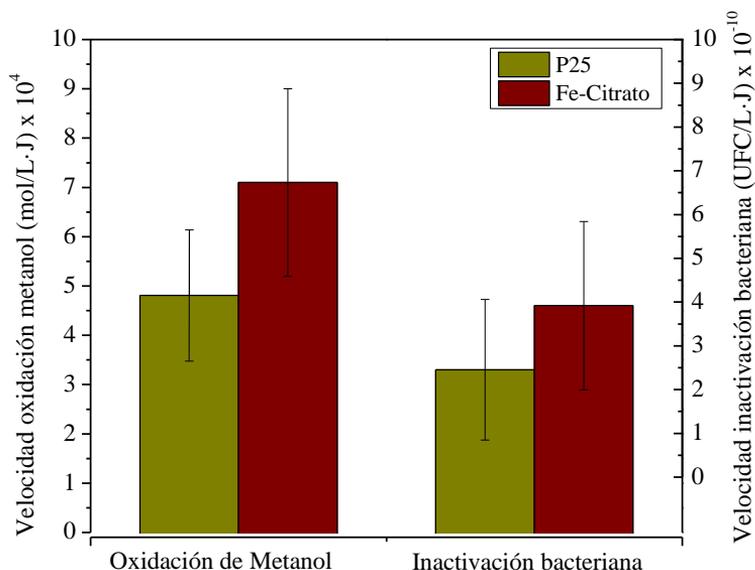


Figura 4.27. Velocidad de reacción de la oxidación de metanol y la inactivación bacteriana bajo luz solar en el reactor CPC.

4.2.6. Conclusiones.

El uso de fuentes de iluminación LED monocromáticas ha demostrado ser una herramienta útil para la determinación del espectro de acción de procesos fotocatalíticos. Los datos experimentales obtenidos confirman la relación directa entre la eficiencia fotónica y el espectro de absorción del catalizador P25 y el catalizador Fe-citrato, tanto para la oxidación química como para la inactivación bacteriana.

La máxima eficiencia energética cuando se utiliza el catalizador P25 se alcanza para una longitud de onda de 365 nm, resultando un incremento de la misma en procesos completamente ineficientes. En el caso del catalizador Fe-citrato se ha observado un comportamiento muy diferente, ya que la eficiencia fotónica no decrece tan pronunciadamente con el

Resultados y discusión

incremento de la longitud de onda. Este hecho, unido a la mejora de la eficiencia eléctrica para longitudes de onda mayores, permite que sea económicamente viable utilizar longitudes de onda cercanas al visible tanto para la inactivación bacteriana como para la oxidación química.

Las predicciones realizadas bajo irradiación solar basadas en los espectros de acción de los catalizadores fueron validadas experimentalmente con éxito demostrando que, aunque los valores absolutos de actividad dependen de la carga del catalizador, del diseño del reactor y de los valores de irradiancia, la metodología propuesta puede ser extrapolada a otros sistemas. Además, se llegó a la conclusión de que cuando se utiliza el catalizador Fe-citrato bajo irradiación solar se producen mejoras significativas en la actividad fotocatalítica respecto al uso del catalizador P25.

4.3. Optimización de la carga y configuración del fotocatalizador.

La mayoría de los procesos fotocatalíticos usan el catalizador en suspensión. Sin embargo, para obtener un proceso escalable y económicamente viable es necesario utilizar un catalizador soportado que evite la necesidad de una etapa de separación posterior y facilite su reutilización [185–188]. Se han investigado numerosos soportes como sustratos para la inmovilización del TiO_2 , incluyendo vidrio, acero inoxidable, silicio poroso, monolitos de Al_2O_3 , etc. [135–137,188,189]. Sin embargo, la efectividad del tratamiento en los sistemas heterogéneos se ve muy afectada por la adsorción de los reactivos en los sitios activos de la superficie del catalizador. Debido a que la inmovilización del catalizador reduce la superficie activa del mismo, generalmente, se produce una pérdida de actividad fotocatalítica [190]. Entre los soportes estudiados se han utilizado materiales reticulados macroporosos, como las espumas, que han demostrado tener una mejor transferencia de materia y de fotones debida a su gran superficie específica, obteniéndose rendimientos fotocatalíticos mayores que en el resto de soportes [138,139].

En este capítulo de la tesis doctoral se llevó a cabo un estudio comparativo del uso de catalizadores suspendidos y soportados en espumas macroporosas de ZrO_2 . Además, se comparó el uso de dos nuevos catalizadores basados en TiO_2 , suministrados por Tolsa S.A. (Minclear WTT-P y AQ-1), con el uso del catalizador P25 comercial. Con el fin de obtener las eficiencias de eliminación máximas en cada caso se llevó a cabo la optimización de la concentración de catalizador en las suspensiones y de la cantidad de catalizador depositada en las espumas mediante la utilización de la reacción de oxidación de metanol como modelo. Una vez realizada la

optimización se estudió la eficiencia de eliminación de CEs y desinfección simultánea en un agua sintética con una mezcla de 26 CEs y la bacteria *E. coli*. Además, para tener una visión más realista del proceso, también se llevó a cabo el tratamiento de aguas residuales reales procedentes del tratamiento secundario de la EDAR de Estiviel (Toledo). Los experimentos fueron realizados en el reactor de flujo ascendente, siendo el volumen total utilizado de 3 L y la fuente de iluminación utilizada el sistema de 40 LED.

4.3.1. Caracterización de catalizadores.

4.3.1.1. Obtención de los parámetros ópticos.

Para lograr un mejor entendimiento de los resultados obtenidos a lo largo de este capítulo de tesis doctoral es de gran ayuda conocer los parámetros ópticos de los catalizadores utilizados. En la **figura 4.28** se pueden ver, a modo de ejemplo, los coeficientes de extinción obtenidos directamente de la medida de la transmitancia directa para diferentes longitudes de onda para el catalizador AQ-1.

Si se representan los valores del coeficiente de extinción frente a la concentración de catalizador para una determinada longitud de onda (**figura 4.29**), se puede ver como el coeficiente de extinción aumenta linealmente con la concentración. Si se calcula la pendiente de las rectas obtenidas en esta representación se puede obtener el coeficiente de extinción para cada longitud de onda. En el desarrollo de estas medidas, los valores obtenidos para las concentraciones más elevadas tuvieron que ser descartados debido a que la extinción era tan elevada que la medida en el espectrofotómetro no era precisa.

En la **figura 4.30** están representados los valores de los coeficientes de extinción específicos de los tres catalizadores utilizados para diferentes longitudes de onda. Se puede observar que en los tres casos existe un máximo de extinción entorno a los 330 nm, mientras que a medida que la longitud de onda aumenta la extinción decrece. Por otro lado, si se comparan los tres catalizadores se puede observar que la extinción medida para el catalizador P25 es de un orden de magnitud mayor que la medida para los catalizadores WTT-P y AQ-1. Los coeficientes de extinción obtenidos para el catalizador P25 se compararon con los obtenidos por Satuf y col. [166], verificándose su similitud y, por lo tanto, validando estas mediciones.

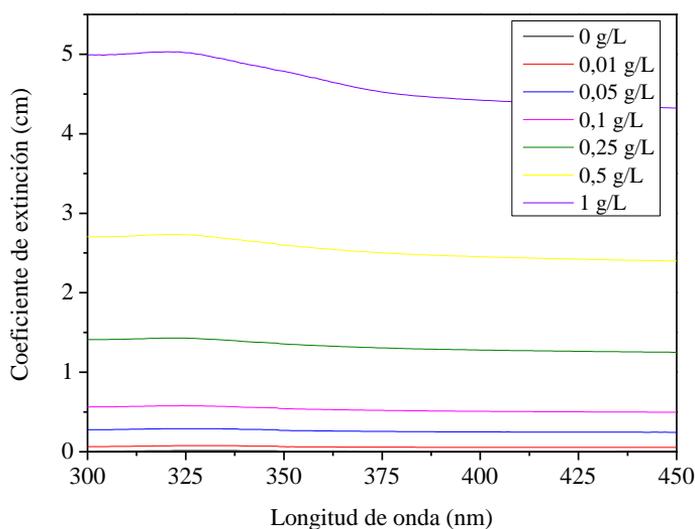


Figura 4.28. Coeficiente de extinción medido para suspensiones de diferentes concentraciones del catalizador AQ-1.

Resultados y discusión

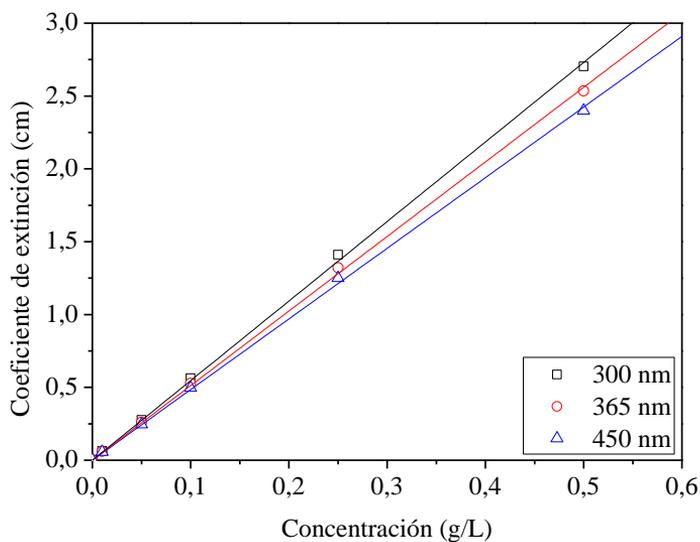


Figura 4.29. Ejemplo del cálculo del coeficiente de extinción específico de diferentes longitudes de onda para el catalizador AQ-1.

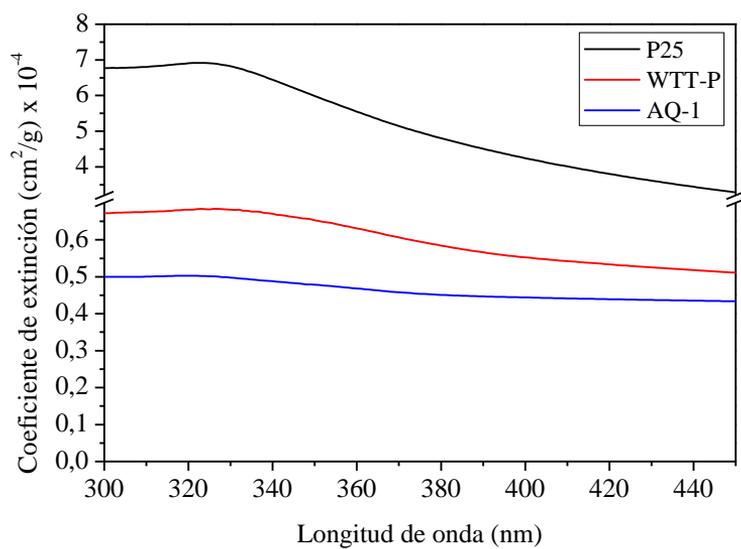


Figura 4.30. Coeficientes de extinción para diferentes longitudes de onda para los catalizadores P25, AQ-1 y WTT-P.

En las **figuras 4.31 y 4.32** se pueden ver, a modo de ejemplo, los valores obtenidos para las medidas de la transmitancia total hacia delante según el esquema de la **figura 3.16** y la reflectancia hacia atrás según el esquema de la **figura 3.17**, para diferentes concentraciones del catalizador AQ-1 y diferentes longitudes de onda.

Los coeficientes de absorción y scattering y el coeficiente de la función de fase (g) fueron obtenidos según el procedimiento mostrado en la **figura 4.33** y se pueden ver en la **tabla 4.4**. Se puede observar que, al igual que ocurría con el coeficiente de extinción, el coeficiente de absorción obtenido para los catalizadores WTT-P y AQ-1 es de un orden de magnitud menor que el obtenido para el catalizador P25, lo que significa que para lograr la misma absorción de fotones necesitaremos utilizar una concentración aproximadamente 10 veces mayor.

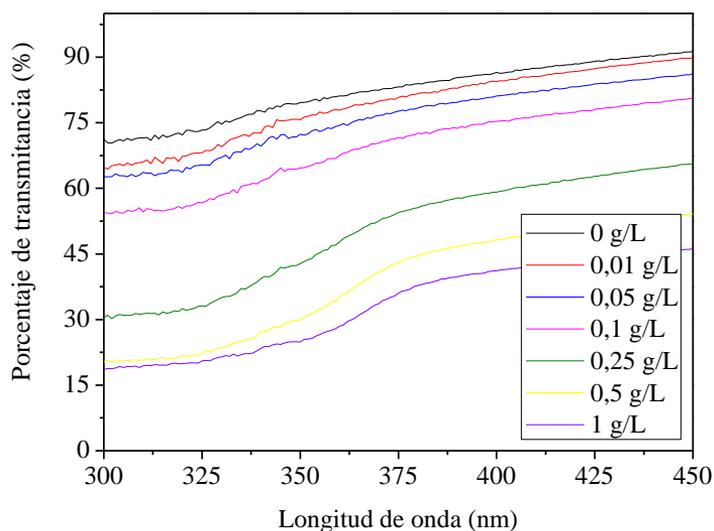


Figura 4.31. Porcentaje de transmitancia medida para diferentes concentraciones del catalizador AQ-1.

Resultados y discusión

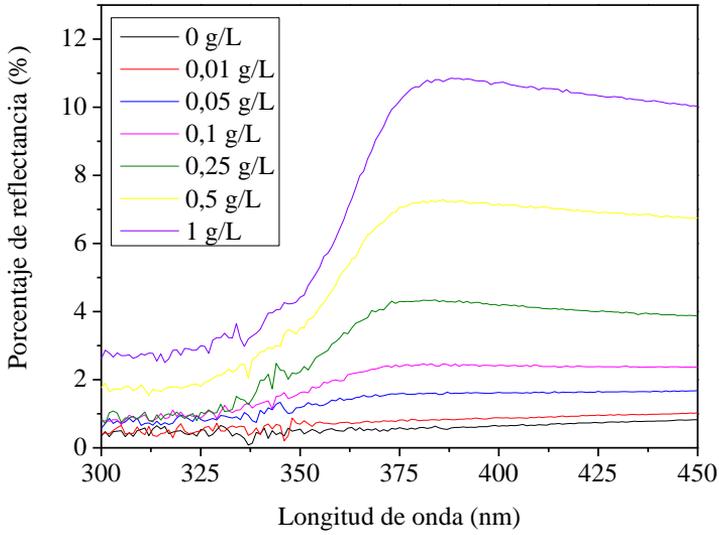


Figura 4.32. Porcentaje de reflectancia medida para diferentes concentraciones del catalizador AQ-1.

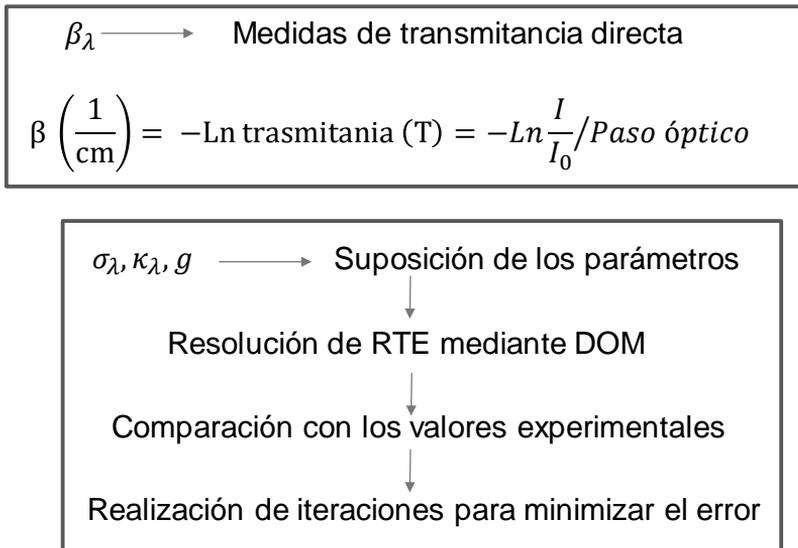


Figura 4.33. Procedimiento para la obtención de los parámetros ópticos.

Tabla 4.4. Parámetros ópticos obtenidos para los diferentes catalizadores utilizados.

λ (nm)	β (cm ² /g)	σ (cm ² /g)	κ (cm ² /g)	g (cm ² /g)
P25				
450	32818	32652	166	0,872
420	38020	36619	1401	0,872
365	53402	45728	7674	0,872
330	68211	44801	23411	0,872
320	69046	39838	29209	0,872
300	67733	44418	23315	0,872
WTT-P				
450	5113	5113	0	0,791
420	5334	5281	53	0,791
365	6193	5460	733	0,791
330	6815	5166	1649	0,791
320	6817	5002	1815	0,791
300	6719	4801	1918	0,791
AQ-1				
450	4337	4337	0	0,816
420	4393	4383	10	0,816
365	4629	4219	409	0,816
330	4976	3739	1237	0,816
320	5028	3661	1366	0,816
300	5002	3577	1425	0,816

4.3.1.2. Difracción de rayos X.

La **figura 4.34** muestra los difractogramas obtenidos tras el análisis de difracción de rayos X de las fases cristalinas del TiO₂ presentes en los tres catalizadores utilizados. Los resultados muestran que el catalizador P25 presenta una proporción anatasa/rutilo de 82/18 y tamaños cristalinos promedio de 32,6 y 67,8 nm para anatasa y rutilo, respectivamente. Valores similares tanto para la proporción relativa entre las fases, como para el

Resultados y discusión

tamaño cristalino promedio fueron reportados previamente por otros grupos de investigación [191,192]. Para el catalizador AQ-1 la proporción de anatasa/rutilo fue de 93/7, siendo el tamaño cristalino promedio de 33,5 y 38,1 nm para anatasa y rutilo, respectivamente. Por último, se obtuvo que el catalizador WTT-P consiste en un 99% de la fase anatasa con un promedio de tamaño cristalino de 23,5 nm.

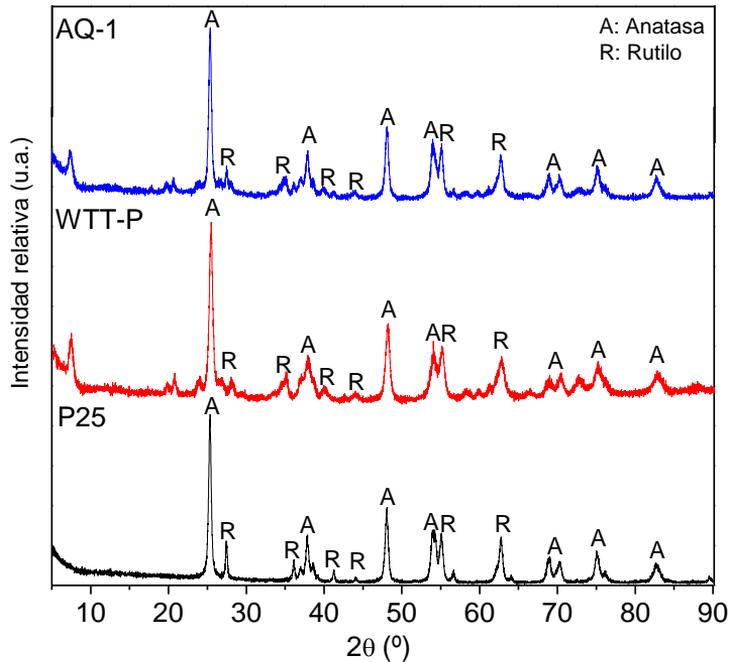


Figura 4.34. Difractograma de rayos X de las fases cristalinas presentes en los catalizadores P25, WTT-P y AQ-1.

4.3.1.3. Isotermas adsorción-desorción y área BET.

Las propiedades texturales de los catalizadores se estudiaron utilizando las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y se muestran en la **figura 4.35**. Se puede observar cómo las isotermas obtenidas pueden asimilarse a isotermas IUPAC tipo II, lo que indica el reducido carácter poroso de los materiales.

Se calculó el área superficial BET, obteniéndose valores de 47,18, 143,5 y 140,7 m^2/g para P25, WTT-P y AQ-1, respectivamente. Una vez obtenida el área BET, y teniendo en cuenta la baja porosidad de los materiales, se estimó el tamaño de partícula promedio considerando solo la superficie externa de los catalizadores, obteniéndose valores de 127,45, 41,81 y 42,64 nm para los catalizadores P25, WTT-P y AQ-1, respectivamente.

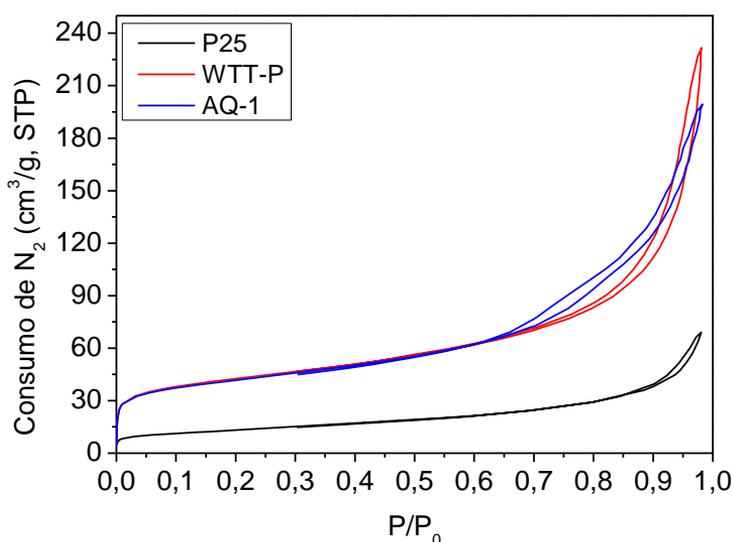


Figura 4.35. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores P25, WTT-P y AQ-1.

4.3.1.4. Reflectancia difusa (DRS).

La **figura 4.36 a-b** muestra los espectros de reflectancia difusa para los tres catalizadores. En ella se puede ver cómo los tres catalizadores tienen patrones de absorción similares, mostrando una absorción insignificante para longitudes de onda por encima de 400 nm, lo que está directamente relacionado con su naturaleza semiconductor. Si se representa $(F(R) \times E)^{\gamma}$ frente a E es posible calcular el valor del band gap como la pendiente

de la parte lineal de la representación. Para saber qué valor toma la constante γ es necesario tener en cuenta como se produce la transición de electrones en el material estudiado. Zhang et al. [193] demostraron que, en el caso de la anatasa, se produce una transición electrónica indirecta, mientras que, en el caso del rutilo, se produce una transición electrónica directa. Por otro lado, Valencia et al. [194] demostraron que, para el caso de una transición electrónica indirecta, el valor de la constante γ es igual a $\frac{1}{2}$. Por lo tanto, teniendo en cuenta que los resultados de DRX mostraron que los catalizadores empleados estaban formados principalmente por anatasa, este fue el valor de la constante utilizado para el cálculo del band gap (**figura 4.36 c-d**). Se obtuvieron valores de band gap de 3,1, 3,1 y 3,2 para P25, WTT-P y AQ-1, respectivamente, en el caso de las suspensiones, y de 3,0, 3,0 y 3,1 para P25, WTT-P y AQ-1, respectivamente, en el caso de las espumas. Es importante tener en cuenta que, si bien la proporción de anatasa/rutilo obtenida para los tres catalizadores es ligeramente diferente, los valores de band gap calculados son similares y concuerdan con los valores teóricos de 3,0 para rutilo y 3,2 para anatasa [195]. Además, es importante tener en cuenta que, en el caso de las espumas, el valor del band gap disminuyó ligeramente, lo que puede deberse a un fenómeno de heterounión $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (catalizador/soposte) como ha sido observado en otros trabajos [196]. Sin embargo, aunque es posible que este fenómeno ocurra, su importancia es relativamente pequeña, ya que la mayor parte de la absorción de radiación ocurre en el recubrimiento de TiO_2 debido a su alto espesor.

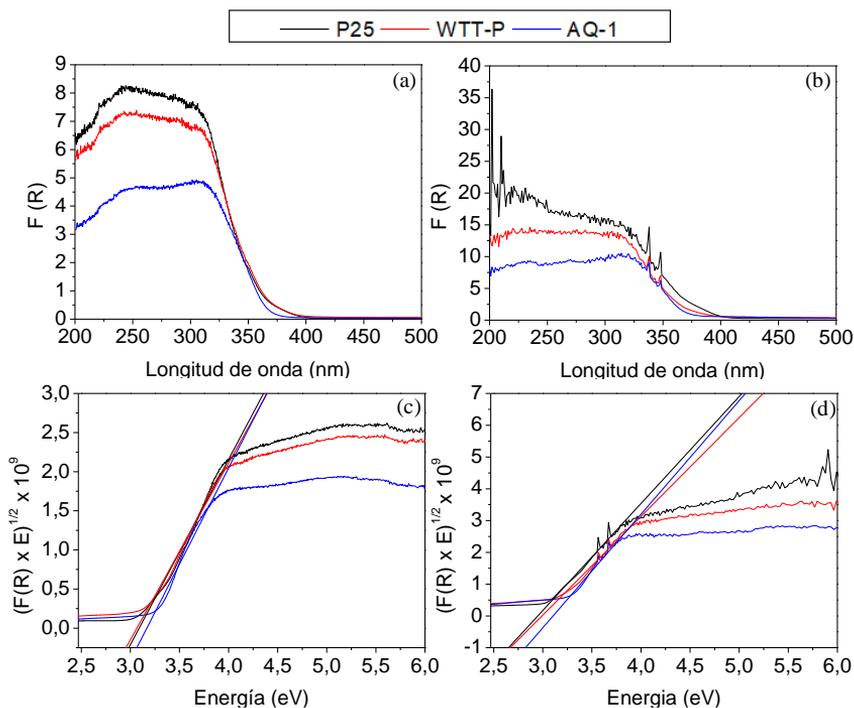


Figura 4.36. Espectro de reflectancia difusa para los catalizadores P25, WTT-P y AQ-1 en (a) polvo y (b) soportados en espumas, y función transformada de Kubelka-Munk frente a la energía para los catalizadores P25, WTT-P y AQ -1 en (c) polvo y (d) soportado en espumas.

4.3.1.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La **figura 4.37** muestra micrográficas SEM tanto del soporte de ZrO_2 , como de las espumas recubiertas por los tres catalizadores de TiO_2 . Las imágenes tomadas con el detector GSE permiten observar la textura de las muestras, mientras que las imágenes tomadas con el detector BSE permiten diferenciar el peso atómico de los diferentes componentes que constituyen las muestras. En este caso, las partes más oscuras de las imágenes de BSE se corresponden con los recubrimientos de TiO_2 , mientras que las partes más claras se corresponden con el soporte de ZrO_2 . Para los tres catalizadores de TiO_2 , se observa una capa de recubrimiento muy uniforme formada por nanopartículas a lo largo de

Resultados y discusión

todo el soporte. Esta capa continua de TiO_2 solo se ve interrumpida en las áreas donde se ha roto el soporte para poder llevar a cabo el análisis.

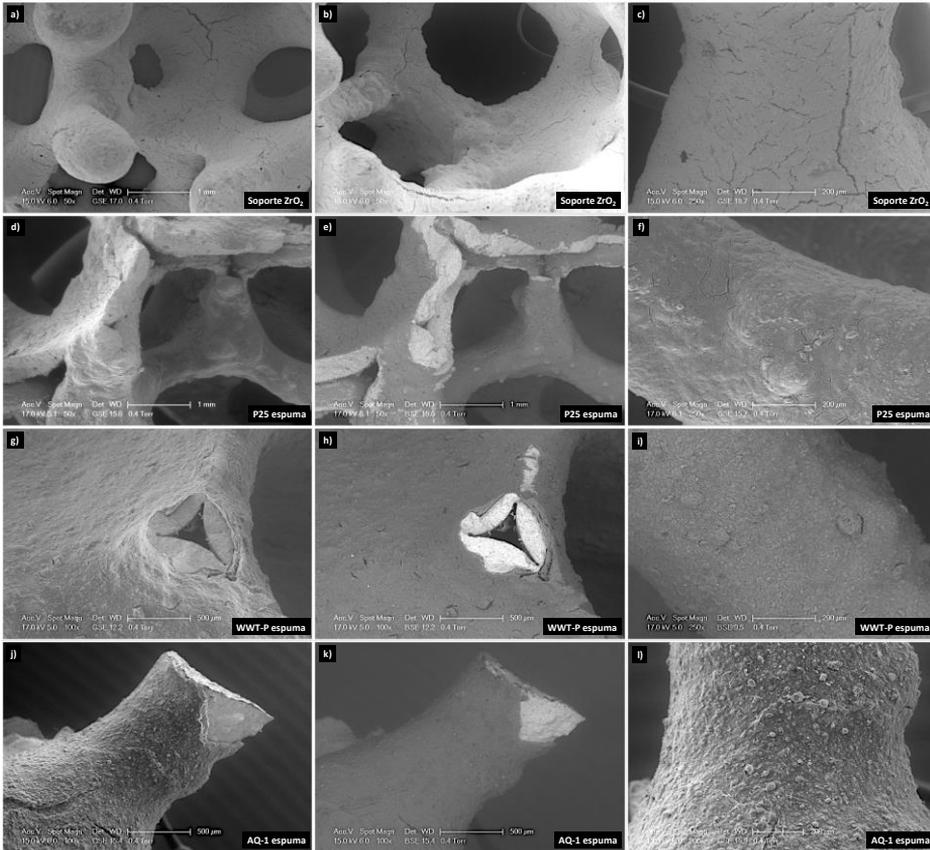
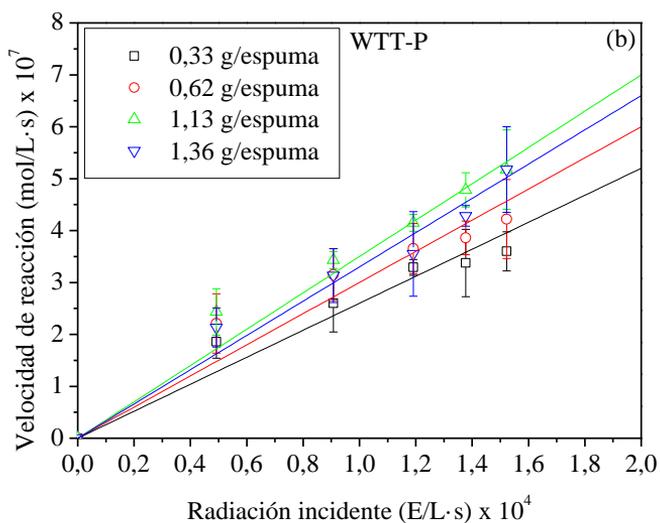
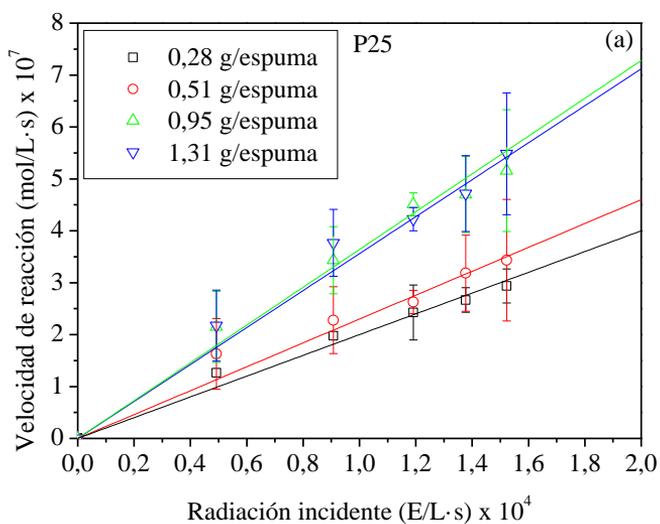


Figura 4.37. Imágenes SEM de (a) Soporte ZrO_2 50 X-GSE, (b) Soporte ZrO_2 50 X-BSE, (c) Soporte ZrO_2 250 X-GSE, (d) P25 espuma 50 X-GSE, (e) P25 espuma 50 X-BSE, (f) P25 espuma 250 X-GSE, (g) WWT-P espuma 50 X-GSE, (h) WWT-P espuma 50 X-BSE, (i) WWT-P espuma 250 X-GSE.

4.3.2. Optimización de las espumas fotocatalíticas.

En primer lugar, se llevó a cabo el estudio del efecto de la radiación incidente sobre la eficiencia fotocatalítica de las espumas y se optimizó la cantidad de catalizador depositado utilizando la oxidación de metanol como reacción modelo. Como se muestra en la **figura 4.38**, un aumento en la

carga de catalizador provoca un aumento en la velocidad de la oxidación de metanol hasta alcanzar un valor máximo. Un aumento en el peso del catalizador depositado por encima de 1 g/espuma no conduce a un aumento significativo en el valor de la constante cinética en ninguno de los catalizadores.



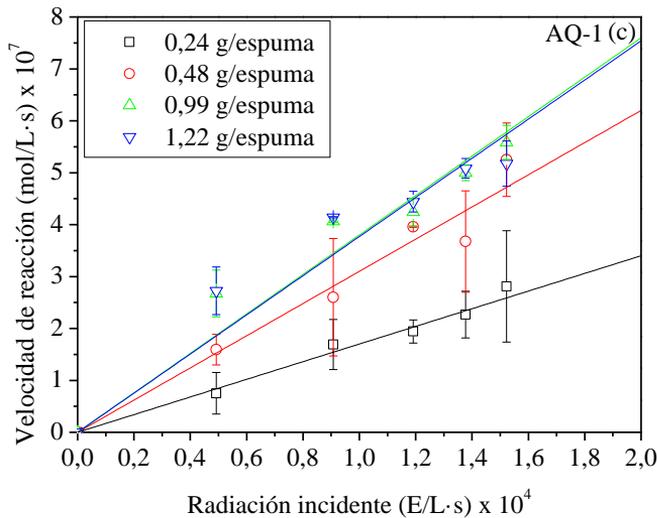


Figura 4.38. Velocidad de reacción de oxidación de metanol para diferentes cargas de catalizador por espuma y diferentes valores de radiación incidente para espumas de (a) P25 (b) WTT-P y (c) AQ-1.

En cuanto al efecto de la radiación incidente, al igual que se había observado en los capítulos anteriores de esta tesis doctoral para sistemas en suspensión, para todas las cargas de catalizador se observa una dependencia lineal del valor de la constante cinética de oxidación del metanol con la intensidad de radiación incidente. Teniendo en cuenta esta dependencia lineal, y con el fin de hacer el sistema lo más eficiente energéticamente posible, se obtuvieron los valores de radiación incidente en el reactor, medidos por actinometría de ferrioxalato en función de la corriente eléctrica utilizada. En la **figura 4.39** se puede observar que, cuando se utilizan intensidades de corriente de trabajo superiores a 100 mA, la conversión de electricidad a luz del sistema de 40-LED comienza a ser menos efectiva. Por lo tanto, para la realización del estudio de la eliminación de CE y de la desinfección simultánea se escogió una intensidad de trabajo de 100 mA

con el fin de garantizar una eliminación elevada con la máxima eficiencia energética posible. A su vez, teniendo en cuenta lo observado en la **figura 4.38**, se escogió una carga de catalizador aproximada para los experimentos posteriores de 1 g/espuma.

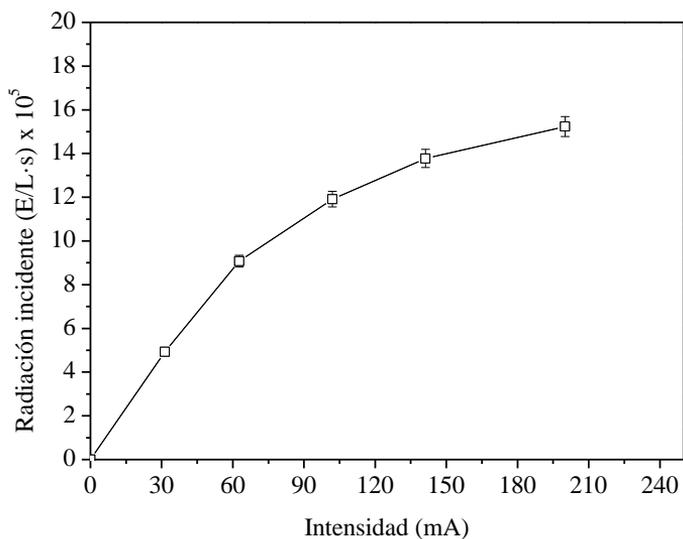


Figura 4.39. Radiación incidente proporcionada por el sistema de 40-LED en función de la corriente eléctrica fijada.

Con el fin de garantizar una carga lo más similar posible se prepararon nuevas espumas con los tres catalizadores. Los pesos finales alcanzados en las nuevas espumas fueron 0,92, 0,93 y 0,95 g/espuma para los catalizadores P25, WTT-P y AQ-1, respectivamente. Adicionalmente, para verificar la estabilidad de los fotocatalizadores inmovilizados, se llevaron a cabo 10 ciclos consecutivos de reacciones de oxidación de metanol. En la **figura 4.40** se puede ver cómo, a lo largo de estas 10 reacciones consecutivas, no hay pérdida aparente de actividad para ninguno de los catalizadores utilizados, aunque se observa una variabilidad significativa en los resultados.

Resultados y discusión

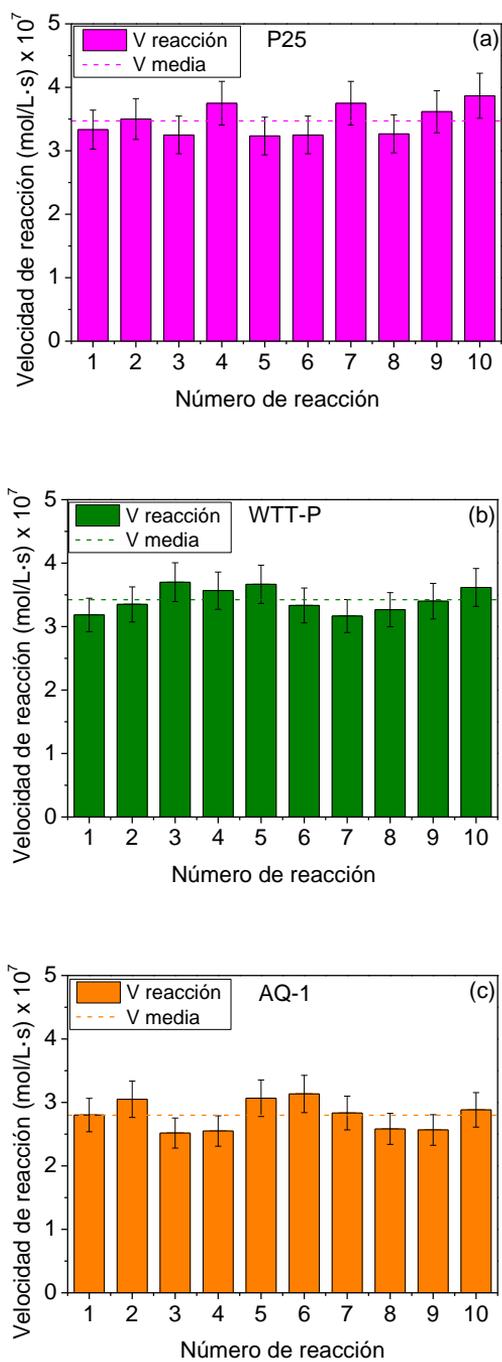


Figura 4.40. Velocidad de reacción de oxidación de metanol en 10 reacciones consecutivas con espumas recubiertas de los catalizadores (a) P25 (b) WTT-P y (c) AQ-1.

4.3.3. Optimización del uso de los catalizadores en suspensión.

Con el fin de hacer una comparación de las máximas eficiencias fotocatalíticas que se podrían alcanzar con el uso de catalizadores suspendidos y el uso de las espumas, se llevó a cabo la optimización de la concentración de catalizador en suspensión. En todos los casos, la intensidad de luz utilizada fue de 100 mA. En la **figura 4.41** se observa que, como en el caso de las espumas, la constante cinética de la oxidación de metanol aumenta al aumentar la concentración de catalizador hasta alcanzar un límite. Para el caso del catalizador P25, el límite se alcanza alrededor de un valor de 0,1 g/L mientras que para los catalizadores WTT-P y AQ-1 el límite se alcanza para un valor de 1 g/L.

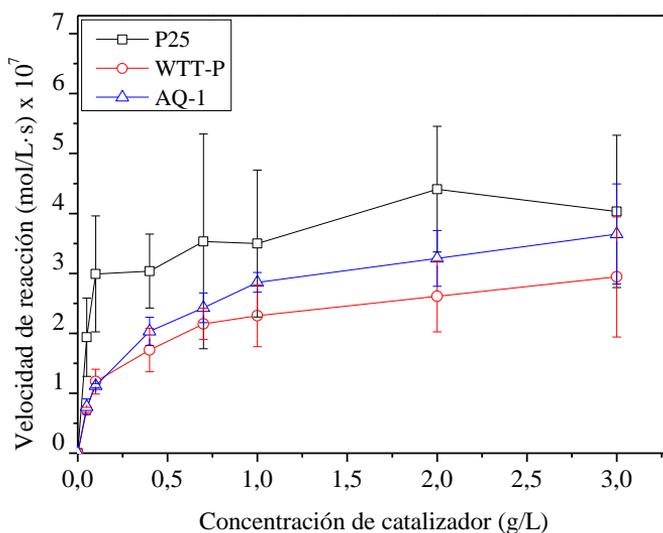


Figura 4.41. Velocidad de reacción de oxidación de metanol para diferentes concentraciones de catalizador en suspensión, para P25, WTT-P y AQ-1.

Dichos resultados concuerdan perfectamente con lo esperado si se tiene en cuenta los parámetros ópticos mostrados en la **tabla 4.4**. Puesto que el

Resultados y discusión

catalizador P25 tiene una constante de absorción fotónica 10 veces mayor que la de los otros dos catalizadores, alcanza su eficiencia máxima para una concentración de catalizador 10 veces menor.

Por otro lado, es importante destacar que, si se comparan las velocidades de oxidación de metanol cuando se utiliza el catalizador en suspensión, con las obtenidas para las espumas, se puede observar como los valores máximos obtenidos son similares independientemente de si el catalizador está soportado o no. La alta concentración de metanol y la estructura de las espumas parecen evitar que la velocidad de reacción esté limitada por la transferencia de materia.

Teniendo en cuenta lo anterior, la concentración elegida para los posteriores experimentos fotocatalíticos para AQ-1 y WTT-P fue la considerada óptima de 1 g/L. En el caso del catalizador P25, aunque se alcanzó la concentración óptima para 0,1 g/L, se eligió una concentración de trabajo de 1 g/L con fines comparativos, asegurando además que esta concentración también garantiza alcanzar la máxima eficiencia de eliminación.

4.3.4. Tratamiento de agua sintética.

Una vez optimizada la carga y la concentración para las espumas y las suspensiones, respectivamente, se llevó a cabo el tratamiento de un agua sintética preparada mediante la adición de una mezcla de 26 CEs (**tabla 3.1**) y la inoculación de cepas de *E. coli*. La concentración inicial de los CEs fue de 20 ppb, mientras que la de *E. coli* fue de 10^6 UFC/mL, siendo el tiempo total de tratamiento de 4 horas. Los resultados obtenidos para la eliminación de los CEs se ajustaron a una cinética de primer orden como ha sido descrito previamente por otros investigadores [72,160,161]. En la

figura 4.42 se puede ver un ejemplo de ajuste para algunos compuestos cuando se utilizan espumas de WTT-P. Es posible observar la existencia de una zona lineal después de la cual la pendiente disminuye progresivamente. Este comportamiento ha sido observado previamente por otros autores [161] que lo asocian a la competencia para ser oxidados entre el compuesto de interés y sus intermedios de reacción. Para evitar tener en cuenta este efecto, las constantes cinéticas se estimaron para las condiciones de reacción iniciales, utilizando únicamente los datos experimentales correspondientes a las conversiones de CEs en la zona lineal.

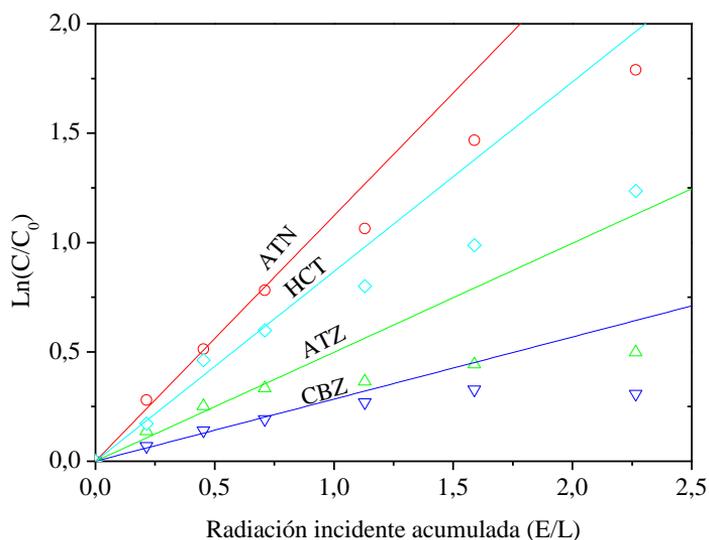


Figura 4.42. Ejemplo de la obtención de las constantes cinéticas para diferentes CEs cuando se utilizan espumas de WTT-P.

Las eficiencias de eliminación de cada compuesto se calcularon multiplicando las constantes cinéticas obtenidas, en L/E, por la concentración inicial de cada compuesto, en mol/L, teniendo en cuenta que la concentración inicial de cada compuesto utilizada fue de 20 ppb. Los valores calculados para las eficiencias de eliminación de los diferentes CEs

Resultados y discusión

estudiados con los diferentes materiales fotocatalíticos se muestran en la **tabla 4.5** y se pueden ver representados en la **figura 4.43**.

Tabla 4.5. Eficiencias de eliminación de CEs en el tratamiento de agua sintética.

Compuesto	Eficiencia de eliminación (mol/E) $\times 10^7$			Eficiencia de eliminación (mol/E) $\times 10^8$		
	P25 Suspensión	WTT-P Suspensión	AQ-1 Suspensión	P25 espuma	WTT-P espuma	AQ-1 espuma
4-AAA	11,86 \pm 0,99	12,27 \pm 1,08	11,77 \pm 1,04	5,31 \pm 0,47	2,86 \pm 0,25	3,2 \pm 0,28
ATN	9,98 \pm 0,36	10,85 \pm 0,38	12,2 \pm 0,43	6,17 \pm 0,22	7,22 \pm 0,25	4,79 \pm 0,17
ATZ	1,49 \pm 0,11	1,1 \pm 0,08	1,06 \pm 0,08	2,57 \pm 0,2	5,32 \pm 0,41	1,78 \pm 0,14
AZX	5,3 \pm 0,01	4,99 \pm 0,01	3,61 \pm 0,01	0,65 \pm 0,01	9,11 \pm 0,01	2,11 \pm 0,01
BPA	12,82 \pm 5,92	13,07 \pm 8,96	9,45 \pm 6,48	25,49 \pm 9,47	10,58 \pm 4,25	2,06 \pm 0,71
BPZ	8,23 \pm 0,03	7,22 \pm 0,03	10,05 \pm 0,04	13,75 \pm 0,06	17,22 \pm 0,07	9,63 \pm 0,04
CFN	14,08 \pm 2,94	8,16 \pm 2	10,66 \pm 2,61	1,09 \pm 0,27	28,46 \pm 11,85	18,82 \pm 7,05
CBZ	10,41 \pm 0,16	11,21 \pm 0,17	12,54 \pm 0,19	1,14 \pm 0,02	2,4 \pm 0,04	1,05 \pm 0,02
CPD	0,41 \pm 0,78	0,34 \pm 0,28	0,69 \pm 0,56	4,66 \pm 3,8	2,78 \pm 2,26	10,58 \pm 8,62
CFA	14,33 \pm 5,99	11,46 \pm 6,81	10,74 \pm 6,38	3,97 \pm 2,36	2,65 \pm 1,58	3,19 \pm 1,89
DCF	8,66 \pm 1,01	9,51 \pm 1,03	9,37 \pm 1,01	5,54 \pm 0,6	5,59 \pm 0,6	4,31 \pm 0,47
DEET	1,24 \pm 0,09	0,86 \pm 0,06	1,03 \pm 0,08	3,97 \pm 0,29	3,36 \pm 0,24	4,44 \pm 0,32
DMT	12,05 \pm 0,43	12,58 \pm 0,44	12,63 \pm 0,44	6,75 \pm 0,23	3,68 \pm 0,13	2,9 \pm 0,1
EST	7,33 \pm 0,42	8,58 \pm 0,48	6,7 \pm 0,37	17,17 \pm 0,95	12,51 \pm 0,69	12,87 \pm 0,71
GFZ	8,94 \pm 0,38	10,26 \pm 0,42	11,51 \pm 0,48	2,32 \pm 0,1	2,52 \pm 0,1	0,8 \pm 0,03
HCT	9,56 \pm 2,61	9,67 \pm 3,27	7,18 \pm 2,43	20,98 \pm 7,1	5,97 \pm 2,02	5,51 \pm 1,86
IBP	11,86 \pm 2,78	12,63 \pm 3,56	12,49 \pm 3,52	1,82 \pm 0,51	2,93 \pm 0,83	4,42 \pm 1,24
IMD	0,54 \pm 0,06	0,38 \pm 0,04	0,39 \pm 0,05	1,29 \pm 0,15	3,9 \pm 0,46	0,85 \pm 0,1
IHX	1,25 \pm 0,01	0,59 \pm 0,01	0,47 \pm 0,01	1,17 \pm 0,01	1,86 \pm 0,01	3,69 \pm 0,01
IPM	0,23 \pm 0,01	0,5 \pm 0,01	0,33 \pm 0,01	1,78 \pm 0,03	1,68 \pm 0,03	2,01 \pm 0,04
IPT	14,5 \pm 2,83	15,8 \pm 3,57	15,8 \pm 3,58	0,46 \pm 0,1	4,65 \pm 1,05	7,05 \pm 1,59
MTM	8,03 \pm 4,47	5,36 \pm 4,92	5,07 \pm 4,66	3,42 \pm 3,14	8,58 \pm 7,88	1,26 \pm 1,16
MTP	9,03 \pm 1,3	6,84 \pm 1,09	10,27 \pm 1,64	7,87 \pm 1,26	9,85 \pm 1,58	6,53 \pm 1,04
MDZ	2,23 \pm 0,63	2,99 \pm 1,07	2,35 \pm 0,84	11,17 \pm 3,98	7,52 \pm 2,68	10,62 \pm 3,78
SMX	9,77 \pm 3,91	6,31 \pm 3,52	7,58 \pm 4,23	6,42 \pm 3,58	4,67 \pm 2,6	4,16 \pm 2,32
TBT	10,22 \pm 1,28	10,52 \pm 1,21	9,34 \pm 1,07	3,98 \pm 0,46	4,57 \pm 0,52	5,49 \pm 0,63

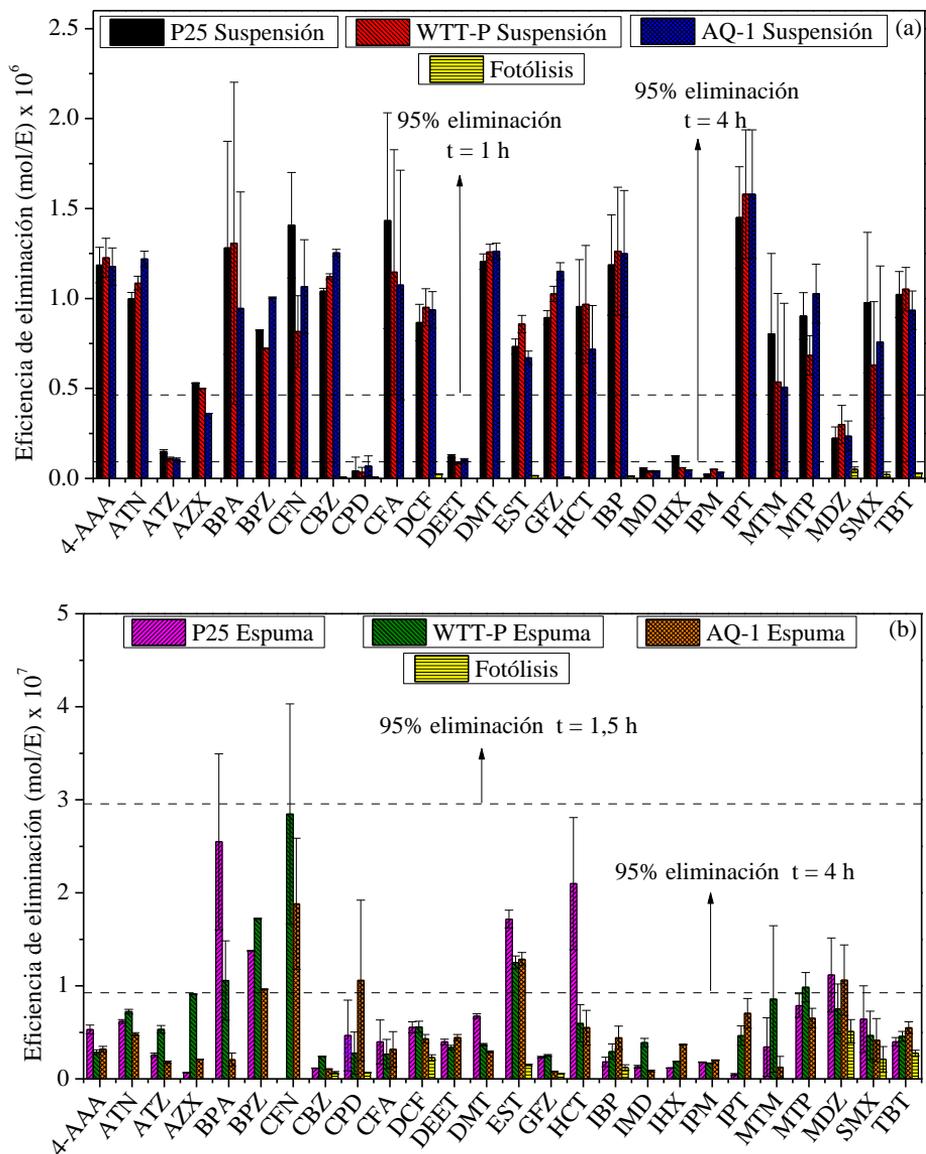


Figura 4.43. Eficiencias de eliminación de CE en el tratamiento de agua sintética cuando se utilizan catalizadores (a) en suspensiones y (b) soportados en espumas.

Resultados y discusión

Se puede observar como algunos de los compuestos son eliminados ligeramente mediante fotólisis. Sin embargo, si se quieren alcanzar tasas de eliminación elevadas, es necesario incorporar el uso de catalizadores al proceso. En el caso de los catalizadores suspendidos se puede observar cómo el tratamiento es muy efectivo para una gran cantidad de compuestos y la mayoría de los compuestos se pueden eliminar al menos en un 95% en 1 hora de tratamiento. Sin embargo, algunos de ellos (ACFK, ATZ, CPD, DEET, IHX, IMD, IPM, MDZ) son más resistentes al tratamiento y requirieron al menos 4 horas para alcanzar una eliminación del 95%. La eficacia de eliminación de estos compuestos podría aumentar si aumentamos la radiación incidente, pero es necesario recordar que, como se vio en la **figura 4.39**, por encima de 100 mA la conversión de electricidad a luz del sistema de iluminación utilizado es menos eficiente.

Por otro lado, cuando se utilizan las espumas, se puede observar que para ninguno de los compuestos se logran eliminaciones por encima del 95% antes de 1,5 horas, siendo necesario para la mayoría de ellos tiempos de reacción superiores a 4 horas.

Con el objetivo de tener una visión más global de la eficiencia de los catalizadores utilizados se calculó una eficiencia de eliminación promedio para cada sistema catalítico, calculada como la media de las eficiencias de eliminación obtenidas para cada contaminante. La **figura 4.44** muestra cómo los valores de las eficiencias de eliminación promedio son similares para los tres catalizadores usados tanto en las espumas como en las suspensiones. Sin embargo, se observa que, al contrario de lo que sucedió en el caso de la oxidación de metanol, existen diferencias significativas entre el uso de los catalizadores suspendidos y las espumas. En este caso,

la baja concentración de CEs da lugar a problemas difusivos que limitan la efectividad del catalizador soportado en las espumas.

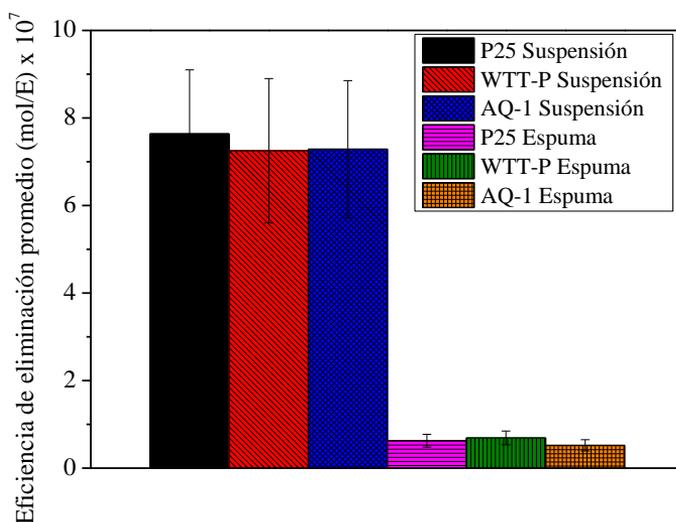


Figura 4.44. Eficiencias de eliminación promedio para cada catalizador en el tratamiento de agua sintética.

En cuanto a la inactivación bacteriana, en la **figura 4.45** se pueden ver los perfiles de concentración de *E. coli* viable obtenidos a lo largo de las diferentes reacciones. Se puede ver cómo a lo largo de la reacción existe una reducción de la concentración de colonias de bacterias viables, lo que nos indica que es posible llevar a cabo el proceso de eliminación de CEs y la inactivación bacteriana de manera simultánea gracias a la no selectividad de los radicales hidroxilo.

Al igual que en capítulos anteriores, los perfiles de inactivación obtenidos fueron ajustados mediante el modelo desarrollado por Marugán y col. [156], explicado en el apartado 3.4.4. En la **figura 4.46** se puede ver cómo, a priori, las eficiencias de inactivación obtenidas para los tres catalizadores

Resultados y discusión

no son similares como sí ocurría en la oxidación de metanol y de CEs. Sin embargo, existe un gran error experimental cuando se realizan experimentos con bacterias, encontrándose los valores obtenidos para los diferentes catalizadores dentro del error, por lo no se puede afirmar que el comportamiento con los tres catalizadores en la inactivación bacteriana sea diferente. Por otro lado, lo que sí que se puede observar es cómo, al igual que en el tratamiento de CEs, las eficiencias de eliminación obtenidas para las espumas en el tratamiento del agua sintética son menores que cuando se utiliza el catalizador en suspensión, debido a problemas difusivos.

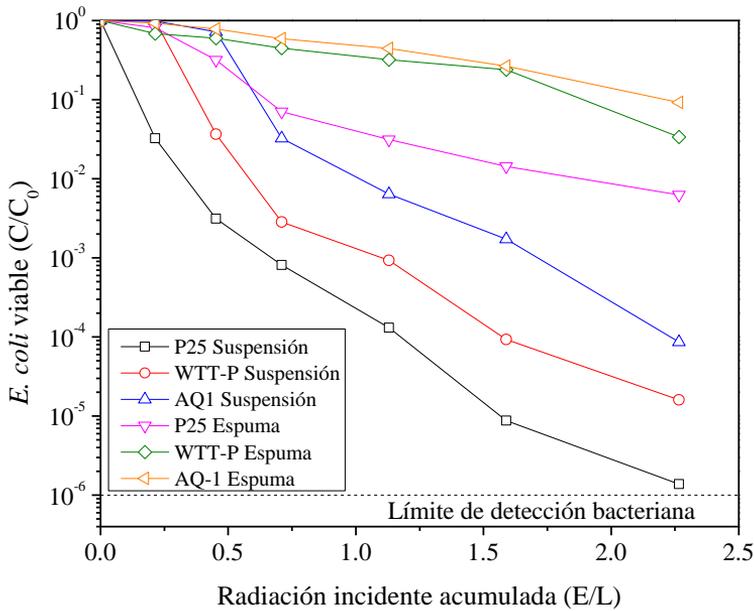


Figura 4.45. Concentración de *E. coli* viable durante el proceso de desinfección de agua sintética con los diferentes sistemas catalíticos.

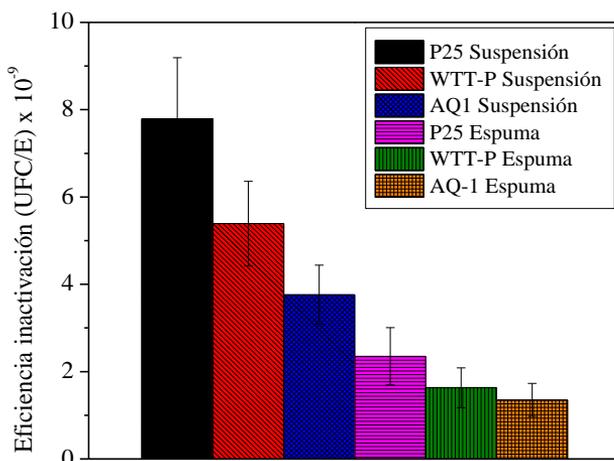


Figura 4.46. Eficiencias de inactivación bacteriana obtenidas en el tratamiento de agua sintética.

4.3.5. Tratamiento de efluentes de EDAR.

Los experimentos fotocatalíticos llevados a cabo con los efluentes de EDAR se llevaron a cabo durante un total de 7 horas de irradiación, utilizando las mismas espumas y la misma concentración de catalizadores en las suspensiones que las utilizadas en el tratamiento del agua sintética. La concentración inicial de CEC detectada en los efluentes de EDAR se muestra en la **tabla 4.6**.

Tabla 4.6. Concentración inicial de CEs detectada en los efluentes de EDAR.

Compuesto	Concentración (ppb)
4-AAA	0,28 ± 0,03
ATN	0,16 ± 0,05
CBZ	0,58 ± 0,05
DCF	0,62 ± 0,06
GFZ	0,09 ± 0,04
HCT	0,56 ± 0,09
MTP	0,04 ± 0,01
TBT	0,22 ± 0,03

Resultados y discusión

Las eficiencias de eliminación para cada compuesto fueron obtenidas de la misma forma que para el agua sintética y se pueden ver en la **tabla 4.7** y en la **figura 4.47**. Se puede observar cómo, de nuevo, las eficiencias de eliminación de los tres catalizadores empleados son similares. Además, se puede ver cómo, al igual que ocurría en la oxidación de metanol y al contrario de lo que sucedía en el tratamiento del agua sintética, no hay diferencias significativas entre el uso del catalizador soportado en espumas y el uso del catalizador en suspensión.

Tabla 4.7. Eficiencias de eliminación de CEs cuando se usan los diferentes catalizadores, tanto en suspensión como soportados en espumas, en el tratamiento de efluentes de EDAR.

Compuesto	Eficiencia de eliminación (mol/E) $\times 10^8$					
	P25 Suspensión	WTT-P Suspensión	AQ-1 Suspensión	P25 Espuma	WTT-P Espuma	AQ-1 Espuma
4-AAA	4,1 \pm 0,36	4,42 \pm 0,39	2,21 \pm 0,2	4,98 \pm 0,44	2,17 \pm 0,19	2,53 \pm 0,22
ATN	5,17 \pm 0,18	6,18 \pm 0,22	2,45 \pm 0,09	4,21 \pm 0,15	5,37 \pm 0,19	3,24 \pm 0,11
CBZ	3,33 \pm 0,05	0,99 \pm 0,02	2,34 \pm 0,04	3,66 \pm 0,06	2,34 \pm 0,04	2,18 \pm 0,03
DCF	7,5 \pm 0,81	4,28 \pm 0,46	3,85 \pm 0,42	7,12 \pm 0,77	4,23 \pm 0,46	4,99 \pm 0,54
GFZ	7,78 \pm 0,32	0,95 \pm 0,04	3,13 \pm 0,13	7,19 \pm 0,3	3,71 \pm 0,15	2,57 \pm 0,11
HCT	6,51 \pm 2,2	1,58 \pm 0,54	6,87 \pm 2,32	8,48 \pm 2,87	2,83 \pm 0,96	4,99 \pm 1,69
MTP	3,7 \pm 0,59	0,49 \pm 0,08	0,77 \pm 0,12	2,99 \pm 0,48	4,01 \pm 0,64	1,33 \pm 0,21
TBT	6,71 \pm 0,77	1,51 \pm 0,17	6,41 \pm 0,74	10,74 \pm 1,23	4,42 \pm 0,51	4,15 \pm 0,48

Para explicar este comportamiento es necesario centrarse en la etapa limitante en cada caso. En las reacciones de oxidación de metanol, la alta concentración del mismo evita la existencia de problemas difusivos, siendo en este caso la etapa limitante la propia reacción de oxidación del metanol, que a su vez está limitada por la disponibilidad de radicales hidroxilo. En el caso del tratamiento del agua sintética, sin embargo, la concentración de contaminantes es muy baja, siendo la relación radicales

hidroxilo/contaminantes muy elevada, por lo que la etapa límite en este caso corresponde a la difusión de los contaminantes. Teniendo en cuenta esto, la eficacia del catalizador soportado en las espumas se ve claramente perjudicada respecto al uso de suspensiones, obteniéndose eficiencias de eliminación más bajas.

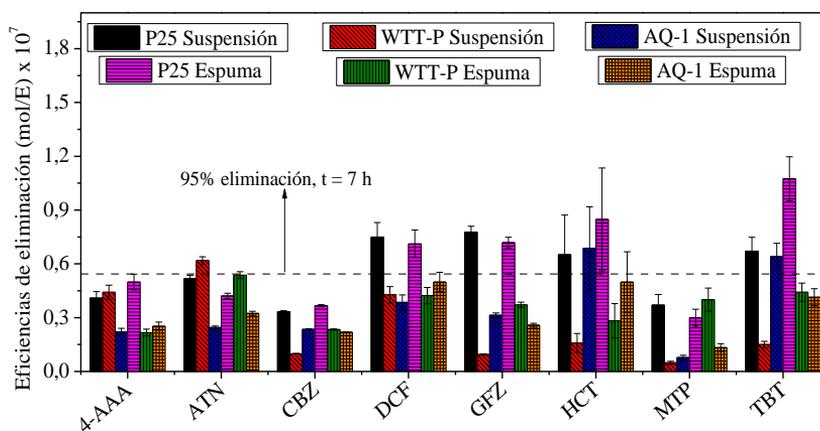


Figura 4.47. Eficiencias de eliminación de CE's cuando se usan los diferentes catalizadores tanto en suspensión como soportados en espumas en el tratamiento de efluentes de EDAR.

En el tratamiento de efluentes de EDAR, debido a la no selectividad de los radicales hidroxilo, una parte importante de los mismos son consumidos en la oxidación de otros compuestos orgánicos sin interés presentes en los efluentes. Por lo tanto, a pesar de la baja concentración de CE's en el agua, la etapa limitante no es la difusión sino la disponibilidad de radicales hidroxilo para atacar las moléculas de interés. Como consecuencia no se observan diferencias en términos de actividad fotocatalítica entre el uso del catalizador en suspensión o soportado en las espumas. En la **figura 4.48** se puede ver una representación esquemática de la etapa limitante en cada

Resultados y discusión

caso.

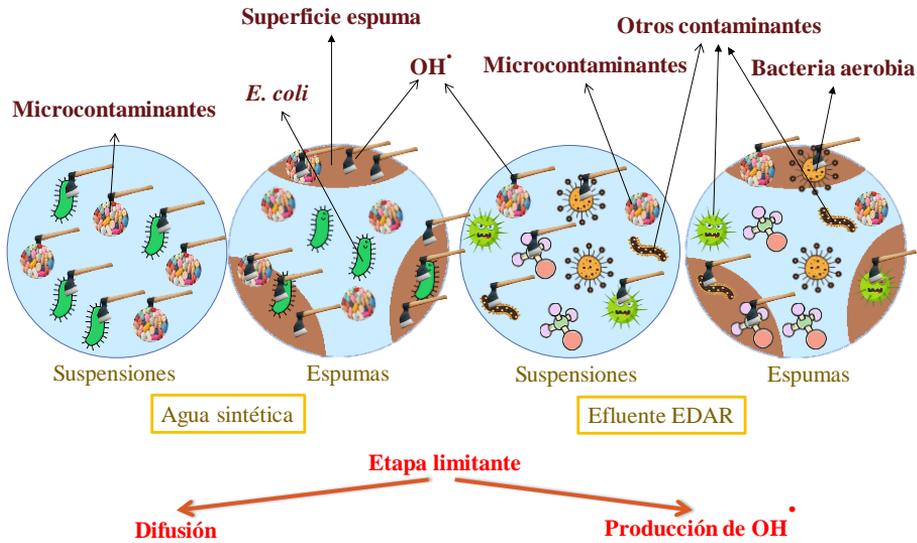


Figura 4.48. Representación esquemática de la etapa limitante en el tratamiento de un agua sintética y un efluente de EDAR.

Puesto que, como se explicó anteriormente, en el tratamiento de los efluentes de EDAR existen limitaciones en la producción de radicales hidroxilo, se puede explicar que las eficiencias de eliminación de CEs obtenidas sean menores que las obtenidas para el agua sintética, necesitándose al menos 7 horas para alcanzar eliminaciones del 95% en la mayoría de los CEs. La eficiencia de eliminación de estos compuestos se podría incrementar si se incrementase la producción de radicales hidroxilo.

De igual forma, en la **figura 4.49**, se puede observar cómo en el proceso de desinfección tampoco existen diferencias significativas entre el uso de las espumas y los catalizadores suspendidos.

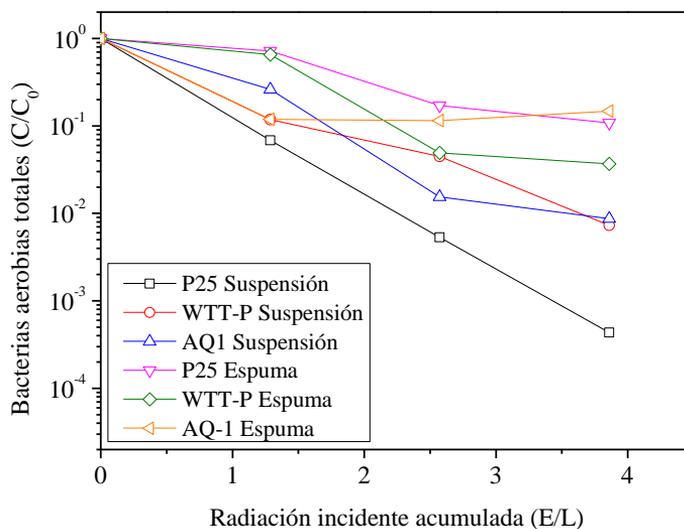


Figura 4.49. Concentración de bacterias aerobias totales a lo largo de la reacción de tratamiento de efluentes de EDAR.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se puede concluir que en el tratamiento de efluentes de EDAR tanto la eliminación de CEs como la desinfección, están limitadas exclusivamente por la disponibilidad de radicales hidroxilo, por lo que el uso de espumas fotocatalíticas es una buena opción para su tratamiento que evita la necesidad de una etapa de separación posterior y hace posible su reutilización.

4.3.6. Conclusiones.

La principal conclusión de este capítulo de la tesis doctoral es que, a pesar del hecho de que en el tratamiento de agua sintética el uso del catalizador soportado en espumas mostró constantes cinéticas más bajas que en las suspensiones, esto no sucedió en el tratamiento de efluentes de EDAR, lo que demuestra que el uso de este tipo de soportes es tan efectivo como los

Resultados y discusión

procesos con el catalizador en suspensión. Además, su uso ofrece la ventaja de evitar una etapa de separación posterior y posibilita su reutilización.

También se demostró cómo con los catalizadores utilizados es posible llevar a cabo simultáneamente la eliminación de CEs y la inactivación bacteriana, posibilitando su uso como tratamiento terciario adicional para las plantas de tratamiento de aguas residuales, lo que evitaría la descarga de CEs en el medio ambiente.

Además, es importante tener en cuenta que los catalizadores AQ-1 y WTT-P lograron eficiencias de eliminación máximas similares a las alcanzadas por el material P25, por lo que pueden considerarse una alternativa efectiva al uso tradicional del catalizador comercial P25.

5. Conclusiones

Las principales conclusiones extraídas de este trabajo de investigación se detallan a continuación:

1. La distribución de la radiación dentro de un reactor fotocatalítico tiene una gran influencia en la eficiencia fotocatalítica del mismo. Una distribución no homogénea de la radiación da lugar a la aparición de zonas del reactor con altos valores de radiación incidente donde se ven favorecidos los fenómenos de recombinación de pares electrón-hueco.
2. Los sistemas de iluminación basados en LED presentan numerosas ventajas frente a los sistemas de iluminación tradicionales, entre las que destaca su mayor eficiencia en la conversión de electricidad en luz o la posibilidad de utilizar LED monocromáticos de diferentes longitudes de onda. Sin embargo, para aprovechar dichas ventajas es necesario tener especial cuidado en el diseño de los sistemas de iluminación de los reactores fotocatalíticos. Un incremento en el número de LED de un sistema de iluminación produce una mayor eficiencia en la conversión de electricidad en luz, ya que permite trabajar a intensidades de corriente menores y, además, proporciona una distribución de la radiación más homogénea, que se traduce en una mayor eficiencia fotónica.
3. Existen ciertas diferencias entre la oxidación de un compuesto químico como el metanol y la inactivación bacteriana en relación con su sensibilidad a la distribución de la luz en el reactor. Mientras que la oxidación de metanol está únicamente ligada a la producción de radicales hidroxilo, la inactivación bacteriana puede verse también afectada por otros procesos paralelos como puede ser la inactivación directa por fotólisis. Este efecto puede hacer que la

Conclusiones

reducción de eficiencia del proceso mediado por radicales, en los puntos con alta concentración de luz, se vea compensada, manteniendo valores elevados de eficiencia global.

4. La longitud de onda de la fuente de iluminación utilizada tiene una influencia clara en el proceso fotocatalítico que está directamente relacionada con el espectro de absorción del catalizador utilizado. El catalizador P25 mostro mayores eficiencias fotónicas y energéticas para una longitud de onda de 365 nm. Por otro lado, el catalizador Fe-citrato también mostró las máximas eficiencias para una longitud de onda de 365 nm, pero, sin embargo, debido a que todavía mantiene actividad fotocatalítica a mayores longitudes de onda y a la mejor eficiencia eléctrica de los LED para las mismas, en este caso, un aumento de la longitud de onda no supone caídas significativas en la eficiencia energética global del proceso.
5. La velocidad de oxidación de metanol y de la inactivación bacteriana puede ser estimada para cualquier longitud de onda conociendo el espectro de absorción del catalizador utilizado y la eficiencia fotónica para unas longitudes de onda concretas, sin la necesidad de realizar experimentos adicionales.
6. La utilización del catalizador Fe-citrato bajo irradiación solar supone mejoras significativas de la actividad fotocatalítica respecto al uso del catalizador P25, debido a que es capaz de absorber energía de longitudes de onda mayores que se encuentran en mayor proporción en la luz solar que alcanza la superficie terrestre.
7. El uso de espumas fotocatalíticas permite el tratamiento de efluentes de EDAR con eficiencias de eliminación similares a las obtenidas por el mismo catalizador en suspensión, incrementando la viabilidad del proceso, ya que evita la necesidad de una etapa

posterior de separación y permite la reutilización del catalizador. En el tratamiento de aguas sintéticas con baja concentración de contaminantes existen problemas difusivos. Sin embargo, cuando se tratan aguas reales estos problemas desaparecen debido a limitaciones en la producción de radicales hidroxilo.

8. Es posible llevar a cabo la oxidación de contaminantes emergentes y desinfección simultánea mediante procesos fotocatalíticos debido a la no selectividad de los radicales hidroxilo. Esta posibilidad hace estos procesos especialmente interesantes para ser empleados como tratamiento terciario, evitando la descarga de dichos contaminantes al Dominio Público Hidráulico y permitiendo la reutilización de las aguas gracias a la buena calidad alcanzada.
9. Los catalizadores AQ-1 y WTT-P son capaces de alcanzar eficiencias máximas similares a las alcanzadas por el catalizador P25, aunque, debido a sus propiedades ópticas, es necesaria la utilización de concentraciones más elevadas.

Como conclusión general de este trabajo, se puede afirmar, que los procesos fotocatalíticos son procesos altamente eficientes en la eliminación de un gran número de contaminantes presentes en las aguas residuales, siendo de especial necesidad para lograr las mayores eficiencias posibles la realización de un correcto diseño del sistema fotocatalítico que se vaya a utilizar en cada caso determinado.

Conclusiones

Además, de cara a investigaciones futuras, sería recomendable abordar los siguientes aspectos:

- Estudio de la eficiencia de reactores fotocatalíticos de lecho fluidizado y comparación con la eficiencia obtenida en los sistemas ya estudiados.
- Estudio del uso de fotocatalizadores modificados más eficientes en sistemas soportados de tal forma que, al estar inmovilizados, puedan ser recuperados y reutilizados, evitando un incremento considerable del coste del proceso.
- Utilización de reactores solares con sistemas de iluminación híbridos (Sol + LED) automatizados que aseguren la eliminación de los contaminantes al margen de las condiciones meteorológicas.

6. Bibliografía

- [1] UNESCO, Agua para todos, Agua para la vida, (2003).
- [2] Unión Europea, Directiva 2008/105/CE. Relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, Diario. Oficial de La Unión Europea. 348 (2008) 84–97.
- [3] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, Boletín Oficial Del Estado. (2011).
- [4] Ministerio de Medio Ambiente, Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, Boletín Oficial Del Estado . (2001) 26791–26817.
- [5] Jefatura del Estado, Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas, Boletín Oficial Del Estado. (1985).
- [6] World Health Organization, Emerging issues in water and infectious disease, (2003).
- [7] World Health Organization, Sanitation and Hygiene Links to Health, (2004).
- [8] World Health Organization, Guides for potable water quality, (2006).
- [9] M.W. LeChevallier, K.-K. Au, Water treatment and pathogen control: process efficiency in achieving safe drinking-water, IWA Pub, 2004.
- [10] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, 2004.
- [11] C. Pablos, Desarrollo de procesos fotocatalíticos para la desinfección de agua y aplicación a la regeneración de aguas residuales depuradas, 2013.
- [12] D.P.M. Arcos Pulido, S.L. Ávila De Navia, M.S. Estupiñán Torres, A.C. Gómez Prieto, Indicadores microbiológicos de contaminación de las fuentes de agua, NOVA. 3 (2005) 69–79.

Bibliografía

- [13] P.H. Quek, J. Hu, Indicators for photoreactivation and dark repair studies following ultraviolet disinfection, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 35 (2008) 533–541.
- [14] L. Damià, M.J. López, Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes, *Inst. Investig. Químicas y Ambient.* 2007. Barcelona. (2007) 1–27.
- [15] L.S. Birnbaum, D.F. Staskal, Brominated flame retardants: Cause for concern?, *Environ. Health Perspect.* 112 (2004) 9–17..
- [16] P.O. Darnerud, Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife, *Environ. Int.* 29 (2003) 841–853.
- [17] OSPAR PARCOM Decision 95/1 on the phasing out of short-chained chlorinated paraffins, (1995).
- [18] Cloroalcanos (C10-C13) | PRTR España. <http://www.prtr-es.es/Cloroalcanos-C10C13,15618,11,2007.html> (accessed February 15, 2018).
- [19] M. Köck-Schulmeyer, A. Ginebreda, S. González, J.L. Cortina, M.L. de Alda, D. Barceló, Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain), *Chemosphere.* 86 (2012) 8–16.
- [20] A. Ccancepa, A. Masiá, A. Navarro-Ortega, Y. Picó, D. Barceló, Pesticides in the Ebro river basin: Occurrence and risk assessment, *Environ. Pollut.* 211 (2016) 414–424.
- [21] H. Fromme, S.A. Tittlemier, W. Völkel, M. Wilhelm, D. Twardella, Perfluorinated compounds – Exposure assessment for the general population in western countries, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 212 (2009) 239–270.
- [22] K. Kümmerer, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review, *Chemosphere.* 45 (2001) 957–969.

- [23] Eva Rodríguez Nieto, Animales salvajes con sobredosis de fármacos, (2014). <http://www.agenciasinc.es/Reportajes/Animales-salvajes-con-sobredosis-de-farmacos> (accessed February 15, 2018).
- [24] T.E. Robinson, B. Kolb, Structural plasticity associated with exposure to drugs of abuse, *Neuropharmacology*. 47 (2004) 33–46.
- [25] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Guía para la Aplicación del R.D. 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, Boletín Oficial Del Estado, (2010).
- [26] Ministerio de la Presidencia, Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, Boletín Oficial Del Estado. (2007).
- [27] C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Manag.* 13 (1993) 361–377.
- [28] W.H. Glaze, J.W. Kang, Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1580–1587.
- [29] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335–352.
- [30] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [31] Office of research and development, handbook on advanced photochemical oxidation processes, U.S. Environ. Prot. Agency, Washingt. (1998).
- [32] M.I. Litter, Tecnologías avanzadas de oxidación : tecnologías solares, in: *Sol. Safe Water*, 2005: pp. 73–90.

Bibliografía

- [33] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc., Trans.* 65 (1894) 899–910.
- [34] M. Kitis, C.. Adams, G.. Daigger, The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants, *Water Res.* 33 (1999) 2561–2568.
- [35] J. Yoon, Y. Lee, S. Kim, Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment., *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 15–21.
- [36] C. Walling, A. Goosen, Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2987–2991.
- [37] C. Walling, S. Kato, Oxidation of alcohols by Fenton's reagent. Effect of copper ion, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4275–4281.
- [38] S.H. Lin, C.C. Lo, Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Res.* 31 (1997) 2050–2056.
- [39] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 513–886.
- [40] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33–50.
- [41] A.L. Teel, C.R. Warberg, D.A. Atkinson, R.J. Watts, Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene, *Water Res.* 35 (2001) 977–984.
- [42] A. Durán-Moreno, S.A. García-González, M.R. Gutiérrez-Lara, F. Rigas, R.M. Ramírez-Zamora, Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1652–1659.

- [43] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84.
- [44] P. Malíková, J. Hajduková, L. Nezvalová, Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by fenton reaction, *Geosci. Eng. LV* (2009) 23–28.
- [45] P. Ghosh, A.N. Samanta, S. Ray, COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation, *Can. J. Chem. Eng.* 88 (2010) 1021–1026.
- [46] K. Nam, W. Rodriguez, J.J. Kukor, Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction, *Chemosphere.* 45 (2001) 11–20.
- [47] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, A. M. A. Gilarranz, J.J. Rodríguez, Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent, (2005).
- [48] D.L. Sedlak, A.W. Andren, Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1419–1427.
- [49] M.-J. Liou, M.-C. Lu, J.-N. Chen, Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes, *Water Res.* 37 (2003) 3172–3179.
- [50] M.-J. Liou, M.-C. Lu, Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent, *J. Mol. Catal. A Chem.* 277 (2007) 155–163.
- [51] C.L. Hsueh, Y.H. Huang, C.C. Wang, C.Y. Chen, Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere.* 58 (2005) 1409–1414.
- [52] N.P. Tantak, S. Chaudhari, Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 698–705.

Bibliografia

- [53] M.S. Lucas, J.A. Peres, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dye. Pigment.* 71 (2006) 236–244.
- [54] D.L. Sedlak, A.W. Andren, Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 777–782.
- [55] Y.-L. Hsiao, K. Nobe, Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 943–946.
- [56] C. Stavarache, B. Yim, M. Vinatoru, Y. Maeda, Sonolysis of chlorobenzene in Fenton-type aqueous systems, *Ultrason. Sonochem.* 9 (2002) 291–296.
- [57] R. Mecozzi, L. Di Palma, D. Pilone, L. Cerboni, Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 886–892.
- [58] D.M. Kato, N. Elía, M. Flythe, B.C. Lynn, Pretreatment of lignocellulosic biomass using Fenton chemistry, *Bioresour. Technol.* 162 (2014) 273–278.
- [59] J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 3 (1994) 335–350.
- [60] S. Rahim Pouran, A.R. Abdul Aziz, W.M.A. Wan Daud, Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 53–69.
- [61] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato, Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment, *Water Res.* 43 (2009) 661–668.

- [62] R. Bauer, H. Fallmann, The Photo-Fenton Oxidation. A cheap and efficient wastewater treatment method, *Res. Chem. Intermed.* 23 (1997) 341–354.
- [63] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz, G. Navarro, Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 42–49.
- [64] B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapollo, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 569–574.
- [65] M. Fukushima, K. Tatsumi, Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton systems in the presence of iron(III), humic acid, and hydrogen peroxide, (2001).
- [66] M.R.A. Silva, A.G. Trovó, R.F.P. Nogueira, Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 191 (2007) 187–192.
- [67] W.C. Paterlini, R.F.P. Nogueira, Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D, *Chemosphere.* 58 (2005) 1107–1116.
- [68] M.J. Farré, S. Brosillon, X. Domènech, J. Peral, Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 189 (2007) 364–373.
- [69] S. Malato, J. Blanco, J. Cáceres, A. Fernández-Alba, A. Agüera, A. Rodríguez, Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy, *Catal. Today.* 76 (2002) 209–220.

Bibliografía

- [70] H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco, Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides, *Catal. Today*. 54 (1999) 309–319.
- [71] M. Lapertot, C. Pulgarín, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, L. Pérez-Estrada, I. Oller, W. Gernjak, S. Malato, Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton, *Water Res.* 40 (2006) 1086–1094.
- [72] N. Klamerth, N. Miranda, S. Malato, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, M.I. Maldonado, J.M. Coronado, Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂, *Catal. Today*. 144 (2009) 124–130.
- [73] N. Klamerth, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Application of Photo-Fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater., *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1792–1798.
- [74] N. Klamerth, S. Malato, A. Agüera, A. Fernández-Alba, Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison, *Water Res.* 47 (2013) 833–840.
- [75] N. Klamerth, S. Malato, A. Agüera, A. Fernández-Alba, G. Mailhot, Treatment of municipal wastewater treatment plant effluents with Modified photo-Fenton as a tertiary treatment for the degradation of micro pollutants and disinfection, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 2885–2892.
- [76] A. Moncayo-Lasso, R.A. Torres-Palma, J. Kiwi, N. Benítez, C. Pulgarin, Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo-Fenton reagent on structured silica surfaces, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 577–583.

- [77] J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Madeira, Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 75 (2007) 312–323.
- [78] Y. Sun, J.J. Pignatello, Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH, *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992) 322–327.
- [79] A. Georgi, A. Schierz, U. Trommler, C.P. Horwitz, T.J. Collins, F.-D. Kopinke, Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 26–36.
- [80] J. Bumpus, M. Tien, D. Wright, S. Aust, Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus, *Science.* 228 (1985) 1434–1436.
- [81] H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko, Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 180 (2006) 38–45.
- [82] C. Ruales-Lonfat, J.F. Barona, A. Sienkiewicz, J. Vélez, L.N. Benítez, C. Pulgarín, Bacterial inactivation with iron citrate complex: A new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 379–390.
- [83] S. Miralles-Cuevas, I. Oller, J.A.S. Perez, S. Malato, Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH, *Water Res.* 64 (2014) 23–31.
- [84] H. Gerischer, Electrochemical techniques for the study of photosensitization, *J. Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 243–260., *J. Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 243–260.

Bibliografia

- [85] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38.
- [86] S.-Y. Lee, S.-J. Park, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1761–1769.
- [87] M. Ike, M. Asano, F.D. Belkada, S. Tsunoi, M. Tanaka, M. Fujita, Degradation of biotransformation products of nonylphenol ethoxylates by ozonation and UV/TiO₂ treatment, *Water Sci. Technol.* 46 (2002).
- [88] H. El Hajjouji, F. Barje, E. Pinelli, J.-R. Bailly, C. Richard, P. Winterton, J.-C. Revel, M. Hafidi, Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW), *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 7264–7269.
- [89] K. Sawada, M. Sugimoto, M. Ueda, C.H. Chan Hun Park, Hydrophilic treatment of polyester surfaces using TiO₂ photocatalytic reactions, *Text. Res. J.* 73 (2003) 819–822.
- [90] B. Tryba, A.W. Morawski, M. Inagaki, Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water, *Appl. Catal. B Environ.* 41 (2003) 427–433.
- [91] L. Zou, Y. Luo, M. Hooper, E. Hu, Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 45 (2006) 959–964.
- [92] H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂-zeolite sheet prepared using a papermaking technique, *Chemosphere*. 50 (2003) 79–83.
- [93] P.A. Carneiro, M.E. Osugi, J.J. Sene, M.A. Anderson, M.V.B. Zanoni, Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3807–3820.
- [94] S. Parsons, *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, IWA, 2004.

- [95] X. Domènech, W.F. Jardim, M.I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, in: *Elimin. Contam. Por Fotocatálisis Heterogénea*, 2005: pp. 3–26.
- [96] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [97] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, *J. Catal.* 203 (2001) 82–86.
- [98] R. Dagher, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3581–3599.
- [99] R. Marschall, L. Wang, Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis, *Catal. Today.* 225 (2014) 111–135.
- [100] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349.
- [101] S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 560–569.
- [102] Y. Osman, R. Jamal, A. Rahman, F. Xu, A. Ali, T. Abdiryim, Comparative study on poly(3,4-propylenedioxythiophene)/TiO₂ nanocomposites synthesized by mechanochemical and chemical solution methods, *Synth. Met.* 179 (2013) 54–59.
- [103] L. Cheng, S. Qiu, J. Chen, J. Shao, S. Cao, A practical pathway for the preparation of Fe₂O₃ decorated TiO₂ photocatalyst with enhanced visible-light photoactivity, *Mater. Chem. Phys.* 190 (2017) 53–61.

Bibliografía

- [104] X. Li, H. Lin, X. Chen, H. Niu, J. Liu, T. Zhang, F. Qu, Dendritic α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposites with improved visible light photocatalytic activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 9176–9185.
- [105] G. Cheng, F. Xu, J. Xiong, Y. Wei, F.J. Stadler, R. Chen, A novel protocol to design TiO_2 - Fe_2O_3 hybrids with effective charge separation efficiency for improved photocatalysis, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 665–670.
- [106] A.A.L. Michalchuk, I.A. Tumanov, S. Konar, S.A.J. Kimber, C.R. Pulham, E. V. Boldyreva, Challenges of mechanochemistry: Is in situ real-time quantitative phase analysis always reliable? A case study of organic salt formation, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1700132.
- [107] M. Ritala, M. Leskelä, Atomic layer deposition, *Handb. Thin Film.* (2002) 103–159.
- [108] J.M. Herrmann, Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea, *Sol. Safe Water.* (1918) 153–170.
- [109] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.* 53 (1999) 115–129.
- [110] J. Lee, H.H. Seliger, Quantum yield of the ferrioxalate actinometer, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 519–523.
- [111] R. Thiruvengatachari, S. Vigneswaran, I.S. Moon, A review on UV/ TiO_2 photocatalytic oxidation process (Journal Review), *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 64–72.
- [112] M. Bouchy, O. Zahraa, Photocatalytic reactors, *Int. J. Photoenergy.* 5 (2003) 191–197.
- [113] A.C. Chevremont, J.L. Boudenne, B. Coulomb, A.M. Farnet, Fate of carbamazepine and anthracene in soils watered with UV-LED treated wastewaters, (2013).

- [114] J.P. Ghosh, R. Sui, C.H. Langford, G. Achari, C.P. Berlinguette, A comparison of several nanoscale photocatalysts in the degradation of a common pollutant using LEDs and conventional UV light, *Water Res.* 43 (2009) 4499–4506.
- [115] C. Minero, D. Vione, A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 257–269.
- [116] W. K. Jo, R.J. Tayade, New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications, *Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2073–2084.
- [117] J. Close, J. Ip, K.H. Lam, Water recycling with PV-powered UV-LED disinfection, *Renew. Energy.* 31 (2006) 1657–1664.
- [118] K. Song, M. Mohseni, F. Taghipour, Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review, *Water Res.* 94 (2016) 341–349.
- [119] M.A.S. Ibrahim, J. MacAdam, O. Autin, B. Jefferson, Evaluating the impact of LED bulb development on the economic viability of ultraviolet technology for disinfection, *Environ. Technol.* 35 (2014) 400–406.
- [120] M.A. Wü Rtele, T. Kolbe, M. Lipsz, A. Kü Lberg, M. Weyers, M. Kneissl, M. Jekel, Application of GaN-based ultraviolet-C light emitting diodes e UV LEDs e for water disinfection, *Water Res.* 45 (2011) 1481–1489.
- [121] Solar spectral irradiance. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5> (accessed May 24, 2017).
- [122] SolarGIS, Maps of Global horizontal irradiation, (2016) <http://solargis.info/doc/free-solar-radiation-maps>.

Bibliografia

- [123] R.J. Brandi, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 1. Assessment of Methods in Use and New Proposal, (2000).
- [124] C.A. Martin, G. Camera-Roda, F. Santarelli, Effective design of photocatalytic reactors: influence of radiative transfer on their performance, *Catal. Today*. 48 (1999) 307–313.
- [125] G.L. Puma, P.L. Yue, A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I. model development, *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 2993–3006.
- [126] R. Thiruvengkatachari, T. Ouk Kwon, I. Shik Moon, Application of slurry type photocatalytic oxidation-submerged hollow fiber microfiltration hybrid system for the degradation of bisphenol A (BPA), *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 2871–2888.
- [127] D. Suryaman, K. Hasegawa, S. Kagaya, T. Yoshimura, Continuous flow photocatalytic treatment integrated with separation of titanium dioxide on the removal of phenol in tap water, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 318–322.
- [128] C. Mccullagh, P.K.J. Robertson, M. Adams, P.M. Pollard, A. Mohammed, Development of a slurry continuous flow reactor for photocatalytic treatment of industrial waste water, "Journal Photochem. Photobiol. A Chem. 211 (2010) 42–46.
- [129] M.J. Kim, K.H. Choo, H.S. Park, Photocatalytic degradation of seawater organic matter using a submerged membrane reactor, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 215–220.
- [130] S. Parra, S.E. Stanca, I. Guasaquillo, K. Ravindranathan, Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 51 (2004) 107–116.

- [131] J. Palau, J.M. Penya-Roja, C. Gabaldón, F. Javier Álvarez-Hornos, F. Sempere, V. Martínez-Soria, UV photocatalytic oxidation of paint solvent compounds in air using an annular TiO₂-supported reactor, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 273–281.
- [132] D. Sannino, V. Vaiano, P. Ciambelli, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, Avoiding the deactivation of sulphated MoO_x/TiO₂ catalysts in the photocatalytic cyclohexane oxidative dehydrogenation by a fluidized bed photoreactor, *Appl. Catal. A Gen.* 394 (2011) 71–78.
- [133] A. Haarstrick, O.M. Kut, E. Heinzle, TiO₂ -Assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 817–824.
- [134] N. Serpone, E. Borgarello, R. Harris, P. Cahill, M. Borgarello, E. Pelizzetti, Photocatalysis over TiO₂ supported on a glass substrate, *Sol. Energy Mater.* 14 (1986) 121–127.
- [135] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Appl. Catal. B Environ.* 7 (1995) 49–63.
- [136] H. Hu, W. Xiao, J. Yuan, J. Shi, M. Chen, W. Shang Guan, Preparations of TiO₂ film coated on foam nickel substrate by sol-gel processes and its photocatalytic activity for degradation of acetaldehyde, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 80–85.
- [137] A. Zaleska, Doped-TiO₂: A review, *Recent Patents Eng.* 2 (2008) 157–164.

Bibliografia

- [138] D. Hao, Z. Yang, C. Jiang, J. Zhang, Photocatalytic activities of TiO₂ coated on different semiconductive SiC foam supports, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 1074–1078.
- [139] G. Plantard, V. Goetz, D. Sacco, TiO₂-coated foams as a medium for solar catalysis, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 231–234.
- [140] D.D. Dionysiou, G. Li Puma, J. Ye, J. Schneider, D. Bahnemann, eds., *Photocatalysis: Applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016.
- [141] O. Alfano, D. Bahnemann, A. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, *Photocatalysis in water environments using artificial and solar light*, *Catal. Today.* 58 (2000) 199–230.
- [142] J. Marugán, M.J. López-Muñoz, P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, *Solar photocatalysis: fundamentals, reactors and applications*, *Photocatal. Appl.* (2016) 92–129.
- [143] M. Mohajerani, M. Mehrvar, F. Ein-Mozaffari, CFD modeling of metronidazole degradation in water by the UV/H₂O₂ process in single and multilamp photoreactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5367–5382.
- [144] S. Romero-Vargas Castrillón, H.I. de Lasa, Performance evaluation of photocatalytic reactors for air purification using computational fluid dynamics (CFD), *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5867–5880.
- [145] H. Einaga, J. Tokura, Y. Teraoka, K. Ito, Kinetic analysis of TiO₂-catalyzed heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene using computational fluid dynamics, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 325–335.
- [146] J.E.D. Herrera, *Development of a CFD-based model for the simulation of immobilized photocatalytic reactors for water treatment*, 2010.
- [147] V.K. Pareek, A.A. Adesina, Light intensity distribution in a photocatalytic reactor using finite volume, *AIChE J.* 50 (2004) 1273–1288.

- [148] C.G. Hatchard, C.A. Parker, A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 235 (1956) 518-536.
- [149] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration, Appl. Catal. B Environ. 44 (2003) 263–284.
- [150] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, Catal. Today. 147 (2009) 1–59.
- [151] D. Gumy, C. Morais, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, J. Kiwi, Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point, Appl. Catal. B Environ. 63 (2006) 76–84.
- [152] A.I. Gomes, J.C. Santos, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, Inactivation of bacteria *E. coli* and photodegradation of humic acids using natural sunlight, Appl. Catal. B Environ. 88 (2009) 283–291.
- [153] M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon, Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection, Water Res. 38 (2004) 1069–1077.
- [154] Z. Huang, P.-C. Maness, D.M. Blake, E.J. Wolfrum, S.L. Smolinski, W.A. Jacoby, Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 130 (2000) 163–170.
- [155] S. Lei, G. Guo, B. Xiong, W. Gong, G. Mei, Disruption of bacterial cells by photocatalysis of montmorillonite supported titanium dioxide, J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed. 24 (2009) 557–561.
- [156] J. Marugán, R. van Grieken, C. Sordo, C. Cruz, Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions, Appl. Catal. B Environ. 82 (2008) 27–36.

Bibliografía

- [157] L. Sun, J.R. Bolton, Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4127–4134.
- [158] T. Nash, The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction., *Biochem. J.* 55 (1953) 416–21.
- [159] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, R. Cespedes-Sánchez, F. Ventura, M. Petrovic, D. Barcelo, Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Res.* 45 (2011) 1165–1176.
- [160] N. Miranda-García, M.I. Maldonado, J.M. Coronado, S. Malato, Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant, *Catal. Today.* 151 (2010) 107–113.
- [161] M.J. Martín de Vidales, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Electrolysis of progesterone with conductive-diamond electrodes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87 (2012) 1173–1178.
- [162] A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, Evaluation of UV and visible light activity of TiO₂ catalysts for water remediation, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 378–386.
- [163] María L. Satuf, Rodolfo J. Brandi, A. Alberto E. Cassano, O.M. Alfano, Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions, (2005).
- [164] A.E. Cassano, O.M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catal. Today.* 58 (2000) 167–197.
- [165] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20043–20050.

- [166] M.L. Satuf, R.J. Brandi, a E. Cassano, O.M. Alfano, Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649.
- [167] X. Wang, F. Han, X. Wei, X. Wang, Microstructure and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ film coated on an aluminum foam, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1985–1988.
- [168] J.P. Ghosh, C.H. Langford, G. Achari, Characterization of an LED based photoreactor to degrade 4-chlorophenol in an aqueous medium using coumarin (C-343) sensitized TiO₂, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 10310–10314.
- [169] L.H. Levine, J.T. Richards, J.L. Coutts, R. Soler, F. Maxik, R.M. Wheeler, Feasibility of ultraviolet-light-emitting diodes as an alternative light source for photocatalysis, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 61 (2011) 932–940.
- [170] S.H. Kim, S.W. Lee, G.M. Lee, B.-T. Lee, S.-T. Yun, S.-O. Kim, Monitoring of TiO₂-catalytic UV-LED photo-oxidation of cyanide contained in mine wastewater and leachate, *Chemosphere.* 143 (2016) 106–114.
- [171] F. Khodadadian, A. Poursaeidesfahani, Z. Li, J.R. van Ommen, A.I. Stankiewicz, R. Lakerveld, Model-based optimization of a photocatalytic reactor with light-emitting diodes, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 1946–1954.
- [172] J. Marugán, R. van Grieken, C. Pablos, C. Sordo, Analogies and differences between photocatalytic oxidation of chemicals and photocatalytic inactivation of microorganisms, *Water Res.* 44 (2010) 789–796.

Bibliografia

- [173] C. Casado, J. Marugán, R. Timmers, M. Muñoz, R. van Grieken, Comprehensive multiphysics modeling of photocatalytic processes by computational fluid dynamics based on intrinsic kinetic parameters determined in a differential photoreactor, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 368–380.
- [174] ANSYS Fluent Theory Guide, 2013.
- [175] Y. Boyjoo, M. Ang, V. Pareek, CFD simulation of a pilot scale slurry photocatalytic reactor and design of multiple-lamp reactors, *Chem. Eng. Sci.* 111 (2014) 266–277.
- [176] R. Sommer, T. Haider, A. Cabaj, W. Pribil, M. Lhotsky, Time dose reciprocity in UV disinfection of water, *Water Sci. Technol.* 38 (1998) 145–150.
- [177] C. Su, C.M. Tseng, L.F. Chen, B.H. You, B.C. Hsu, S.S. Chen, Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Thin Solid Films.* 498 (2006) 259–265.
- [178] R. Quesada-Cabrera, A. Mills, C. O'Rourke, Action spectra of P25 TiO₂ and a visible light absorbing, carbon-modified titania in the photocatalytic degradation of stearic acid, *Appl. Catal. B Environ.* 150 (2014) 338–344.
- [179] D.Y. Goswami, A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes, *J. Sol. Energy Eng.* 119 (1997) 101.
- [180] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibañez, I. Di Somma, Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach, *Appl. Catal. B Environ.* 170–171 (2015) 90–123..
- [181] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 358–371.

- [182] J. Rodríguez-Chueca, C. Amor, T. Silva, G. Li Puma, M.S. Lucas, J.A. Peres, Treatment of winery wastewater by sulphate radicals: HSO_5^- /transition metal/UV-A LEDs, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 473–483.
- [183] Ley 5/2002 , de 3 de junio , sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento, 2002.
- [184] Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente, Real Decreto 670/2013, de 6 de septiembre, por el que se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico aprobado por el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, en materia de registro de aguas y criterios de valoración de daños al dominio público hidráulico, *Boletín Oficial del Estado.* (2013).
- [185] J. Marugán, P. Christensen, T. Egerton, H. Purnama, Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol–gel TiO_2 powders and electrodes, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 273–283.
- [186] B. Tryba, Immobilization of TiO_2 and Fe–C– TiO_2 photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 623–627.
- [187] B. Erjavec, P. Hudoklin, K. Perc, T. Tišler, M.S. Dolenc, A. Pintar, Glass fiber-supported TiO_2 photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs, *Appl. Catal. B Environ.* 183 (2016) 149–158.
- [188] H.D. Mansilla, A. Mora, C. Pincheira, M.A. Mondaca, P.D. Marcato, N. Durán, J. Freer, New photocatalytic reactor with TiO_2 coating on sintered glass cylinders, *Appl. Catal. B Environ.* 76 (2007) 57–63.

Bibliografia

- [189] Y. He, N.B. Sutton, H.H.H. Rijnaarts, A.A.M. Langenhoff, Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 182 (2016) 132–141.
- [190] S. Murgolo, V. Yargeau, R. Gerbasi, F. Visentin, N. El Habra, G. Ricco, I. Lacchetti, M. Carere, M.L. Curri, G. Mascolo, A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern, *Chem. Eng. J.* 318 (2017) 103–111.
- [191] Z. Ding, G. Q. Lu, P.F. Greenfield, Role of the crystallite phase of TiO₂ in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water, 104 (2000) 4815–4820.
- [192] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 178–190.
- [193] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382–20386.
- [194] S. Valencia, J.M. Marín, G. Restrepo, Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment, *Open Mater. Sci. J.* 4 (2010) 9–14.
- [195] J.H. Fendler, Wiley InterScience (Online service), Nanoparticles and nanostructured films : preparation, characterization and applications, Wiley-VCH, 1998.
- [196] B.M. Pirzada, N.A. Mir, N. Qutub, O. Mehraj, S. Sabir, M. Muneer, Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO₂/ZrO₂ nanocomposite heterostructures, *Mater. Sci. Eng. B.* 193 (2015) 137–145.

Índice de figuras

Summary

Figure S.1. Diagram of heterogeneous photocatalysis processes.....	17
Figure S.2. Schematic representation of the experimental setup of the annular reactor.....	22
Figure S.3. Schematic representation of the illumination sources.	23
Figure S.4. (a) Schematic representation of the upflow reactor (b) photograph of the upflow reactor operating as a fixed bed (c) photograph of a foam coated with P25 catalyst.	25
Figure S.5. Representation of the incident radiation along a longitudinal plane within the reaction area for the three lighting systems used.....	29
Figure S.6. Incident radiation versus power consumption for the three lighting sources.....	30
Figure S.7. (a) Methanol oxidation reaction rate for the different illumination sources versus incident radiation and (b) photonic efficiency versus uniformity index of each illumination source.....	33
Figure S.8. <i>E. coli</i> inactivation rate versus the incident radiation for the different illumination sources.....	34
Figure S.9. Emission spectrum of the different LEDs and spectral distribution of the specific absorption coefficients for P25 and Fe-citrate catalysts.	36
Figure S.10. Photonic efficiency of methanol oxidation and specific absorption coefficients versus wavelength for catalysts (a) P25 and (b) Fe-citrate.	38
Figure S.11. Energy efficiency of methanol oxidation versus wavelength for P25 and Fe-citrate catalysts.....	39
Figure S.12. Efficiency of bacterial inactivation and specific absorption coefficients versus wavelength for catalysts (a) P25 and (b) Fe-citrate.	40
Figure S.13. Energy efficiency of bacterial inactivation versus wavelength for P25 and Fe-citrate catalysts.....	41
Figure S.14. Spectral reaction rate calculated as a function of the solar spectrum for P25 and Fe-citrate catalysts for (a) methanol oxidation and (b) bacterial inactivation.	43
Figure S.15. Reaction rate of methanol oxidation and bacterial inactivation under sunlight in the CPC reactor.	45
Figure S.16. Efficiencies of elimination of CECs in the treatment of synthetic water when catalysts are used in (a) suspensions and (b) supported in foams.....	48

Introducción

Figura 2.1. Tratamientos de regeneración sin desalación propuestos para la aplicación del Real Decreto 1620/2007 [25]. **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 2.2. Tratamientos de regeneración con desalación propuestos para la aplicación del Real Decreto 1620/2007 [25]. **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 2.3. Esquema simplificado de los procesos de fotocátalisis heterogénea [11].88

Figura 2.4. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [95].90

Figura 2. 5. Ventajas de los LED frente a las lámparas fluorescentes de mercurio.95

Figura 2. 6. Irradiación espectral solar en la superficie terrestre según espectro solar AM1.5 [121].96

Figura 2. 7. Radiación solar incidente en la Tierra [122].97

Figura 2.9. Representación esquemática de un reactor CPC.101

Materiales y métodos

Figura 3.1. (a) Representación esquemática de la instalación experimental del reactor anular y (b) fotografía.110

Figura 3.2. Fotografía del reactor CPC.111

Figura 3.3. Representación esquemática del reactor de flujo ascendente. ...112

Figura 3.4. (a) Representación esquemática de la instalación experimental del reactor de flujo ascendente y (b) fotografía.....113

Figura 3.5. Fotografía del reactor de flujo ascendente funcionando como lecho fijo.113

Figura 3.6. Representación esquemática de la lámpara Hg-FL.....114

Figura 3.7. Representación esquemática del sistema de iluminación de 8 LED.115

Figura 3.8. Espectro de emisión de la lámpara Hg-FL y del sistema de 8 LED centrado en 365 nm.115

Figura 3.9. Espectro de emisión de las diferentes fuentes de iluminación de 8 LED.116

Figura 3.10. Representación esquemática del sistema de iluminación de 40 LED.117

Figura 3.11. Recuento en placa de colonias de *E. coli*.120

Figura 3.12. Perfil típico de inactivación bacteriana en experimentos fotocatalíticos.121

Índice de figuras

Figura 3.13. Recta de calibrado de concentración de formaldehído en función de la absorbancia.	124
Figura 3.14. Medida de la radiación transmitida directa mediante un espectrofotómetro.	137
Figura 3.15. Medida de la radiación difusa transmitida frontalmente mediante un espectrofotómetro acoplado a una esfera integradora.	138
Figura 3.16. Medida de la radiación difusa reflectada mediante un espectrofotómetro acoplado a una esfera integradora.	139
Figura 3.17. (a) Soporte de ZrO_2 y (b) espuma fotocatalítica de TiO_2	141

Resultados y discusión

Figura 4.1. Representación de los diferentes sistemas de iluminación en el editor de geometrías de Ansys Fluent 14.5.	147
Figura 4.2. Corte longitudinal del mallado del reactor cuando se usan las lámparas Hg-FL y 40 LED.	148
Figura 4.3. Representación de la radiación incidente a lo largo de un plano longitudinal dentro de la zona de reacción para los tres sistemas de iluminación empleados.	149
Figura 4.4. Radiación incidente calculada a lo largo de una línea de control colocada en el interior del espacio de reacción, para una radiación incidente total de $2,77 \times 10^{-6}$ E/L·s.	150
Figura 4.5. Planos representativos del espacio de reacción para el caso de la lámpara Hg-FL.	151
Figura 4.6. Ejemplo de reacciones actinométricas para la lámpara Hg-FL.	154
Figura 4.7. Radiación incidente frente a la potencia eléctrica consumida, para las tres fuentes de iluminación.	156
Figura 4.8. Formación de formaldehído para diferentes concentraciones de catalizador P25 para el sistema de iluminación de 8 LED trabajando a 400 mA.	157
Figura 4.9. Optimización de la concentración de catalizador P25 para el reactor anular.	158
Figura 4.10. Velocidad de reacción de la formación de formaldehído frente a la radiación incidente, para las tres fuentes de iluminación.	159
Figura 4.11. Eficiencia fotónica frente al coeficiente de uniformidad, para las tres fuentes de iluminación.	161
Figura 4.12. Velocidad de reacción de la formación de formaldehído frente a la potencia eléctrica consumida, para las tres fuentes de iluminación.	162

Figura 4.13. Ejemplo de inactivación bacteriana con el uso de la lámpara Hg-FL. 163

Figura 4.14. Velocidad de inactivación de E. coli frente a la radiación incidente, para las tres fuentes de iluminación. 164

Figura 4.15. Velocidad de inactivación de E. coli frente al consumo eléctrico, para las tres fuentes de iluminación. 166

Figura 4.16. Radiación incidente frente al consumo de energía, para diferentes longitudes de onda. 170

Figura 4.17. Formación de formaldehído para diferentes concentraciones de catalizador Fe-citrato para el sistema de iluminación de 365 nm trabajando a 400 mA. 172

Figura 4.18. Optimización de la concentración de catalizador Fe-citrato para el reactor anular. 173

Figura 4.19. Velocidad de reacción de formación de formaldehído frente a la radiación incidente, para LED centrados en diferentes longitudes de onda cuando se utilizan los catalizadores (a) P25 y (b) Fe-citrato. 175

Figura 4.20. Espectro de emisión de los diferentes LED y distribución espectral de los coeficientes de absorción específicos, para los catalizadores P25 y Fe-citrato. 176

Figura 4.21. Espectro de acción de los fotocatalizadores en términos de eficiencia fotónica de la oxidación de metanol y coeficientes de absorción específicos frente a la longitud de onda, para los catalizadores (a) P25 y (b) Fe- citrato. 177

Figura 4.22. Eficiencia energética de la oxidación de metanol en función de la longitud de onda, para los catalizadores P25 y Fe-citrato. 178

Figura 4.23. Velocidad de inactivación bacteriana para diferentes valores de radiación incidente, para LED centrados en diferentes longitudes de onda cuando se utilizan los catalizadores (a) P25 y (b) Fe-citrato. 180

Figura 4.24. Eficiencia de inactivación bacteriana y coeficientes de absorción específicos frente a la longitud de onda, para los catalizadores (a) P25 y (b) Fe-citrato. 181

Figura 4.25. Eficiencia energética de la inactivación bacteriana frente a la longitud de onda, para los catalizadores P25 y Fe-citrato. 182

Figura 4.26. Velocidad de reacción espectral calculada para (a) la oxidación de metanol y (b) la inactivación bacteriana en función del espectro solar, para los catalizadores P25 y Fe-citrato..... 186

Figura 4.27. Velocidad de reacción de la oxidación de metanol y la inactivación bacteriana bajo luz solar en el reactor CPC..... 187

Índice de figuras

Figura 4.28. Coeficiente de extinción medido para suspensiones de diferentes concentraciones del catalizador AQ-1.....	191
Figura 4.29. Ejemplo del cálculo del coeficiente de extinción específico de diferentes longitudes de onda para el catalizador AQ-1.....	192
Figura 4.30. Coeficientes de extinción para diferentes longitudes de onda para los catalizadores P25, AQ-1 y WTT-P.....	192
Figura 4.31. Porcentaje de transmitancia medida para diferentes concentraciones del catalizador AQ-1.....	193
Figura 4.32. Porcentaje de reflectancia medida para diferentes concentraciones del catalizador AQ-1.....	194
Figura 4.33. Procedimiento para la obtención de los parámetros ópticos.	194
Figura 4.34. Difractograma de rayos X de las fases cristalinas presentes en los catalizadores P25, WTT-P y AQ-1.	196
Figura 4.35. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los catalizadores P25, WTT-P y AQ-1.	197
Figura 4.36. Espectro de reflectancia difusa para los catalizadores P25, WTT-P y AQ-1 en (a) polvo y (b) soportados en espumas, y función transformada de Kubelka-Munk frente a la energía para los catalizadores P25, WTT-P y AQ-1 en (c) polvo y (d) soportado en espumas.....	199
Figura 4.37. Imágenes SEM de (a) Soporte ZrO ₂ 50 X-GSE, (b) Soporte ZrO ₂ 50 X-BSE, (c) Soporte ZrO ₂ 250 X-GSE, (d) P25 espuma 50 X-GSE, (e) P25 espuma 50 X-BSE, (f) P25 espuma 250 X-GSE, (g) WTT-P espuma 50 X-GSE, (h) WTT-P espuma 50 X-BSE, (i) WTT-P espuma 250 X-GSE.....	200
Figura 4.38. Velocidad de reacción de oxidación de metanol para diferentes cargas de catalizador por espuma y diferentes valores de radiación incidente para espumas de (a) P25 (b) WTT-P y (c) AQ-1.	202
Figura 4.39. Radiación incidente proporcionada por el sistema de 40-LED en función de la corriente eléctrica fijada.....	203
Figura 4.40. Velocidad de reacción de oxidación de metanol en 10 reacciones consecutivas con espumas recubiertas de los catalizadores (a) P25 (b) WTT-P y (c) AQ-1.....	204
Figura 4.41. Velocidad de reacción de oxidación de metanol para diferentes concentraciones de catalizador en suspensión, para P25, WTT-P y AQ-1..	205
Figura 4.42. Ejemplo de la obtención de las constantes cinéticas para diferentes CEs cuando se utilizan espumas de WTT-P.	207
Figura 4.43. Eficiencias de eliminación de CEs en el tratamiento de agua sintética cuando se utilizan catalizadores (a) en suspensiones y (b) soportados en espumas.	209

Figura 4.44. Eficiencias de eliminación promedio para cada catalizador en el tratamiento de agua sintética..... 211

Figura 4.45. Concentración de E. coli viable durante el proceso de desinfección de agua sintética con los diferentes sistemas catalíticos. 212

Figura 4.46. Eficiencias de inactivación bacteriana obtenidas en el tratamiento de agua sintética. 213

Figura 4.47. Eficiencias de eliminación de CEs cuando se usan los diferentes catalizadores tanto en suspensión como soportados en espumas en el tratamiento de efluentes de EDAR. 215

Figura 4.48. Representación esquemática de la etapa limitante en el tratamiento de un agua sintética y un efluente de EDAR..... 216

Figura 4.49. Concentración de bacterias aerobias totales a lo largo de la reacción de tratamiento de efluentes de EDAR..... 217

Índice de tablas

Summary

Table S.1. Compounds in the mix of CECs added to the synthetic water.....	27
Table S.2. Initial concentration of CECs in WWTP effluents	50

Introducción

Tabla 2.1. Tipos de calidad del agua según los límites bacteriológicos del RD de reutilización.	77
Tabla 2.2. Potenciales redox referidos a un electrodo de hidrógeno de algunas especies oxidantes [31]......	78

Materiales y métodos

Tabla 3.1. Mezcla utilizada con diferentes CEs y sus usos principales.....	125
Tabla 3.2. Estructura molecular de los diferentes compuestos presentes en la mezcla.....	127
Tabla 3.3. Mezcla utilizada con diferentes CEs y sus usos principales.....	129
Tabla 3.4. Resumen de los iones precursores y sus productos y energías de colisión para cada compuesto.....	132

Resultados y discusión

Tabla 4.1. Valores de índice de uniformidad y de radiación incidente total para 5 planos representativos del reactor para los diferentes sistemas de iluminación.....	152
Tabla 4.2. Valores del coeficiente de uniformidad para tres concentraciones de catalizador P25.....	153
Tabla 4.3. Cálculo de la radiación incidente en el reactor mediante actinometrías.....	155
Tabla 4.4. Parámetros ópticos obtenidos para los diferentes catalizadores utilizados.....	195
Tabla 4.5. Eficiencias de eliminación de CEs en el tratamiento de agua sintética.....	208

Tabla 4.6. Concentración inicial de CEs detectada en los efluentes de EDAR.....	213
Tabla 4.7. Eficiencias de eliminación de CEs cuando se usan los diferentes catalizadores, tanto en suspensión como soportados en espumas, en el tratamiento de efluentes de EDAR.....	214

Publicaciones y comunicaciones a congresos

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se realizaron las siguientes publicaciones en revistas científicas.

Nº Artículo: 1

Autores: Miguel Martín-Somer, Cristina Pablos, Rafael Van Grieken, Javier Marugán.

Título: Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps.

Revista: Applied Catalysis B: Environmental 215, **2017**, 1-7.

ISSN: 0926-3373

Área y posición de la revista: Química (13/146), Ingeniería Química (1/49), Ingeniería Ambiental (3/135)

Índice de impacto: 11,698

Nº Artículo: 2

Autores: Miguel Martín-Somer, Beatriz Vega, Cristina Pablos, Rafael Van Grieken, Javier Marugán.

Título: Wavelength dependence of the efficiency of photocatalytic processes for water treatment

Revista: Applied Catalysis B: Environmental 221, **2018**, 258-265.

ISSN: 0926-3373

Área y posición de la revista: Química (13/146), Ingeniería Química (1/49), Ingeniería Ambiental (3/135)

Índice de impacto: 11,698

Nº Artículo: 3

Autores: Miguel Martín-Somer, Cristina Pablos, Ana de Diego, Rafael Van Grieken, Ángel Encinas, Victor M. Monsalvo, Javier Marugán.

Título: Novel macroporous 3D photocatalytic foams for simultaneous wastewater disinfection and removal of contaminants of emerging concern

Revista: Chemical Engineering Journal 366, **2019**, 449-459.

ISSN: 1385-8947

Área y posición de la revista: Ingeniería industrial y de manufacturación (4/316), Ingeniería química general (7/272), Química ambiental (5/97), Química general (19/359).

Índice de impacto: 6,735

A su vez se presentaron las siguientes comunicaciones en congresos científicos:

Nº Contribución: 1

Autores: M. Martín-Sómer, J. Marugán, C. Pablos, R. van Grieken.

Título: Comparison of UV-A LED and fluorescent-light-driven photocatalysis for water treatment: Chemical oxidation and bacterial inactivation.

Tipo de participación: Comunicación oral.

Congreso: 9th European Meeting On Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications.

Carácter del congreso: Internacional

Publicación: Libro de abstracts

Lugar de celebración: Estrasburgo (Francia)

Fecha: Junio, 2016

Nº Contribución: 2

Autores: J. Aguado, A. Arencibia, J.M. Arsuaga, C. Casado, A. Cruz, S. González, M.J. López, M. Martín-Sómer, F. Martínez, J. Marugán, J.A. Melero, R. Molina, C. Pablos, I. Pariente, K. Philippe, D. Puyol, J.M. Raez, A. Revilla, J. Rodríguez-Chueca, Y. Segura, A. Sotto, R. van Grieken.

Título: Grupo de ingeniería química y ambiental – Universidad Rey Juan Carlos: Líneas de investigación en Tratamiento de Aguas.

Tipo de participación: Póster.

Congreso: XII Mesa Española de Tratamiento de Aguas (META).

Carácter del congreso: Nacional

Publicación: Libro de abstracts

Lugar de celebración: Madrid (España)

Fecha: Junio, 2016

Nº Contribución: 3

Autores: M. Martín-Sómer, C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán.

Título: Comparison of photocatalytic chemical oxidation and bacterial inactivation by using a fluorescent UV-A light and different LED-based systems.

Tipo de participación: Comunicación oral.

Congreso: Leading Edge technologies for removal of emergent pollutants.

Carácter del congreso: Internacional

Publicación: Libro de abstracts

Lugar de celebración: Móstoles (Madrid, España)

Fecha: Noviembre, 2016

Nº Contribución: 4

Autores: M. Martín-Sómer, C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán.

Título: Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps.

Tipo de participación: Comunicación oral + Poster.

Congreso: Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP5).

Carácter del congreso: Internacional

Publicación: Libro de abstracts

Lugar de celebración: Praga (República Checa)

Fecha: Junio, 2017

Nº Contribución: 5

Autores: M. Martín-Sómer, C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán.

Título: Wavelength dependence of the efficiency of photocatalytic and photo-Fenton bacterial inactivation.

Tipo de participación: Póster.

Congreso: Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP5).

Carácter del congreso: Internacional **Publicación:** Libro de abstracts

Lugar de celebración: Praga (República Checa) **Fecha:** Junio, 2017

Nº Contribución: 6

Autores: M. Martín-Sómer, C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán.

Título: Importance of UVA-light distribution driven photocatalysis in the performance of mercury fluorescent lamps and LEDs systems.

Tipo de participación: Comunicación oral + Póster.

Congreso: 2nd Summer school on environmental applications of advanced oxidation processes and training school on advanced treatment technologies and contaminants of emerging concern (NEREUS COST Action ES1403).

Carácter del congreso: Internacional **Publicación:** Libro de abstracts

Lugar de celebración: Oporto (Portugal) **Fecha:** Julio, 2017

Nº Contribución: 7

Autores: M. Martín-Sómer, C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán.

Título: Action Spectra of Photocatalytic and Photo-Fenton Processes for Chemical Oxidation and Bacterial Inactivation.

Tipo de participación: Comunicación oral.

Congreso: 10th European Meeting On Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications.

Carácter del congreso: Internacional **Publicación:** Libro de abstracts

Lugar de celebración: Almería (España) **Fecha:** Junio, 2018

Nº Contribución: 8

Autores: M. Martín-Sómer, C. Pablos, R. van Grieken, A. Encinas, V.M. Monsalvo, J. Marugán.

Título: Water disinfection and simultaneous removal of contaminants of emerging concern using photocatalytic foams.

Tipo de participación: Comunicación oral + Póster.

Congreso: 10th European Meeting On Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications.

Carácter del congreso: Internacional **Publicación:** Libro de abstracts

Lugar de celebración: Almería (España) **Fecha:** Junio, 2018

Nº Contribución: 9

Autores: M. Martín-Sómer, C. Pablos, R. van Grieken, A. Encinas, V.M. Monsalvo, J. Marugán.

Título: Tratamiento de aguas residuales mediante suspensiones y espumas fotocatalíticas.

Tipo de participación: Póster.

Congreso: XIII Congreso español de tratamiento de aguas.

Carácter del congreso: Nacional

Publicación: Libro de abstracts

Lugar de celebración: León (España)

Fecha: Junio, 2018

Nº Contribución: 10

Autores: M. Martín-Sómer.

Título: Espumas fotocatalíticas para la eliminación de contaminantes emergentes.

Tipo de participación: Comunicación oral

Congreso: I Congreso de la escuela internacional de doctorado (URJC).

Carácter del congreso: Nacional

Publicación: Libro de abstracts

Lugar de celebración: Madrid (España)

Fecha: Noviembre, 2018

Nº Contribución: 11

Autores: Miguel Martín-Sómer, Cristina Pablos, Ana de Diego, Rafael van Grieken, Ángel Encinas, Victor M. Monsalvo, Javier Marugán.

Título: Macroporous photocatalytic foams for the removal of contaminants of emerging concern present in wastewater

Tipo de participación: Comunicación oral.

Congreso: Workshop “Strategies for the abatement of priority and emerging contaminants in wastewater. Current progress and future challenges”

Carácter del congreso: Internacional

Publicación: Libro de abstracts

Lugar de celebración: Madrid (España)

Fecha: Diciembre, 2018
