

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Carrera

**DEGRADACIÓN DE BISFENOL A EN AGUA
MEDIANTE FOTOCATÁLISIS CON DIÓXIDO DE
TITANIO**

(Degradation of bisphenol A in water by titanium
dioxide photocatalysis)

Para acceder al Título de

INGENIERO QUÍMICO

Autor: Israel Ruiz Salmón

Septiembre - 2013

ÍNDICE

1. PLANTEAMIENTO	5
1.1. PROBLEMÁTICA ASOCIADA A LA DISPONIBILIDAD DE AGUA	6
1.2. DISRUPTORES ENDOCRINOS	9
1.3. BISFENOL A	12
1.4. ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO DEL BISFENOL A.....	16
1.5. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	18
1.5.1. Fundamentos y aplicaciones	18
1.5.2. Fotocatálisis heterogénea.....	21
1.5.3. Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO ₂)	25
1.6. ANTECEDENTES	30
1.7. OBJETO Y ALCANCE DEL PROYECTO	37
2. DESARROLLO	38
2.1. REACTIVOS EMPLEADOS.....	39
2.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.....	41
2.2.1. Equipo experimental de fotocatálisis con lámpara de mercurio	41
2.2.2. Equipo experimental de síntesis de SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ B	43
2.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	46
2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	49
2.4.1. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)	49
2.4.2. Medida del Carbono Orgánico Total (COT).....	50
2.4.3. Cromatografía Iónica	52
2.4.4. Medida del pH	53
2.4.5. Espectrofotometría de Absorción UV-VIS.....	54
2.4.6. Medida en Peso Seco	56

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
3.1. OBTENCIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN	60
3.2. FOTOCATÁLISIS CON TiO_2 EN SUSPENSIÓN	62
3.2. FOTOCATÁLISIS CON TiO_2 SOPORTADO.....	76
4. CONCLUSIONES	83
5. BIBLIOGRAFÍA	86
6. ANEXOS	91
6.1. ANEXO I.....	92
6.2. ANEXO II	95

1. PLANTEAMIENTO

1.1. PROBLEMÁTICA ASOCIADA A LA DISPONIBILIDAD DE AGUA

El agua, según la definen la Ley de Aguas 29/1985 y el Real Decreto Legislativo 1/2001 es un “recurso natural escaso, indispensable para la vida y ejercicio de toda actividad económica; irremplazable, no ampliable por la mera voluntad del hombre, irregular en su forma de presentarse en el tiempo y el espacio, fácilmente vulnerable y susceptible de usos sucesivos”.

Las reservas de agua dulce equivalen en la actualidad a algo menos del 3% del total de agua que hay en el planeta y de ellas sólo el 0,01 % es superficial o de fácil acceso (Shiklomanov y Rodda, 2003). Si a la poca agua dulce disponible se le añade que, a lo largo del último siglo, el uso y consumo de agua creció a un ritmo dos veces superior al de la tasa de crecimiento de la población -la población mundial actual es de siete mil millones de personas y se estima que en 2050 sea de nueve mil millones, según WWAP, (2012)-, resulta una escasez del recurso bastante preocupante.

La escasez de agua es un fenómeno no solo natural sino también causado por la acción del ser humano (la intensificación del cambio climático debido a la contaminación y malas prácticas llevadas a cabo en los ámbitos industrial, comercial y doméstico, provocan meteorologías extremas con largos períodos de sequías e inundaciones).

Lo cierto es que no se puede hablar de escasez hídrica a nivel global, ya que hay suficiente agua potable en el planeta para abastecer a toda la población mundial. Sin embargo, ésta está distribuida de forma irregular, se desperdicia, está contaminada y se gestiona de forma insostenible (WWAP, 2012). La escasez física viene dada por la irregular distribución de los recursos hídricos en el planeta y la económica se debe a la limitación impuesta por el capital humano, institucional o financiero.

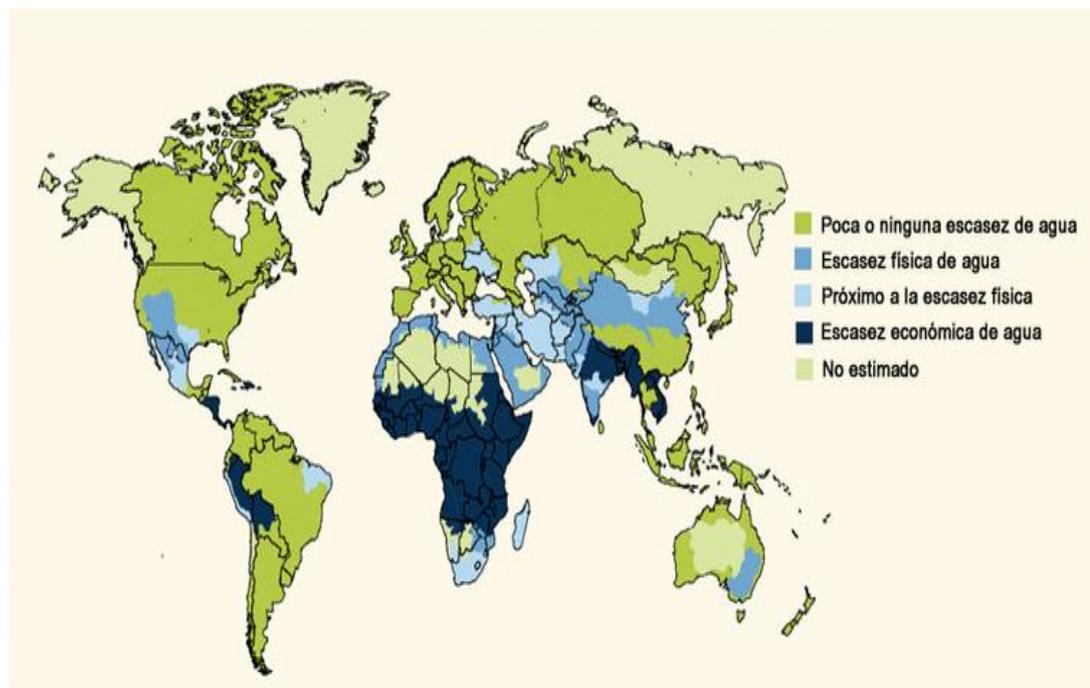


Figura 1.1. Distribución del agua en el mundo (WWAP, 2012).

En la Figura 1.1 se muestra la distribución de los recursos hídricos mostrando la escasez física o económica de agua. Se observa que ésta es especialmente notable en los continentes africano y asiático. Sin embargo, en la actualidad, la escasez de agua afecta ya a todos los continentes. Cerca de 1.200 millones de personas, casi una quinta parte de la población mundial, vive en áreas de escasez física de agua, mientras que 500 millones se aproximan a esta situación. Otros 1.600 millones, alrededor de un cuarto de la población mundial, se enfrentan a situaciones de escasez económica de agua, donde los países carecen de la infraestructura necesaria para transportar el agua desde ríos y acuíferos (WWAP, 2012).

Dada la preocupación que suscita la situación actual del agua, se hace necesaria la actuación sobre este recurso mediante la implantación de tecnologías, procesos y prácticas que mitiguen y/o solucionen esta problemática.

Entre las actuaciones a implementar se encuentra la reutilización de las aguas procedentes de cualquier ámbito, desde el doméstico hasta el industrial. El régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas queda recogido en el Real Decreto 1620/2007, el cual se aprobó el 7 de diciembre de 2007.

Éste introduce pequeñas modificaciones en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986 de 11 de abril. Además, cumple con el objetivo general previsto en la Ley General de Sanidad, sobre la necesaria participación de las Administraciones competentes en este ámbito mediante la vigilancia sanitaria, la promoción y la mejora de los sistemas que permiten alcanzar parámetros de calidad de aguas compatibles con la salud de la población.

El Real Decreto contempla el concepto de reutilización, la denominación de aguas regeneradas, los requisitos necesarios para llevar a cabo la actividad de utilización de aguas regeneradas, los procedimientos para obtener la concesión exigida en la Ley y disposiciones relativas a los usos admitidos y exigencias de calidad precisas en cada caso.

La reutilización de las aguas, conlleva por tanto, el cumplimiento de unos requisitos que adecúen el recurso para una finalidad determinada, teniendo en cuenta la composición heterogénea que el agua pudiera tener. Esto se consigue mediante el desarrollo de tecnologías y procesos de tratamiento de aguas, entre los que se incluyen los Procesos Avanzados de Oxidación.

1.2. DISRUPTORES ENDOCRINOS

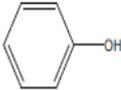
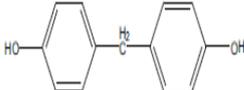
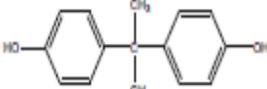
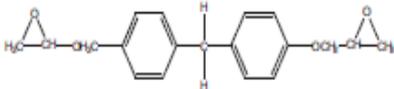
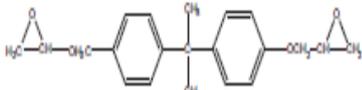
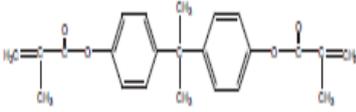
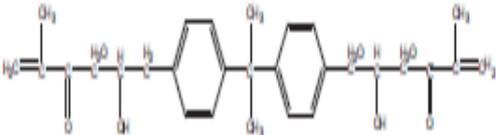
Actualmente, se estima que en promedio 2.000 sustancias químicas se incorporan anualmente al medio ambiente y a la vida humana. El ser humano y su entorno resultan expuestos a estos compuestos desde el momento de su fabricación hasta su distribución, uso y posible degradación (Gómez y Sarria, 2009).

Dentro de los diferentes grupos de contaminantes químicos presentes en el agua residual aparece uno que presenta como principal efecto adverso el tener actividad estrogénica. Este grupo de compuestos, que se denominan disruptores endocrinos, está constituido por una amplia gama de sustancias químicas, tales como los estrógenos naturales, pesticidas organoclorados, alquilfenoles y derivados, bifenilos policlorados, así como determinados plásticos y polímeros sintéticos. Dentro de estos últimos destacan los derivados del bisfenol y del ftalato (Garralón, 2009).

La exposición de los seres vivos a estas sustancias es cada vez mayor, ya que son ampliamente utilizados, poseen baja degradabilidad y son transportados por aire, suelo y agua. Además pueden bioacumularse en la cadena trófica debido a que se almacenan en la grasa de los organismos y son transmitidos a la descendencia a través de la madre durante la gestación y después de la lactancia (Gómez y Sarria, 2009). Es habitual que estas sustancias entren en contacto con los seres vivos debido a su presencia en la descarga de efluentes tratados a masas de agua que posteriormente se destinan al consumo humano o indirectamente a través de su reutilización en la recarga de acuíferos o en el riego de pastos para consumo de animales productores de carne o leche.

A continuación se muestran en la Tabla 1.1 algunos disruptores endocrinos junto a su estructura química y su peso molecular.

Tabla 1.1. Estructura química de algunos disruptores endocrinos (Garralón, 2009).

Estructura Química Fórmula	Compuestos	Peso molecular (g/mol)
	Fenol; Hidroxibenceno	94,11
	Bisfenol F; 4,4'- metiliden difenol, 4,4'- bis (hidroxifenil)metano; difenilolmetano.	200,23
	Bisfenol A; 4,4'- isopropiliden difenol; 2,2'-bis (4-hidroxifenil)propano; difenilolpropano	228,29
	Bisfenol F diglicidiléter; BFDGE; Bis(4-glicidiloxifen)metano	312,36
	Bisfenol A diglicidiléter; BADGE; Bis(4-glicidiloxifenil)propano	340,41
	Bis-DMA, Bisfenol A dimetacrilato	364,43
	Bisfenol A diglicidil dimetacrilato; bis-GMA; resina Bowen; 2,2'- bis[4(2-hidroxi-3-metacrililoixi-propoxi) fenil]propano; bisfenol A flicerolato dimetacrilato	512,59

La presencia de estos compuestos en el agua residual puede provocar problemas de salud en el ser humano y en otras especies del reino animal, tales como cáncer testicular y de mama, afecciones en la reproducción, alteraciones genéticas, malformaciones congénitas y efectos neurológicos entre otros. También se ha asociado su presencia con alteraciones en el porcentaje de sexos, con tendencia hacia la feminización de la especie, debido a que mimetizan la acción de los estrógenos o antagonizan la acción de los andrógenos (Garralón, 2009).

En la Figura 1.2 se muestran grupos de disruptores endocrinos que pueden provocar efectos sobre la salud humana y la fauna silvestre.

Sustancias	Investigados en relación a...																		
	Efectos sobre la salud humana												Efectos sobre la vida silvestre						
	Salud reproductiva masculina	Pubertad precoz femenina	Fecundidad femenina	Síndrome de ovarios poliquísticos	Fertilidad femenina	Endometriosis	Fibroides uterinos	Cáncer de mama	Cáncer de próstata	Cáncer de testículos	Cáncer de tiroides	Neurotoxicidad durante el desarrollo	Síndrome metabólico	Invertebrados	Peces	Anfibios	Reptiles	Aves	Mamíferos
PCBs, PCDDs, PCDFs*	●	●	●		●	●	●	●	●	●	●	●	●		●	●	●	●	●
Éteres polibromados (PBDEs)	●	●					●			●		●	●				●		●
Compuestos perfluorados (PFCs)			●									●	●		●	●		●	
DDT/DDE	●	●	●		●	●	●	●	●	●		●	●		●	●	●	●	●
Plaguicidas	●	●	●		●	●		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	
Metales pesados	●	●	●		●			●	●			●						●	●
Alquilfenoles, bisfenol A, parabenos		●		●	●	●		●			●	●	●	●	●	●	●		
Ftalatos	●	●			●	●	●			●		●	●		●	●			
Farmacéuticos estrogénicos	●				●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●			●	
Fitoestrógenos		●	●			●	●	●	●		●	●						●	
Organoestánicos											●	●	●						

Figura 1.2. Grupos de disruptores endocrinos con efectos sobre la salud humana y la fauna silvestre (Romano, 2012)

1.3. BISFENOL A

El bisfenol A es un monómero ampliamente utilizado en la industria de polímeros, resinas epóxicas y policarbonatos (Tsai et al., 2009; Daskalaki et al., 2011). Las resinas epoxi-fenólicas se utilizan en recubrimientos y revestimientos de conservas y en depósitos de alimentos y bebidas (AESAN, 2013). El policarbonato es un tipo de plástico rígido transparente que se usa para hacer envases de alimentos, como botellas de bebidas, biberones y recipientes. Varios estudios afirman que este compuesto puede provocar poliquistes ovárica, problemas de fertilidad femenina, formación de cromosomas fetales anormales, feminización, alteraciones reproductivas inmunológicas y de desarrollo (Gómez y Sarria, 2009; Romano, 2012).

En Tabla 1.2 se muestran los consumos en la Unión Europea por campo de utilización.

Tabla 1.2. Usos y consumos en la UE (INSHT, 2011):

Uso	Consumo (Tm/año)
Producción de policarbonato	486.880
Producción de resinas epoxi	171.095
Resinas fenoplásticas	8.800
Producción de resinas de poliéster insaturado	3.000
Revestimiento de latas de conserva	2.460
Producción y proceso de PVC	2.250
Fabricación de bisfenol A alquiloilado	2.020
Producción de papel térmico	1.400
Fabricación de polioles/poliuretano	950
Producción de poliamida modificada	150
Fabricación de ruedas	110
Líquido de frenos	45
Otros usos menores	5.990
Consumo en la UE	684.650

Como se puede apreciar, los mayores consumos de bisfenol A se dan en la producción de policarbonatos y resinas epoxi, englobando el 96 % del consumo total.

La Tabla 1.3 muestra la presencia del BPA en aguas residuales de diferentes sectores.

Tabla 1.3. Concentración de Bisfenol A en diferentes muestras de agua (Garralón, 2009).

Muestra	Mínimo (µg/L)	Máximo (µg/L)	Medio (µg/L)
Industria Metalúrgica	2,6	35	17
Industria Química	2,5	50	18
Industria Papelera	28	72	41
Industria Alimentaria	No detectado	3,8	2,1
Agua Residual Urbana	10	37	21
Efluente Tratado EDAR	No detectado	2,5	1,5
Lixiviado de vertedero	0,8	17.200	2.320
Aguas superficiales	No detectado	0,88	0,09

Los datos revelan que la mayor concentración de BPA en un agua residual se encuentra en los lixiviados de vertedero mientras que las aguas superficiales contienen la menor carga de este contaminante.

Al entrar en contacto con los alimentos, pequeñas cantidades de BPA pueden migrar del plástico o del recubrimiento de resina a los alimentos y bebidas. En este caso, el Reglamento 10/2011 establece un límite de migración específico de 0,6 mg/Kg.

La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) reevaluó en 2006 esta sustancia con el objeto de considerar la nueva y extensa información científica

(más de 200 publicaciones) generada desde su evaluación en 2002 por el Comité Científico de Alimentación Humana.

EFSA estableció la ingesta diaria tolerable (IDT) de la sustancia BPA para el hombre en 0,05 mg/Kg.día, basándose en un estudio de 3 generaciones en rata (NOAEL= 5 mg/Kg.día), con un factor de seguridad de 100. Para el cálculo de exposición, EFSA tuvo en cuenta un escenario adverso con niveles de migración conservadores, consumos extremos (95%) y distintos segmentos de la población incluyendo los más sensibles (bebés 3 meses, bebés 6 meses, niños 18 meses y adultos). El resultado mostró una exposición teórica entre 0,2 y 13 ug/Kg.día, lo que suponía un nivel inferior al 30% de la ingesta diaria tolerable (Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Estimaciones conservadoras de la exposición dietética total a bisfenol A en las diferentes edades (EFSA, 2006). (*)Basado en el valor superior de 50 microgramos de BPA / litro de fórmula infantil. (#)Basado en el valor típico de 10 microgramos de BPA / litro de fórmula infantil.

Edad del consumidor	Alimento/Bebida consumida	Exposición alimentaria al BPA basada en el valor conservador de la migración en microgramos/kg de peso corporal/día (°)
3 meses	Sólo leche materna	0,2
3 meses	Preparados infantiles en botellas de vidrio o no-PC	2,3
3 meses	Preparados infantiles en botellas de PC	11* (4#)
6 meses	Preparados infantiles en botellas de PC y comidas/bebidas comerciales	13* (8,3#)
1,5 años-niño	2 kg de comidas/bebidas comerciales	5,3
Adulto	3 kg de comidas/bebidas comerciales	1,5

(°)Las cifras entre paréntesis representan la exposición basada en el valor de migración típico.

Como se muestra en la Tabla 1.4, los lactantes de 3 a 6 meses alimentados con biberones de policarbonato se consideran el grupo de población con mayor exposición a BPA. Las fórmulas infantiles y la leche materna son la única fuente de nutrición de esta población hasta los 4 meses y siguen siendo una fuente importante de alimentación durante algunos meses más. Cabe resaltar que, aunque los lactantes tienen suficiente capacidad para eliminar el BPA, su sistema de eliminación no alcanza su desarrollo completo hasta los primeros 6 meses de vida y, por tanto, se aplica esta restricción para evitar una sobreexposición.

Consecuentemente, en el año 2011, con el objetivo de reducir la exposición de los lactantes al BPA, la Comisión Europea, aprobó la Directiva 2011/8/UE de la Comisión, del 28 de enero de 2011, que prohíbe el uso de BPA en biberones para lactantes (AESAN, 2013).

Algunos países miembros de la UE son más restrictivos. Por ejemplo, en octubre de 2011 la Asamblea Nacional de Francia aprobó una prohibición del uso de BPA en todos los envases de alimentos. Esta decisión tiene que ser ratificada por el Senado y entrará en vigor en 2013 para envases de alimentos destinados a niños menores de 13 años y en 2014 para el resto de alimentos. En 2012 el Parlamento de Bélgica prohibió el uso del BPA en envases de alimentos para menores de 3 años (la prohibición entrará en vigor en septiembre de 2013).

El gobierno español no ha tenido ninguna iniciativa similar hasta la fecha, limitándose a trasponer las directrices comunitarias como la relativa a la prohibición de la utilización de BPA en la fabricación de biberones. El único avance importante en España ha sido la inclusión de una anotación ae (alterador endocrino) en la lista de valores límite de exposición profesional a agentes químicos que publica anualmente el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. La anotación ae especifica que “los valores límite asignados a estos agentes no se han establecido para prevenir los posibles efectos de alteración endocrina, lo cual justifica una vigilancia adecuada de la salud”. Hasta la fecha, el Grupo de Trabajo sobre Valores Límite de la Comisión Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo sólo ha tenido en cuenta el primer listado de posibles disruptores endocrinos, publicado en 2001 por

la Comisión Europea en el primer informe sobre la aplicación de la estrategia comunitaria (Romano, 2012). En el ámbito laboral se ha fijado un Valor Límite Ambiental de Exposición Diaria (VLA-ED) de 10 mg/m^3 para el BPA (INSHT, 2011).

1.4. ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO DEL BISFENOL A

Teniendo en cuenta que el agua es uno de los principales medios donde se deposita el BPA como residuo de procesos industriales y de desecho, se intenta crear sistemas para tratamientos de agua y purificación de la misma. En la práctica, la aplicación de estos métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente tanto la naturaleza como las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso posterior del efluente tratado. Es el caso de las tecnologías utilizadas para la separación de sustancias orgánicas del agua tratada, las cuales, están basadas en procesos de adsorción con carbón activado o por arrastre con aire. Esto implica que dichos procesos sólo transfieren los contaminantes de su fase acuosa a otra que resulta también contaminada, por lo tanto el problema persiste. Este problema ha generado la necesidad de implementar nuevos procesos para tratar compuestos no biodegradables (Gómez y Sarria, 2009).

Para el tratamiento de aguas residuales que contienen BPA, se pueden utilizar distintas combinaciones de tratamientos biológicos, físico-químicos y sistemas específicos de filtración con membranas (Chen et al., 2008; Clara et al., 2004; Zhang et al., 2006). Las diferentes combinaciones que se hagan dependerán de las características y/o composición del efluente que se vaya a tratar. Así, por ejemplo, se pueden utilizar juntos un sistema biológico de digester anaerobio y un tratamiento de fangos activados, que consiguen eliminar prácticamente toda la materia orgánica biodegradable. O bien, emplear un filtro de carbón activo previo a una unidad de ósmosis inversa. En el caso específico del tratamiento del BPA se emplean,

mayoritariamente, tecnologías de membranas, tratamiento biológico y Procesos Avanzados de Oxidación.

La filtración a través de membranas es un proceso en el cual actúan como barreras, impidiendo el paso selectivo de partículas iones o moléculas. Las membranas se pueden clasificar según su tamaño de poro, que está relacionado con el tamaño de los iones, moléculas o partículas que son capaces de retener. Así, se se clasifican en: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI).

La NF y la OI son las tecnologías aplicadas en la eliminación de compuestos orgánicos y, en concreto, del BPA. La eficacia de depuración del efluente depende, entre otros factores, del material del que esté hecha la membrana, el flujo, la presión o la temperatura.

En el tratamiento biológico, destaca la depuración mediante lodos o fangos activados. Este proceso consiste en el desarrollo de un cultivo bacteriano, disperso en forma de flóculo en un depósito agitado, aireado y alimentado con el agua residual, que es capaz de metabolizar como nutrientes los contaminantes biológicos presentes en ese agua. Se desarrolla habitualmente en dos cámaras separadas: un reactor biológico, en donde se produce la biodegradación y un decantador secundario, en el que sedimenta el fango producido, que es recirculado a la cabecera del tratamiento, y es eliminada la cantidad producida en exceso.

Los biorreactores de membrana son sistemas que combinan el proceso de degradación biológica con el de separación a través de membranas, las cuales van a retener los sólidos en suspensión y la biomasa generada en el biorreactor, que se recicla. El agua, junto con la biomasa, son transportados desde el reactor biológico hasta la unidad de filtración. Tras la separación, el agua clarificada se evacua de la instalación y parte de la biomasa se recircula al biorreactor para garantizar una concentración mínima de fangos en el mismo. El agua tratada sale por depresión y la biomasa permanece activa en el reactor.

1.5. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Una de las alternativas más utilizadas en el tratamiento de compuestos orgánicos como el BPA, son los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).

1.5.1. Fundamentos y aplicaciones

Los PAOs son un grupo de tecnologías basadas en procesos de destrucción de los contaminantes por medio de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Poseen un alto potencial de oxidación que les permite oxidar o degradar casi la totalidad del contaminante transformándolo en compuestos más biodegradables e incluso llegar hasta la mineralización o formación de CO_2 . Actualmente, están siendo implementadas en América del Norte, Europa y Japón. Los PAOs abarcan procesos como ozono/luz UV, H_2O_2 /luz UV, ultrasonido, fotocátalisis heterogénea y homogénea, y tratamientos electroquímicos (Gómez y Sarria, 2009).

Los PAOs presentan varias ventajas, mostrándose las más importantes a continuación:

- Generalmente se consigue la destrucción completa del contaminante, dándose la mineralización casi completa en la mayoría de las sustancias orgánicas hasta dióxido de carbono e iones, a diferencia de las técnicas convencionales que no son capaces de oxidar completamente la materia orgánica (Garcés, Mejía y Santamaría, 2006).
- El proceso puede combinarse con otros (como el tratamiento biológico).
- Transforman químicamente la sustancia contaminante, ya que ésta es sometida a una fuerte oxidación química y no a un mero proceso de cambio de fase (arrastre, adsorción, etc.) (Domènech, Jardim y Litter, 2001).
- Capacidad de tratamiento de contaminantes presentes en muy baja contaminación (Domènech, Jardim y Litter, 2001).

- Normalmente no generan lodos, evitándose la necesidad de un proceso de tratamiento de los mismos (Domènech, Jardim y Litter, 2001).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico (Domènech, Jardim y Litter, 2001).
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección (Domènech, Jardim y Litter, 2001).
- Habitualmente pueden implicar una mejora de las propiedades organolépticas del agua tratada (Domènech, Jardim y Litter, 2001).
- Son técnicas poco selectivas. Se pueden tratar mezclas de contaminantes (Garcés, Mejía y Santamaría, 2006; Santos-Juanes, 2008).
- Eliminan los efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro (Blesa y Sánchez, 2004).
- Pueden aplicarse inespecíficamente a todo tipo de contaminantes, incluso aquellos que por su toxicidad y peligrosidad no pueden tratarse por técnicas convencionales (Garcés, Mejía y Santamaría, 2006).
- Producción de carbono orgánico disuelto biodegradable.

No obstante, también presentan alguna desventaja (Suty et al, 2003):

- Reactividad inespecífica de los radicales hidroxilo.
- Conocimientos escasos acerca de la toxicidad de los subproductos generados.
- Producción de subproductos más hidrofílicos (por tanto, más difíciles de tratar) que el producto original.

Se ha demostrado que los procesos avanzados de oxidación son una tecnología efectiva para el tratamiento de agua contaminada. Aunque el área más común de investigación para los procesos avanzados de oxidación es el tratamiento de aguas y aguas residuales, se han encontrado aplicaciones tan diversas como tratamiento de agua subterránea, remediación de suelos, acondicionamiento de lodos de aguas municipales, producción de agua ultrapura, tratamiento de compuestos orgánicos volátiles, degradación de contaminantes del aire, tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios y control de olores.

Algunos de los contaminantes para los que se han utilizado procesos avanzados de oxidación son: compuestos orgánicos volátiles (VOC), compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC), bifenilos policlorados (PCB), plaguicidas, dioxinas, furanos, sustancias húmicas, inorgánicos, tintes y microbios. Varios procesos avanzados de oxidación, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Así, se puede decir que el tratamiento de aguas por medio de procesos avanzados de oxidación constituye y tema central de investigación cubriendo áreas tales como:

- Tratamiento de efluentes industriales incluyendo, entre otros, desechos de destilerías, agroquímicos, blanqueado de Kraft, teñido de textiles y revestimiento metálico.
- Tratamiento de efluentes peligrosos incluyendo desechos de hospitales y rastros.
- Remoción de patógenos y residuos farmacéuticos interruptores del sistema endócrino de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales.
- Remoción de micro-contaminantes orgánicos tales como pesticidas y metales pesados como arsénico y cromo del agua.

- Acondicionamiento y estabilización de lodos biológicos de plantas de tratamiento de aguas residuales (Domènech, Jardim y Litter, 2001).

1.5.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas: por excitación directa del mismo, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso, o por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, que son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor (Blesa y Sánchez, 2004).

En los experimentos llevados a cabo en este trabajo solo se tuvo la primera forma de excitación, la cual es la más común en fotocatálisis heterogénea.

La Figura 1.3 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente).

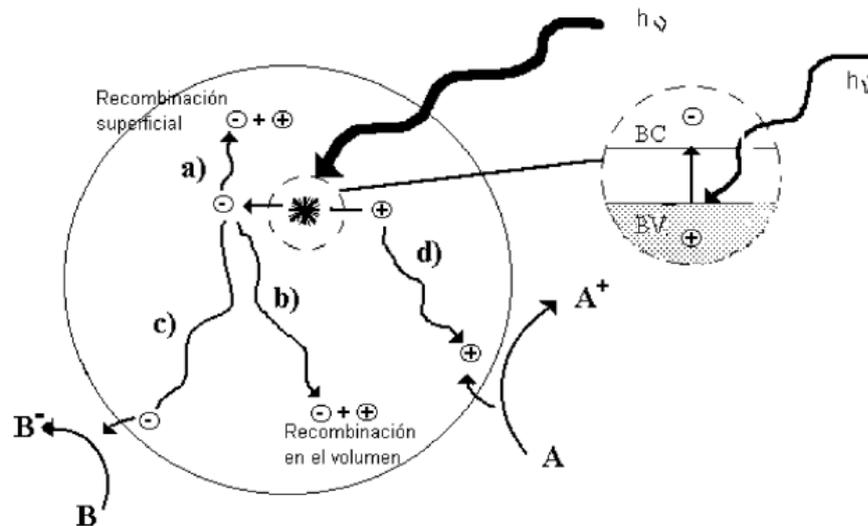


Figura 1.3. Procesos en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Domènech, Jardim y Litter, 2001).

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la Figura 1.4 se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfaz. Los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación ($\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$), mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso de reducción ($\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$).

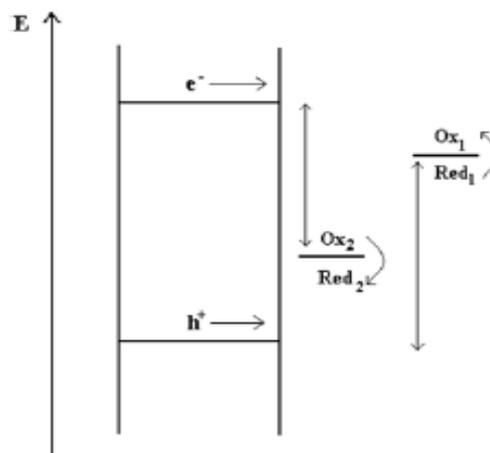
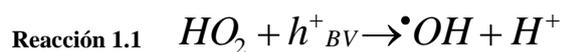


Figura 1.4. Procesos redox en la interfaz semiconductor- electrolito bajo iluminación (Domènech, Jardim y Litter, 2001).

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones OH^- adsorbidos, generando radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y/u otros radicales (Reacción 1.1 y 1.2). Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones (Reacción 1.2).



La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de varios factores. Uno de los más determinantes es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Además pueden tener importancia las reacciones inversas, puesto que se dan en el mismo lugar físico que las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones). Uno de los mayores inconvenientes de la fotocatalisis heterogénea es que presenta una baja eficiencia, especialmente con luz visible (Domínguez, S., 2012).

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) (Blesa y Sánchez, 2004).

La eficiencia de estos viene determinada, principalmente, por la separación energética existente entre la banda de valencia y la de conducción, la cual se denominada “band gap” y se muestra en la Figura 1.5.

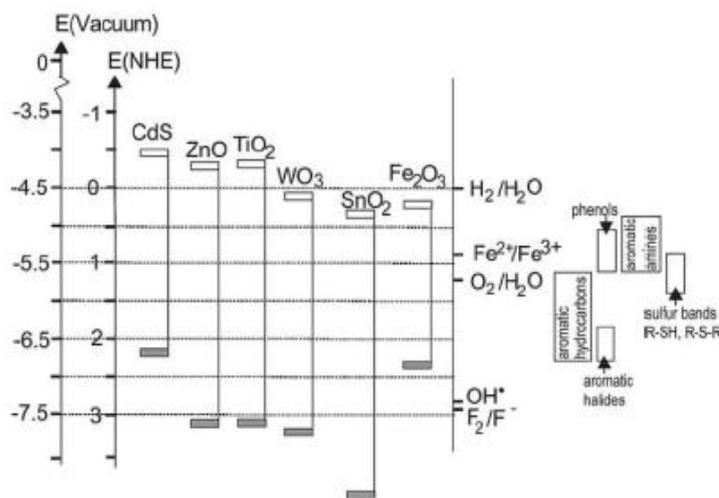


Figura 1.5. Bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores junto con algunos potenciales redox ((Serpone, 1995).

Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V) (Blesa y Sánchez, 2004).

El nivel del potencial de cada banda localiza la energía de ambos portadores de energía en la interfase entre el electrolito y el semiconductor, dependiendo de la naturaleza del material y del sistema en equilibrio. Desde el punto de vista termodinámico, una especie adsorbida puede ser fotocatalíticamente reducida por los electrones de la banda de conducción si tiene un potencial redox más positivo que el nivel del potencial de dicha banda. Y puede ser oxidada por los huecos de la banda de valencia si tiene un potencial más negativo que el nivel de potencial de esta banda (Domínguez, 2012).

1.5.3. Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO₂)

La fotocatalisis heterogénea sobre dióxido de titanio es uno de los procesos más estudiados. El TiO₂ es un semiconductor que cumple la función de catalizador, por lo tanto aumenta la velocidad de reacción sin alterar el equilibrio. Éste se activa con la luz ultravioleta y produce radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales oxidan la materia orgánica del contaminante (el potencial de oxidación de estos radicales es de 2,8 V). La remoción del contaminante ocurre cuando el catalizador es irradiado con UV. Esta fuente de energía excita a un electrón promoviéndolo desde la banda de valencia (baja energía) hacia la banda de conducción (alta energía), dejando un hueco positivo en la primera banda (Gómez y Sarria, 2009).

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/líquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie. Durante la fotoexcitación (Figura 1.6) cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par e^-/h^+) (Garcés, L.F. et al, 2004).

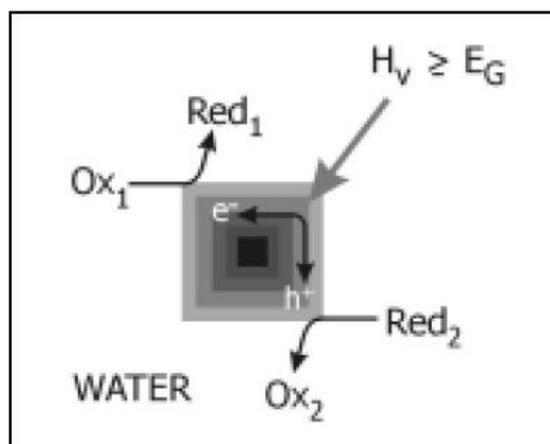
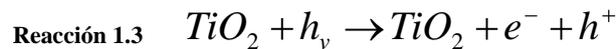
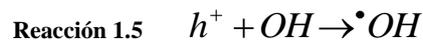


Figura 1.6. Representación esquemática de una partícula de semiconductor excitada con radiación ultravioleta (Garcés, Mejía y Santamaría, 2004).

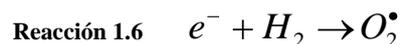
El inicio de proceso fotocatalítico tiene lugar con la absorción de la radiación, más concretamente con la absorción de un fotón de longitud de onda (λ) menor que $h \cdot c / E_g$ (siendo h la constante de Planck, c la velocidad de la luz y E_g la energía de la banda gap). En el caso del TiO_2 los fotones con longitud de onda inferior a 387 nm tienen energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador (Blesa y Sánchez, 2004). En consecuencia, se genera un exceso de electrones (e^-) en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia, como se muestra en la Reacción 1.3 (Garcés, Mejía y Santamaría, 2004).



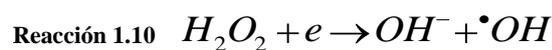
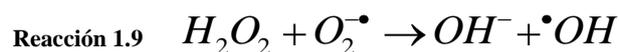
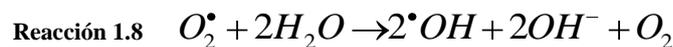
En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O absorbida (Reacción 1.4) como con grupos OH^- (Reacción 1.5) para formar radicales hidroxilo ($\bullet OH$).



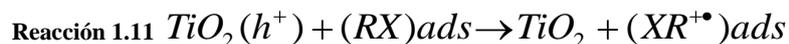
Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (Reacción 1.6) y peróxido de hidrógeno (Reacción 1.7).



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:



El último término, el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa (Reacción 1.11).



En el proceso de fotocátalisis heterogénea existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente. A continuación se presentan los más importantes:

- Longitud de onda e intensidad de la luz

Para un rango de intensidad de radiación la velocidad de reacción es proporcional a ésta, pero para intensidades grandes no guarda esta proporcionalidad (Blesa y Sánchez, 2004).

La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO_2 es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UVC) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada (Garcés, Mejía y Santamaría, 2004).

- El catalizador

Un área superficial elevada, una distribución de tamaño de partícula uniforme, la forma esférica de las partículas y la ausencia de porosidad interna son, generalmente, características ventajosas para un fotocatalizador. La forma cristalina del catalizador también repercute en la eficiencia del proceso fotocatalítico, resultando con mejores propiedades fotocatalíticas la anatasa, puesto que tiene una mayor capacidad de fotoadsorción por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y una baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón (Domínguez, 2012).

La utilización de partículas de TiO_2 ocasiona la aparición de sólidos suspendidos, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de catalizador de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo éste uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño. Para su separación se pueden usar técnicas de filtración, pero éstas encarecen el tratamiento considerablemente. La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico. Para solucionar este problema existen dos alternativas: aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (vidrio, policarbonato, estireno, etc.) de mayor tamaño (Garcés, Mejía y Santamaría, 2004).

Generalmente la degradación fotocatalítica aumenta al hacerlo la concentración de catalizador, debido a la presencia de mayor área superficial disponible para la adsorción y degradación. Sin embargo, a partir de cierta concentración el exceso de catalizador provoca un efecto pantalla y enmascara parte de la superficie de las partículas, reduciéndose el paso de la radiación. Además se ha indicado que altas concentraciones de catalizador favorecen ciertas reacciones de desactivación (Garriga, 2007).

- Temperatura y pH

La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando TiO₂ a diferentes rangos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO₂ debido a su carácter anfotérico. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el TiO₂ (pH=7), donde la superficie del óxido no está cargada (Blesa y Sánchez, 2004; Garcés, Mejía y Santamaría, 2004).

- Concentración inicial del contaminante.

Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir- Hinshelwood (Ecuación. 1.1) donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente con la fracción de superficie cubierta por el sustrato (Blesa y Sánchez, 2004).

$$\text{Ecuación. 1.1} \quad \left(\frac{dC}{dt} \right)_{\text{Inicial}} = - \frac{k \cdot k_{ads} \cdot C}{1 + k_{ads} \cdot C}$$

donde k_{ads} =Coeficiente de adsorción (L/mg), k =Constante cinética (mg/L·min), C =Concentración de BPA (mg/L).

Los valores de las constantes son influenciadas por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de la radiación además de las propiedades de los compuestos involucrados (Garcés, Mejía y Santamaría, 2004).

La k disminuye al aumentar la concentración inicial del compuesto a degradar, puesto que también aumenta la adsorción, lo que conlleva una saturación de la superficie del catalizador (Garriga, 2007).

- Diseño del reactor

Factores derivados del diseño y del tipo de reactor tales como la geometría, la óptica, la distribución de luz y el tipo de flujo van a influir sobre el rendimiento final (Blesa y Sánchez, 2004).

- Calidad del agua a tratar:

La presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar puede restar eficiencia a la oxidación fotocatalítica con TiO_2 . La turbidez interfiere en la interacción de la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo la eficacia de la reacción.

- Soporte para el catalizador

La estabilidad de los catalizadores inmovilizados es un parámetro clave y se ve afectada por el método de preparación, así como la carga de la fase activa. Un catalizador preparado mediante un método de tipo sol-gel es altamente estable, independientemente de la carga de TiO_2 empleada, mientras que un catalizador preparado por la deposición de un precursor comercial (como el Degussa P-25) sufre problemas de lixiviación, que aumentan al hacerlo la carga (Daskalaki et al., 2011).

1.6. ANTECEDENTES

La escasez de agua hace necesario la implantación y desarrollo de tratamientos eficaces que hagan posible la reutilización de este recurso.

La degradación del BPA presente en las aguas residuales puede llevarse a cabo mediante diferentes tecnologías, tales como un tratamiento biológico o de membranas (Tabla 1.5).

Clara et al. (2004) emplearon el tratamiento biológico consiguiendo eliminar más del 80% del BPA en todos los casos de estudio. Por su parte, Zhang et al. (2006) emplearon membranas de nanofiltración para la retención del contaminante (90% al inicio de la filtración). Chen et al. (2008) realizaron una comparación entre un reactor de lodos activados y un biorreactor de membrana concluyendo que el segundo proceso conseguía mejores resultados en la eliminación del BPA.

Además de las tecnologías citadas, el empleo de Procesos Avanzados de Oxidación es de notable importancia en la eliminación de contaminantes como el BPA. Dentro de este grupo, se encuentra la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 como catalizador (bien en suspensión o soportado), la cual, ha sido ampliamente estudiada en la eliminación del BPA, reuniéndose varias referencias en las Tablas 1.6, 1.7 y 1.8.

En el mercado existen multitud de catalizadores (como se ha mencionado anteriormente) siendo el más usado el óxido de titanio. Durante la experimentación se utilizó en todo momento el mismo tipo de catalizador, TiO_2 Degussa P-25. Sin embargo, existen otros tipos de TiO_2 , también empleados en este tipo de procesos. En la Tabla 1.6 se muestra dos estudios referentes a la fotocatalisis del BPA empleando distintos tipos de óxido de titanio para el proceso.

Chiang et al. (2004) emplearon tres tipos diferentes de TiO_2 (Degussa P-25, Hombikat UV 100 y Millenium PC50), concluyendo que el primero de ellos consigue una mayor degradación y mineralización del BPA. Ohko et al. (2001) utilizaron dos catalizadores distintos (ST-01 e Ishihara Sangyo Kaisha) consiguiendo la degradación completa del BPA a las 20 horas.

En la fotocatalisis, el catalizador puede emplearse en suspensión, o por el contrario, inmovilizarlo sobre un soporte. En el presente trabajo se utilizó el TiO_2 de ambas formas. En la Tabla 1.7, se recogen varios estudios llevados a cabo con el catalizador TiO_2 Degussa P-25 en suspensión.

Dos de los estudios referenciados se llevaron a cabo con una concentración de contaminante y de catalizador fija. Tae Won et al. (2008) emplearon TiO_2 y TiO_2 cargado con carbono, obteniendo menor degradación con este último. Por su parte, Watanabe et al. (2003), obtuvieron una disminución del 90% del carbono orgánico total (COT) en 2 horas. Lee et al. (2006) variaron la concentración inicial de BPA (10, 50, 100) mg/L para una cantidad fija de catalizador (1 g/L) consiguiendo 60 mg/g como máxima adsorción.

En los experimentos realizados por Tsai et al. (2009), se varió tanto la concentración de BPA como la de TiO_2 obteniéndose como condiciones óptimas $[\text{BPA}]_0=20$ mg/L, $[\text{TiO}_2]_0=0,5$ g/L y $T=25$ °C.

Por último, la Tabla 1.8 contiene estudios en los que el catalizador se empleó inmovilizado (o soportado).

Daskalaki et al. (2011) inmovilizaron los catalizadores utilizados (TiO_2 Degussa P-25 y TIP -catalizador preparado mediante el método de sol gel con isopropóxido de titanio) en titanio concluyendo que, para cargas pequeñas de TiO_2 , la eliminación de BPA es similar con ambos catalizadores. En cambio, para cargas grandes, el Degussa P-25 resulta más eficaz. Wang et al. (2009) inmovilizaron el catalizador en cubos de espuma de poliuretano consiguiendo eliminar el 97% del BPA y mineralizar el COT hasta el 95% en 6 h (en condiciones óptimas: $[\text{BPA}]_0=10$ mg/L y cantidad de TiO_2 (R)=1%)

En la mayoría de los estudios recogidos en las tablas, se refleja la aparición de compuestos orgánicos intermedios (algunos son identificados) durante la degradación del BPA.

Finalmente, el TiO_2 soportado que se utilizó en los experimentos de este trabajo, fue inmovilizado directamente por impregnación sobre un sólido poroso, método recogido en Khataee y Mansoori (2011), evitando así la necesidad de modificación del método de síntesis de MCM-41 ya conocido en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria.

Tabla 1.5. Antecedentes relativos a la eliminación de BPA con diferentes tecnologías.

Referencia	TÍTULO	Método de eliminación	Condiciones de trabajo	Observaciones
Chen, J., Huang, X., Lee, D. 2008. <i>Process Biochemistry</i> , 43(4): 451-456.	Bisphenol A removal by a membrane bioreactor.	Lodos activados (LA) y biorreactor de membrana (MBR)	[BPA] ₀ = (0,1-80) mg/L Volumen de LA: 24,8 L Volumen de MBR: 10 L	MBR consigue eliminar algo más de BPA que los LA
Clara, M., Strenn, B., Saracevic, E., Kreuzinger, N. 2004. <i>Chemosphere</i> , 56: 843-851	Adsorption of bisphenol-A, 17b-estradiole and 17a-ethinylestradiole to sewage sludge	Tratamiento biológico.	pH= (7-12), 24 horas, 125 rpm. [BPA] ₀ = (0,1 - 10) mg/L. Volumen de los lodos: 100-800 mL	Eliminación de más del 80% en todos los casos. pH altos favorecen la desorción del BPA.
Zhang, Y., Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J. P. 2006. <i>Water Research</i> , 40 (20): 3793-3799.	Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production	Tecnología de membranas: Nanofiltración	pH= (5-6), T= 20 °C, [BPA] ₀ = (1, 5, 10) ppb, P=(5·10 ⁵ -20·10 ⁵) Pa. Membrana: Desal 5 DK. r _{poro} :0,47 nm, Presión máxima: 400·10 ⁵ Pa.	Retención del BPA mayor del 90% al inicio de la filtración. El coeficiente de retención observado (R _{obs}) disminuye un 50% cuando se satura la membrana.

Tabla 1.6. Antecedentes relativos a la fotocatalisis de BPA con diferentes tipos de TiO₂.

Referencia	TÍTULO	Condiciones de trabajo	Observaciones
Chiang, K., Lim, T. M., Tsen, L., Lee, C. C. 2004. <i>Applied Catalysis A: General</i> , 261(2): 225-237	Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO ₂ and platinized TiO ₂	pH ₀ = (3,10), [BPA] ₀ =20 mg/L, [TiO ₂] ₀ =0,1 g/L, 1 lámpara fluorescente luz negra azulada: P=20 W, λ=355 nm. Catalizador: TiO ₂ (Degussa P-25, Hombikat UV 100 y Millenium PC50)	Intermedios: No identificados. El BPA se degrada y se mineraliza más rápido con P25 que con UV 100 y PC50. A pH=3 hay mayor degradación y toxicidad de los compuestos intermedios que en pH=10.
Ohko, Y., Ando, I., Niva, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., Kubota, Y., Fujishima, A. 2001. <i>Environmental, Science and Technology</i> , 35: 2365-2368	Degradation of Bisphenol A in Water by TiO ₂ Photocatalyst	[BPA] ₀ =40 mg/L, [TiO ₂] ₀ =1 g/L, lámpara: Hg-Xe, P=200 W. Catalizador: TiO ₂ (ST-01, Ishihara Sangyo Kaisha)	Intermedios: HPMOBA, HAP y dos sin identificar. Degradación del 99 % de BPA a 15 h y del 100 % a 20h.

Tabla 1.7. Antecedentes relativos a la fotocatalisis de BPA con TiO₂ Degussa P-25 en suspensión.

Referencia	TÍTULO	Condiciones de trabajo	Observaciones
Lee, J., Kwon, T. O., Thiruvengkatachari, R., Moon, I.S. 2006. <i>Journal of Environmental Sciences</i> , 18(1): 193-200	Adsorption and photocatalytic degradation of bisphenol A using TiO ₂ and its separation by submerged hollowfiber ultrafiltration membrane	pH ₀ =6, T= (35-70)°C, [BPA] ₀ =(10, 50, 100) mg/L, [TiO ₂] ₀ =1 g/L, 6 lámparas de Hg, P=40 W, λ=253,7 nm. Catalizador: TiO ₂ (Degussa P-25)	Intermedios: No identificados. pH apenas influyen en la adsorción. Máxima adsorción: 60 mg/g. A mayor [BPA] ₀ menor eficiencia en la degradación
Tae Won, K., Lee, M. J., Shim, W. G., Lee, J. W., Kim, T. Y., Lee, D. H., Moon, H. 2008. <i>Journal of Materials Science</i> , 43: 6486-6494	Adsorption and photocatalytic decomposition of organic molecules on carbon-coated TiO ₂	pH=6,5-7, [BPA] ₀ =50 mg/L, [TiO ₂] ₀ =0,3 g/l, 8 lámparas, P= 8W, λ= 253,7 nm. Catalizador: TiO ₂ (Degussa P-25): Libre y cubierto de carbono.	Menor capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica del P-25 frente al Carbon-coated TiO ₂ (CcTi) Mayor degradación con P-25 que con CcTi (100% en 3 h).
Tsai, W. T. Lee, M. K., Su, T. Y., Chang, Y. M. 2009. <i>Journal of Hazardous Materials</i> , 168: 269-275	Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO ₂ suspension reactor	pH ₀ =3-11, T= (10-70)°C, [BPA] ₀ =(1-50) mg/L, [TiO ₂] ₀ =(0,025-3) g/L, 16 lámparas: Hg, P=0,9 W, λ=365 nm. Catalizador: TiO ₂ (Degussa P-25)	Intermedios: ácido acético, p-HQ, p-hidroxiacetofenona, 4- hidroxifebil-2-propanol, p-hidroxibenzaldehído. Condiciones óptimas: pH ₀ =7, [BPA] ₀ =20 mg/L, [TiO ₂] ₀ =0,5 g/L, T=25 °C Mayor DRE con menor [BPA] ₀ y mayor [TiO ₂] ₀ T no influye a partir de 25 °C.
Watanabe, N., Horikoshi, S., Kawabe, H., Sugie, Y., Zhao, J., Hidaka, H. 2003. <i>Chemosphere</i> , 52: 851-859	Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO ₂ /H ₂ O interfaces	pH= 4,4, [BPA] ₀ =22,8 mg/L, [TiO ₂] ₀ =2 g/L, lámpara: Hg, P=75 W, λ=360 nm. Catalizador: TiO ₂ (Degussa P-25)	Intermedios: ácido fórmico y acético. El COT disminuye un 90% a las 2h.

Tabla 1.8. Antecedentes relativos a la fotocatalisis de BPA con TiO₂ Degussa P-25 soportado.

Referencia	TÍTULO	Condiciones de trabajo	Observaciones
Daskalaki, V. M., Frontistis, Z.; Mantzavinos, D., Katsaounis, A. 2011. <i>Catalysis Today</i> , 161: 110-114	Solar light-induced degradation of bisphenol-A with TiO ₂ immobilized on Ti	pH ₀ = (3, 6, 8, 10), T=25 °C, [BPA] ₀ =(150, 300, 500) ppb, Carga de TiO _{2,0} =(0,65, 1,3) mg, 1 lámpara: ozono libre, P=150 W Catalizador inmovilizado en Ti (TiO ₂ Degussa P-25 y TIP)	Intermedios: Se detectan pero no se identifican. Eliminación de BPA: en cargas pequeñas, similar para ambos catalizadores; en cargas grandes, superior en P-25 frente a TIP. La eliminación de BPA alcanzada es mayor cuanto menor es la [BPA] ₀
Wang, R., Ren, D.; Xia, S., Zhang, Y., Zhao, J. 2009. <i>Journal of Hazardous Materials</i> , 169: 926-932	Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO ₂ and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR)	pH=3,4-12,3, [BPA] ₀ =(10-50) mg/L, R TiO ₂ =(0-3) %, T= 24,3 °C, lámpara: P=25 W, λ=254 nm Catalizador: TiO ₂ (Degussa P-25) inmovilizado en cubos de espuma de poliuretano.	Intermedios: Se detectan pero no se identifican. A menor [BPA] ₀ mayor degradación. En condiciones óptimas([BPA] ₀ =10 mg/L, cantidad de TiO ₂ (R)=1% , T=24,3 °C y pH ₀ =12,3) se elimina el 97% del BPA y una mineralización del COT del 95% en 6 h.

1.7. OBJETO Y ALCANCE DEL PROYECTO

El estudio realizado y presentado en este documento se enmarca dentro de una línea de investigación del Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, donde existe una larga experiencia en los Procesos de Oxidación Avanzada, entre los cuales se han desarrollado tecnologías como el Fenton, Foto-fenton o la fotocatalisis heterogénea, tratando variedad de aguas contaminadas, desde disoluciones sintéticas hasta lixiviados de vertedero.

El presente trabajo aborda un área fundamental de la investigación como es el tratamiento de aguas. Se centra en la eliminación de un contaminante en particular, el BPA, mediante fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 . Este es el objetivo general del estudio realizado.

Se plantea esta tecnología como una alternativa a los procesos tradicionales que, en algunos casos, resultan insuficientes o ineficaces. Estudios previos han demostrado la viabilidad de la eliminación de BPA mediante fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 como catalizador. Además, la fotocatalisis tiene entre sus ventajas que puede llevarse a cabo utilizando luz solar, recurso limpio e inagotable. Dado que el rendimiento del TiO_2 con luz solar es muy bajo se plantea la lámparas de mercurio de media presión como fuente de luz.

Se aborda como objetivo, el tratamiento de este contaminante con distintas cargas de catalizador en suspensión con las que poder obtener unas condiciones óptimas de trabajo.

Por último, se realiza un estudio del proceso empleando TiO_2 inmovilizado en una matriz porosa formada alrededor de núcleos de hierro.

2. DESARROLLO

2.1. REACTIVOS EMPLEADOS

Los reactivos más importantes utilizados durante el estudio son los siguientes:

- Bisfenol A

El 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano o bisfenol A (BPA), tiene un peso molecular de 228,29 g/mol y una solubilidad en agua de 300 mg/l (21,5 °C). Su punto de fusión está comprendido entre 155 y 157°C, dependiendo del proceso de fabricación.

Su fórmula molecular es $C_{15}H_{16}O_2$ y su fórmula estructural es la que se presenta en la Figura 2.1.

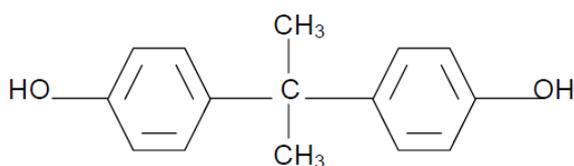


Figura 2.1. Fórmula estructural del bisfenol A.

El compuesto empleado fue suministrado por Sigma-Aldrich Química S.A. Se encuentra en estado sólido, en forma de polvo o escamas, siendo su color blanco.

Existen varios peligros asociados a este contaminante, razón por la cual se hace determinante su eliminación o minimización. Cabe destacar, según su ficha técnica (<http://www.sigmaaldrich.com>), su toxicidad para la reproducción (la exposición excesiva puede provocar trastornos del aparato reproductor, según pruebas realizadas en animales de laboratorio), su toxicidad aguda (DL50 oral en ratas de 5.000 mg/kg) o su toxicidad ecológica (ensayos en seres vivos acuáticos).

- Dióxido de titanio.

El dióxido de titanio es el catalizador que fue usado en los diferentes experimentos, el cual, es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta

En concreto, el TiO₂ empleado a lo largo de todo el estudio fue del tipo P25, suministrado por Evonik Degussa GmbH.

En la Tabla 2.1 se muestran las características más relevantes del catalizador utilizado.

Tabla 2.1. Características Físicas del TiO₂ Degussa P25 (Fernández, 2003; Natarajan et al., 2011)

Longitud de onda umbral	387 nm
Densidad	3,5 g/cm ³
Constante dieléctrica relativa	10
Tamaño medio de partícula	20-40 nm
Área BET (Brunauer-Emmett-Teller)	(50±15) m ² /g
Proporción Anatasa:Rutilo	80-70:20-30
Punto de fusión	1850 °C

El TiO₂ se empleó durante los experimentos en forma libre o soportada. En el segundo caso, para adsorber el catalizador se emplearon nanopartículas core-shell con comportamiento magnético (el sólido es nombrado como SiO₂@Fe₃O₄B). El tamaño esperable es de unos 20 nm y la saturación magnética de 60 emu/g. Las nanopartículas se cubren con sílice mesoporosa siendo el tamaño final de unos 100 - 200 nm (Saiz, 2012).

2.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

A lo largo del estudio realizado, se necesitaron dos sistemas experimentales diferentes: un equipo experimental dedicado a la fotocátalisis y otro equipo dedicado a la síntesis de la matriz inorgánica $\text{SiO}_2@Fe_3O_4B$.

2.2.1. Equipo experimental de fotocátalisis con lámpara de mercurio

A continuación se detallan los equipos y sistemas utilizados para llevar a cabo los experimentos de fotocátalisis heterogénea de BPA utilizando como catalizador TiO_2 y TiO_2 soportado.

El sistema empleado está compuesto por un reactor, una lámpara de mercurio, un equipo de refrigeración y una placa agitadora, los cuáles, están ensamblados entre sí para la correcta consecución de la experimentación (Figura 2.2).



Figura 2.2. Sistema experimental con lámpara de mercurio

- Reactor

El reactor utilizado (Heraeus Laboratory UV Reactor) es un vaso de vidrio con 1 L de capacidad, tres bocas en la parte superior y una válvula de descarga en la inferior (Figura 2.3).

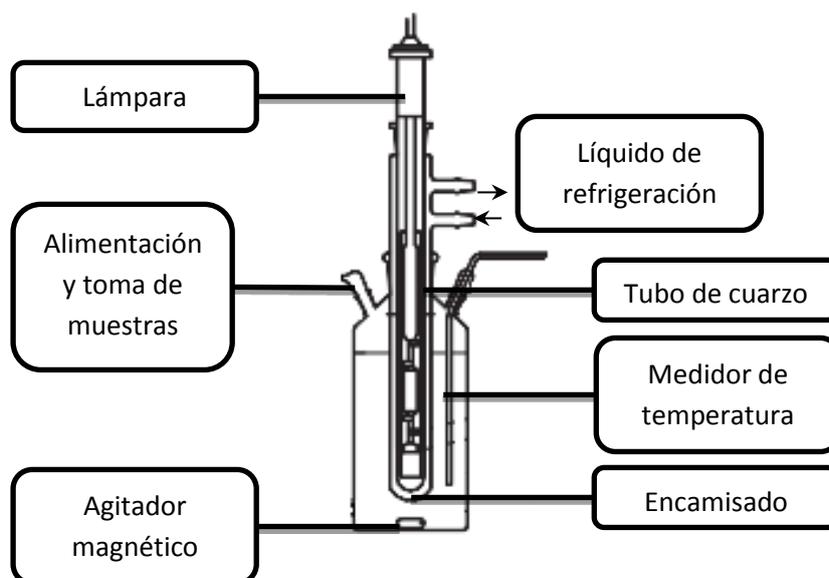


Figura 2.3. Reactor Heraeus Laboratory UV Reactor.

La lámpara contenida en el tubo de inmersión, que a su vez se encuentra dentro del encamisado de refrigeración (ambos de cuarzo para evitar interferencias en la radiación) se colocan en el interior del reactor por la boca central. Las boquillas laterales se utilizan para introducir la alimentación, recoger las muestras y medir la temperatura.

- Lámpara de vapor de mercurio

Se empleó una lámpara de vapor de mercurio de media presión (Heraeus, modelo TQ150 z1) acoplada a una fuente de suministro de electricidad (Heraeus Noblelight) de 150 W de potencia.

La lámpara tiene un espectro de emisión comprendido entre 200 y 600 nm, encontrándose el pico de emisión más alto a los 366 nm (Domínguez, 2012).

- Equipo de refrigeración

Se utilizó un equipo refrigerante externo con controlador digital (Polyscience), con el objeto de mantener la reacción a una temperatura constante durante todo el tiempo de experimentación. El líquido refrigerante se trata de una mezcla de agua/etilenglicol al 30%, el cual circula continuamente a través del

encamisado del reactor. La temperatura se controló ininterrumpidamente mediante el uso de una sonda RTD de platino (4 mm de diámetro y 154 mm de longitud).

- Placa agitadora

Para conseguir un medio de reacción homogéneo y evitar que el catalizador se deposite, se utilizó un agitador magnético (P-Selecta Agimatic-S).

2.2.2. Equipo experimental de síntesis de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4B$

A continuación se detallan los equipos utilizados en la síntesis de la matriz inorgánica MCM-41 con núcleos metálicos, $\text{SiO}_2@Fe_3O_4B$, utilizada como adsorbente del TiO_2 .

La síntesis del sólido se lleva a cabo en dos fases: en primer lugar, se sintetizan los núcleos metálicos y, en una segunda etapa, se incluyen en la síntesis del MCM-41, obteniéndose el sólido deseado. Ambas etapas se realizan en el sistema experimental mostrado en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Sistema experimental para la síntesis del sólido $\text{SiO}_2@Fe_3O_4B$.

- Reactor

Se utilizó como reactor un matraz de vidrio (Pyrex) de tres bocas y con una capacidad de 250 mL en la síntesis de los núcleos y de 500 mL en la del MCM-41. Por las bocas se introduce la alimentación y se introduce N₂ para crear una atmósfera inerte.

- Placa con agitación magnética y calentamiento

Se empleó una placa de calentamiento IKA RCT Basic, para mantener la homogeneidad en el medio de reacción.

- Centrífuga

Para la correcta separación de las nanopartículas del líquido de síntesis se utilizó una centrífuga (Eppendorf 5810) con un rotor fijo (Figura 2.), a 11.000 r.p.m.



Figura 2.5 Centrífuga Eppendorf 5810.

- Equipo de ultrasonidos

La Figura 2.6 muestra el equipo de ultrasonidos (Sonics vibracell VCX750) de baja frecuencia (20 kHz) con la sonda de titanio de 5 mm de diámetro empleados para dispersar las nanopartículas durante el lavado.



Figura 2.6. Equipo de ultrasonidos Sonic vibracell VCX750.

- Estufa

El sólido se secó en una estufa Selecta (Figura 2.7) con intervalo de temperatura de 0 a 300 °C.

- Mufla

La calcinación se llevó a cabo en una mufla Oversal PR300 (Figura 2.7) con una rampa de calentamiento de 0,5 °C/min.



Figura 2.7. Estufa (a la derecha) y mufla (a la izquierda).

- Mortero.

El sólido se molió de forma manual mediante la utilización de un mortero tradicional.

2.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Antes de realizar el estudio de la degradabilidad del BPA mediante fotocatalisis heterogénea y TiO₂ primero se obtuvo la isoterma de adsorción.

Para determinarla se realizaron experimentos de adsorción en un rotatorio a temperatura ambiente en oscuridad y con una concentración inicial de BPA de 100 mg/L. Se han utilizado concentraciones de catalizador entre 0,01 y 20 g/L.

La metodología experimental seguida para la obtención de la isoterma de adsorción es la siguiente:

- Se prepara la disolución de BPA.
- Se añaden las distintas concentraciones de catalizador a emplear en 40 ml de disolución.
- La mezcla se deja 24 horas en un rotatorio con el fin de que el catalizador adsorba el BPA y se alcance el equilibrio.
- Se pasan las muestras por un filtro de polipropileno de 0,45 µm del tipo OlimPeak (Teknokroma) para retirar el TiO₂.
- Se analizan la concentración de BPA en el líquido.
- Se obtiene la isoterma ajustándola a una ecuación del tipo Langmuir (Ecuación 2.1).

$$\text{Ecuación 2.1} \quad q = \frac{q_m b C}{1 + b C}$$

donde q es la cantidad de BPA adsorbida por el TiO₂ (mg de BPA/g TiO₂), C es la concentración de BPA en el equilibrio (mg BPA/L), q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg/g) y b es la constante de equilibrio (l/mg).

Una vez obtenida la isoterma de adsorción, se llevaron a cabo los experimentos de fotocatalisis. Se estudió la evolución con el tiempo de diversos parámetros manteniendo la luz UV constante durante los experimentos.

Se realizaron cuatro experimentos por duplicado con el catalizador en suspensión, en las condiciones que se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones de operación con el catalizador en suspensión.

[BPA] ₀ (mg/L)	[TiO ₂] ₀ (g/L)	T (°C)
100	0,5	20
	1	
	1,5	
	2	

Finalmente, se realizó un quinto experimento (también por duplicado) utilizando esta vez el TiO₂ soportado, con el fin de realizar una comparación con el catalizador libre, siendo las condiciones de operación las mostradas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Condiciones de operación con el catalizador en suspensión.

[BPA] ₀ (mg/L)	[TiO ₂] ₀ (g/L)	T (°C)	SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ B (mg)
100	1,5	20	500

La secuencia de operación de los experimentos de fotocatalisis se muestra a continuación:

- Se prepara la disolución de BPA.
- Se añade la concentración de catalizador a emplear manteniendo una agitación constante a oscuras durante 24 horas para asegurar que se alcance el equilibrio de adsorción.
- Una vez transcurrido este tiempo se toma una muestra, se introduce la mezcla de reacción en el reactor, se enciende el equipo de

refrigeración y la fuente de luz y se empieza a contar el tiempo del experimento (8 horas en total).

- Se extraen muestras con una jeringa y un tubo de plástico cada 15 minutos durante las dos primeras horas; cada 30 minutos, las dos siguientes; cada hora las cuatro últimas.
- La muestra tomada se pasa por un de polipropileno de 0,45 μm del tipo OlimPeak (Teknokroma)
- Se analizan los distintos parámetros de los que se desea conocer su evolución ([BPA], COT, concentración de ácidos orgánicos, pH y temperatura).

Para la realización del último experimento de fotocatalisis, se sintetizó el sólido $\text{SiO}_2@Fe_3O_4B$. Este sólido se utilizó como soporte de adsorción al TiO_2 empleado en las anteriores experiencias.

La síntesis del sólido en cuestión se puede dividir en dos fases:

1. Síntesis de los núcleos metálicos (método de co-precipitación con cloruro férrico y ferroso propuesto por Bruce et al., 2004):
 - Se preparan cuatro soluciones: 1) 125 mL de 0,7M NH_4OH , 2) 2,5 mL 2M de HCl, 3) 2,705 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL y 4) 0,998 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en solución.
 - Se agita la solución 1 en atmósfera inerte en el reactor y se añaden gota a gota las soluciones 3 y 4.
 - Se precipitan las partículas magnéticas suspendidas con un imán y se quita el sobrenadante.
 - Se añade citrato sódico al sólido precipitado y se reacciona a 60 °C.
 - Se lleva el volumen final a 50 ml con agua ultrapura en atmósfera inerte.
 - Se conserva en la nevera a 4 °C.

2. Síntesis del MCM-41-Fe:

- Se introducen en el reactor agitado 480 ml de agua destilada junto a 1 g de CTAB y calienta a 35 °C.
- Se añade gota a gota 3,5 mL de NaOH (2M) y 20 mL de los núcleos metálicos manteniendo en agitación durante 20 minutos a 80 °C.
- Se adicionan 5 mL de TEOS (gota a gota) y se mantiene durante 2 horas en agitación y calentamiento (80°C).
- Se centrifuga y se lava repetidas veces con agua ultrapura.
- Se seca en estufa durante 12 horas a 90 °C y se muele.
- Se calcina a 550 °C durante 8 horas y se realiza el molido final.

Una vez obtenido el $\text{SiO}_2@Fe_3O_4B$, se adsorbió el TiO_2 en él y se llevó a cabo el experimento de fotocatalisis siguiendo la metodología experimental explicada anteriormente.

2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

Se llevó a cabo la caracterización de las muestras tomadas mediante la utilización de diversas técnicas analíticas.

2.4.1. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)

Para determinar la concentración de BPA en las muestras se utilizó un equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), el cual se compone principalmente de un cromatógrafo (Agilent Series 1100). El sistema utiliza una columna Gemini C-18 que está en el interior de un horno a 30 °C. Como fase móvil se emplea una mezcla de acetonitrilo y agua (50/50, v/v). El eluyente circula con un caudal constante de 0,5 mL/min. El volumen de inyección de muestra es de 20 μL . La longitud de onda seleccionada es de 221 nm en el detector para la medida de bisfenol A, ya que coincide con el máximo del espectro de absorción.



Figura 2.8. Equipo de HPLC empleado.

El software del equipo, realiza la integración automática de las áreas de los picos detectados, proporcionando directamente la concentración de cada sustancia en la muestra analizada.

2.4.2. Medida del Carbono Orgánico Total (COT)

El método de análisis del carbono orgánico total (COT) mide la cantidad de carbono presente en la muestra debido a compuestos orgánicos. Si los valores de COT son cercanos a cero se concluye que se está mineralizando la muestra, es decir, que el compuesto orgánico se está transformando en CO₂.

La determinación del COT de una muestra se lleva a cabo mediante combustión a alta temperatura y posterior análisis de CO₂ generado por infrarrojo no dispersivo, de acuerdo al Standard Method 5310 B (American Public Health Association, 1998).

Se empleó un equipo Shimadzu TOC-V CPH, como el que se muestra en la Figura 2.9.



Figura 2.9. Equipo de COT utilizado en la medida.

La medida del carbono orgánico total se realiza en este caso mediante la diferencia entre el análisis del contenido en carbono total (CT) y carbono inorgánico (CI), como se refleja en Ecuación 2.2.

$$\text{Ecuación 2.2 } \text{COT (mg/L)} = \text{CT (mg/L)} - \text{CI (mg/L)}$$

Por ello, se realizó un calibrado del CT y del CI, los cuales se muestran en las Figuras 2.10 y 2.11.

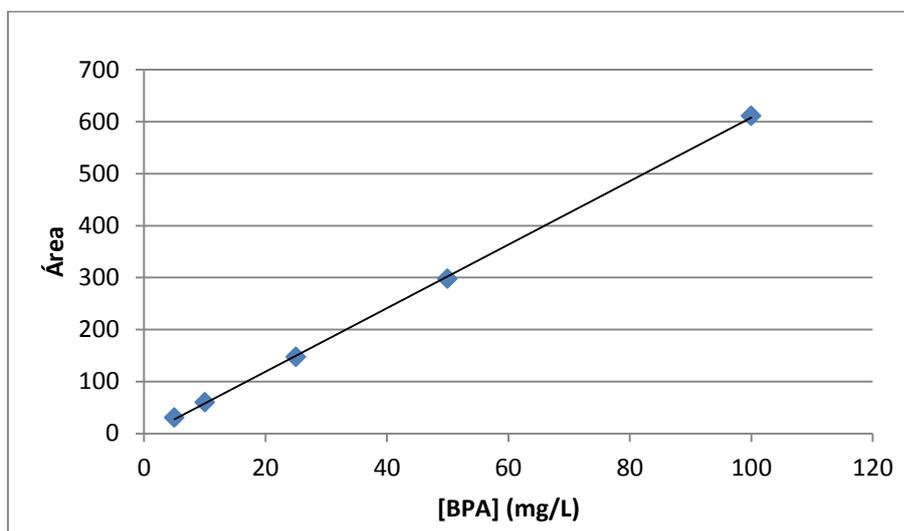


Figura 2.10. Recta de calibrado del Carbono Total (CT).

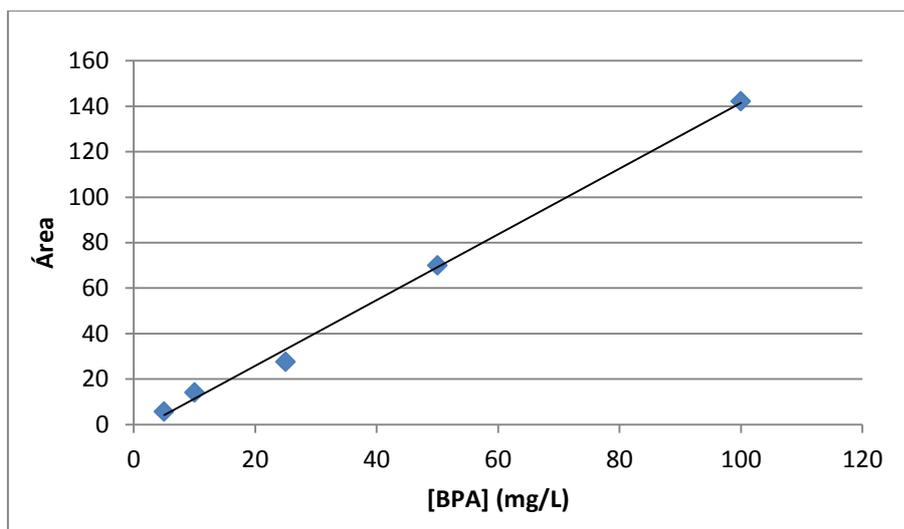


Figura 2.11. Recta de calibrado del Carbono Inorgánico (CI).

Ambos poseen una linealidad muy alta, resultando para el CT y para el CI, valores de R^2 de 0,999 y 0,997, respectivamente. Las Ecuaciones 2.3 y 2.4 representan las rectas de calibrado para ambos.

Ecuación 2.3. $\text{Área} = 6,114 \times [\text{BPA}](\text{mg/L}) - 3,195 \quad R^2 = 0,999$

Ecuación 2.4. $\text{Área} = 1,445 \times [\text{BPA}](\text{mg/L}) - 3,047 \quad R^2 = 0,997$

2.4.3. Cromatografía Iónica

En los procesos de degradación fotocatalítica de un compuesto orgánico suele ser común la aparición de compuestos intermedios. Por ello, se empleó un equipo de cromatografía iónica para la identificación de ácidos orgánicos.

La cromatografía iónica basándose en el método 4110 B (American Public Health Association, 1998) identifica cuantitativamente los aniones de los ácidos orgánicos formados como compuestos intermedios.

El cromatógrafo empleado es el ICS-1100 (Dionex) con una célula de conductividad como detector (modelo ASR-ULTRA). Como fase estacionaria se utiliza una columna (IonPac AS9-HC) de 4 mm y como fase móvil una disolución 9 mM de Na_2CO_3 que fluye de forma continua con un caudal de 1 mL/min. El volumen de inyección de muestra es de 25 μL . El sistema de supresión SRS (Self

Regenerating Supresor), dispuesto antes del supresor, utiliza una columna modelo P/N 53946 para eliminar la conductividad de fondo debida a los iones producidos en la disociación de carbonatos de la fase móvil y, por tanto, permite bajar la línea de base mejorando la sensibilidad del análisis. El equipo dispone de un muestreador automático (modelo AS 40, Dionex). En la Figura 2.12 se muestra el equipo de cromatografía completo.



Figura 2.12. Equipo de cromatografía iónica.

Tras la medición, la señal registrada en el detector se recoge en la estación de trabajo (software Chromeleon) donde se traduce a unidades de concentración mediante la calibración previa de los distintos compuestos identificados.

2.4.4. Medida del pH

La medida del pH de las muestras tomadas a diferentes tiempos se llevó a cabo con un pHmetro CRISON BASIC 20. El calibrado se realizó con disoluciones tampón de pH 4, 7,02 y 9,21.



Figura 2.13. pHmetro empleado.

2.4.5. Espectrofotometría de Absorción UV-VIS

En el caso del experimento con el TiO_2 soportado, se utilizó un equipo de espectrofotometría de absorción UV-VIS (Shimadzu UV-1800) para determinar la concentración de dióxido de titanio presente en la disolución, es decir, la cantidad de catalizador que lixivía. Las muestras se midieron en una cubeta de cuarzo, modelo 100-QS de Hellma Analytics, con 10 mm de paso de luz.



Figura 2.14. Espectrofotómetro Shimadzu UV-1800.

El procedimiento seguido para la obtención de la absorbancia se indica a continuación:

- Se introducen las muestras a analizar en las cubetas de cuarzo.
- Se mide la absorbancia con el espectrofotómetro a la longitud de onda de 800 nm.

Se midió a una $\lambda=800$ nm, porque a ésta la absorbancia de las muestras se debe únicamente a la concentración del TiO_2 y no a fenómenos de absorción de luz (Fernández, 2003). Esto se corroboró realizando el espectro del TiO_2 . Se aprecia que el máximo de absorción está en torno a 320 nm y que a 800 nm la absorción es mucho menor (Figura 2.15).

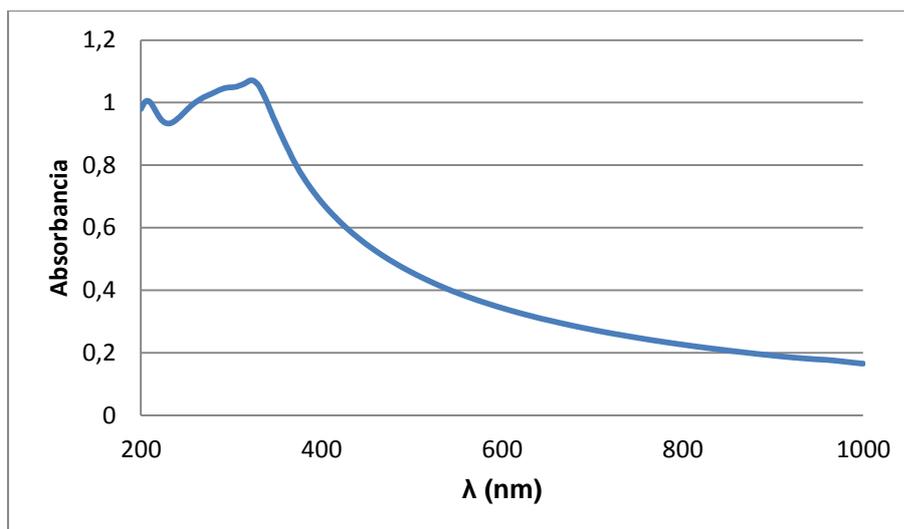


Figura 2.15. Absorbancia del TiO₂ a $\lambda=800$ nm.

Se midió la absorbancia de suspensiones con una concentración de TiO₂ comprendida entre 0 y 1,5 g/L al pH de cada disolución (4-6,5) y a pH≈4, ya que el pH final de los experimentos de fotocatalisis realizados en laboratorio era de 4.

Además, se estudió la influencia de añadir 100 mg/L de BPA a la suspensión de TiO₂ (objeto de estudio de este trabajo) para comprobar su influencia. Como se muestra en la Figura 2.16, la presencia del contaminante no influye significativamente en la medida de la absorbancia aunque su R² sea ligeramente menor.

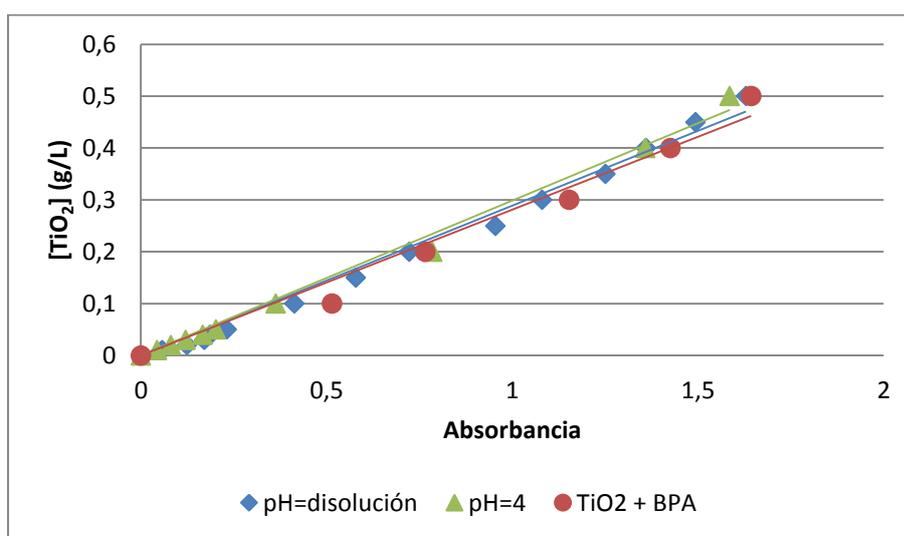


Figura 2.16. Absorbancia de [TiO₂] = (0-0,5) g/L a distintos pH y con BPA.

Como se puede apreciar en la figura anterior, sólo se muestra la absorbancia para concentraciones de catalizador inferiores a 0,5 g/L. Esto se debe a que, para cargas superiores, la linealidad no era alta.

A continuación se muestra la relación entre la concentración de catalizador y la absorbancia para distintas condiciones. La Ecuación 2.5 corresponde a la disolución a pH habitual, la 2.6 se refiere a la disolución a pH 4 y la 2.7 a la disolución con BPA y catalizador. Como se puede observar, la linealidad es muy alta, ya que los R^2 están muy próximos a 1.

$$\text{Ecuación 2.5. } [TiO_2] = 0,289 \times Abs \quad R^2=0,990$$

$$\text{Ecuación 2.6. } [TiO_2] = 0,298 \times Abs \quad R^2=0,992$$

$$\text{Ecuación 2.7. } [TiO_2] = 0,281 \times Abs \quad R^2=0,976$$

Por tanto, se puede concluir a la vista de los resultados, que la espectrofotometría llevada a cabo es un método válido para la medición de la concentración de TiO_2 que puede lixiviar.

2.4.6. Medida en Peso Seco

Además de la espectrofotometría, se propuso como método para la cuantificación de TiO_2 lixiviado la medida en peso seco. La metodología seguida es la siguiente:

- Se preparan tres disoluciones de TiO_2 (0,5, 1 y 10 g/L).
- Se pesan los filtros (filtro de papel, GF5 grade, Chmlab Group) que serán utilizados posteriormente.
- Se filtran 15 mL de cada disoluciones mediante el uso de una bomba a vacío.
- Los filtros (en los que está retenido el catalizador) se llevan a una estufa durante una hora a 105 °C con el fin de evaporar el agua.

- Se mantienen los filtros durante media hora en un deshumificador, para que enfríen y pierdan la humedad.
- Se pesan los filtros de nuevo y por diferencia con la pesada inicial se obtiene la masa de TiO_2 que ha lixiviado (Ecuación 2.8).

Ecuación 2.8.

$$\text{TiO}_2 \text{ g/L} = \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} (\text{Peso}_{\text{después}} - \text{Peso}_{\text{antes}}) (\text{mg}) \frac{1}{15 \text{ mL}} \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

Las medidas de la concentración de TiO_2 se realizaron por triplicado para cada disolución para comprobar su reproducibilidad, observándose que es muy alta con desviaciones muy pequeñas, como se puede observar en la Tabla 2.4. Para calcular dicha desviación se emplea la Ecuación 2.9.

$$\text{Ecuación 2.9} \quad \sigma = \sqrt{\frac{(C_{\text{exp}} - \bar{C})^2}{n-1}}$$

donde σ = desviación estándar, C_{exp} = Concentración experimental, \bar{C} = Concentración media, n = número de muestras.

El error entre la concentración de TiO_2 real y la medida es inferior al 3 % para concentraciones de catalizador iguales o superiores a 1 g/L, siendo menor este error a medida que la concentración aumenta (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Resultados de la determinación de la $[\text{TiO}_2]$ mediante el método de peso seco.

$[\text{TiO}_2]_{\text{real}} \text{ (g/L)}$	$[\text{TiO}_2]_{\text{medida}} \text{ (g/L)}$	Error (%)	$\sigma \text{ (g/L)}$
0,5	0,46	8,00	$6,67 \times 10^{-3}$
1	1,02	2,22	$3,85 \times 10^{-3}$
10	10,10	1,16	$2,14 \times 10^{-3}$

Teniendo en cuenta todo lo anterior se concluye que, de los dos métodos propuestos, el más adecuado para concentraciones menores de 1,5 g/L de catalizador es el de espectrofotometría, puesto que su error para concentraciones bajas es menor y para concentraciones entre 1 y 10 g/L el de medida en peso seco. Sin embargo, aunque ambos métodos son válidos, ninguno fue utilizado tras los experimentos de fotocátalisis. Esto es debido a la imposibilidad de separación de las partículas magnéticas del catalizador ante el imán de neodimio (aleación de neodimio, hierro y boro, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), posiblemente debido al efecto apantallamiento que el TiO_2 produce, así como a la gran homogeneidad de la mezcla (tanto en seco como en disolución).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. OBTENCIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN

En primer lugar, se obtuvo la isoterma de adsorción siguiendo los pasos detallados en el apartado 2.3. Para ello se pusieron en contacto distintas cantidades de catalizador con la disolución de BPA.

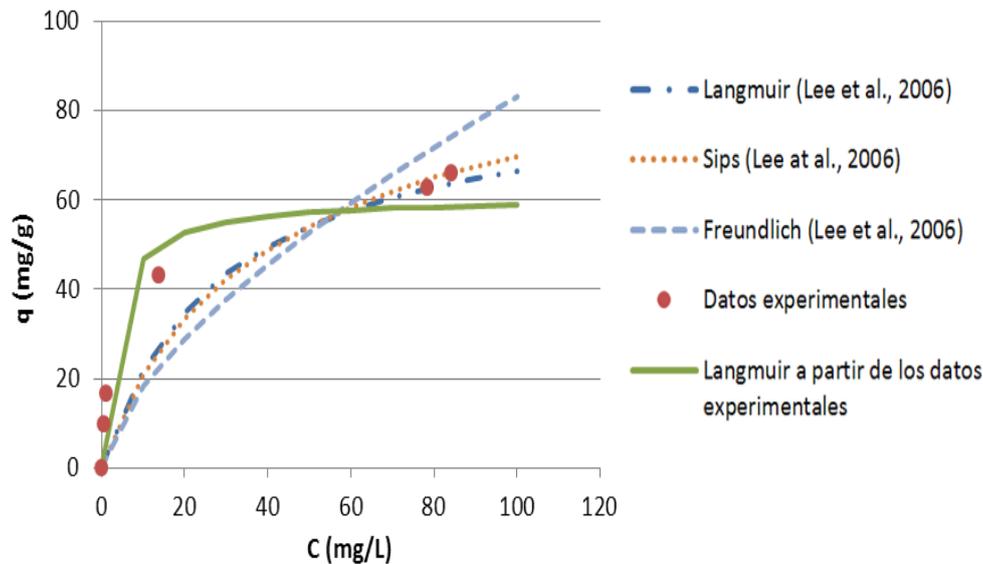


Figura 3.1. Isotherma de adsorción del BPA en TiO_2 a 25°C .

En la Figura 3.1 se muestran varias isotermas de adsorción presentes en la bibliografía, así como los puntos obtenidos experimentalmente y su correspondiente ajuste. Lee et al. (2006) realizaron ajustes de los datos experimentales (condiciones de operación: $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{BPA}]_0 = (1-100) \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1 \text{ g/L}$) a varias isotermas de adsorción: Langmuir (Ecuación 3.1), Sips (Ecuación 3.2) y Freundlich (3.3) obteniendo sus correspondientes parámetros.

$$\text{Ecuación 3.1.} \quad q = \frac{q_m b C}{1 + b C}$$

donde q es la cantidad de BPA adsorbida por el TiO_2 (mg de BPA/g TiO_2), C es la concentración de BPA en el equilibrio (mg BPA/L), q_m es la capacidad máxima de adsorción = 86 (mg/g) y b es la constante de equilibrio = 0,034 (l/mg).

Ecuación 3.2.
$$q = \frac{q_m b C^{1/n}}{1 + b C^{1/n}}$$

donde q es la cantidad de BPA adsorbida por el TiO₂ (mg de BPA/g TiO₂), C es la concentración de BPA en el equilibrio (mg BPA/L), q_m es la capacidad máxima de adsorción =104,9 (mg/g), b es la constante de equilibrio = 0,031 (l/mg) y n es un parámetro de ajuste=1,106.

Ecuación 3.3.
$$q = k C^{1/n}$$

donde q es la cantidad de BPA adsorbida por el TiO₂ (mg de BPA/g TiO₂), C es la concentración de BPA en el equilibrio (mg BPA/L), q_m es la capacidad máxima de adsorción =104,9 (mg/g), k es una constante para un adsorbato y adsorbente dados = 3,992 (L/g² mg²) y n es un parámetro de ajuste=1,517.

La concentración de equilibrio del BPA en la disolución se determina mediante el uso del HPLC. Una vez que se conoce ésta, mediante la Ecuación 3.4 se obtiene q. Con estos datos se hizo posible el ajuste a una ecuación del tipo Langmuir (Ecuación 3.1) obteniéndose los parámetros característicos (Tabla 3.1) junto a la desviación (obtenida mediante la Ecuación 3.5).

Ecuación 3.4.
$$q = \frac{V(C_0 - C)}{mTiO_2} = \frac{(C_0 - C)}{[TiO_2]}$$

donde q es la cantidad de BPA adsorbida por el TiO₂ (mg de BPA/g TiO₂), C₀ es la concentración de BPA inicial (mg /L), C es la concentración de BPA en el equilibrio (mg BPA/L) y [TiO₂] es la concentración de catalizador (g/L).

Tabla 3.1. Parámetros de la isoterma de Langmuir de adsorción de BPA en TiO₂ a temperatura ambiente en oscuridad

Isoterma Experimental	
q _m (mg/g)	60,6
b(l/mg)	0,337
σ	0,459

$$\text{Ecuación 3.5. } \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((C_{\text{exp}} - C_{\text{sim}}) / C_{\text{exp}})^2}{n-1}}$$

donde σ es la desviación estándar, C_{exp} es la concentración experimental, C_{sim} es la concentración simulada y n es el número de muestras.

3.2. FOTOCATÁLISIS CON TiO_2 EN SUSPENSIÓN

Para determinar la influencia de la concentración de TiO_2 se realizan diversos experimentos por duplicado, variándose dicha variable entre 0,5 y 2 g/L y manteniéndose constante la concentración inicial de BPA.

En todos los experimentos se controló la temperatura manteniéndola en torno a 20 °C. A pesar de que la influencia de la temperatura no es significativa en los procesos de fotocatalisis (Domínguez, 2012) fue necesario su control debido al gran calor que emite la lámpara y que si no se empleara un sistema de refrigeración supondría un excesivo aumento de temperatura en el medio de reacción.

De igual modo, se midió en todo momento el pH de la disolución. Su evolución se muestra en la Figura 3.2.

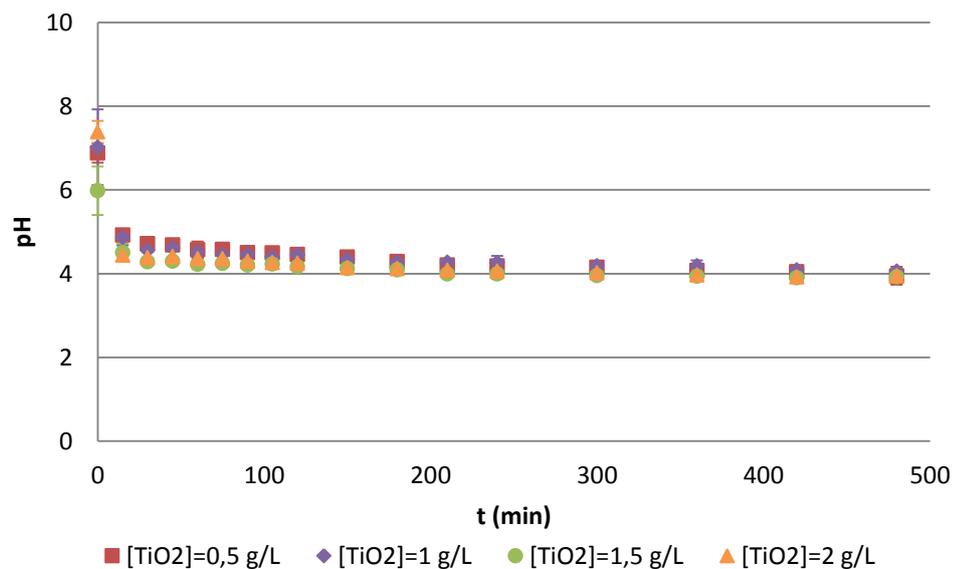


Figura 3.2. Evolución del pH con el tiempo.

Como se puede observar, el pH disminuye con el tiempo de reacción. Las disoluciones iniciales tienen un pH comprendido entre 6 y 7 aproximadamente. Durante los primeros minutos, el pH sufre un descenso drástico, para posteriormente estabilizarse en torno a 4 en todos los experimentos.

Esta acidificación del medio puede deberse a la formación de compuestos intermedios de carácter ácido durante la degradación del BPA (Watanabe et al., 2003; Tsai. et al., 2009).

En los estudios realizados sobre fotocátalisis con bisfenol A, se ha trabajado a distintos pH (Chiang, K et al., 2004; Daskalaki, et al., 2011) concluyéndose que esta variable no afecta en gran medida a la eliminación y mineralización del BPA. Sin embargo, el pH puede afectar al tamaño de partícula, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO₂. Por tanto, es conveniente trabajar a un pH diferente del punto isoeléctrico del TiO₂ (pH=7) donde la superficie del óxido no está cargada (Garcés, Mejía y Santamaría, 2012).

La disminución drástica del pH en los primeros minutos de cada experimento coincide con el período de mayor degradación del BPA (Figura 3.3), que da lugar a la aparición de ácidos orgánicos intermedios, como se muestra en las Figuras 3.13, 3.14 y 3.15. La acidificación continúa mientras lo haga la degradación de BPA.

La Figura 3.3, representa la evolución que sufre el bisfenol A durante el tratamiento, apreciándose un claro descenso con el tiempo, es decir, el contaminante se está degradando. La degradación del bisfenol A sigue una tendencia similar para todos los experimentos existiendo un descenso pronunciado en los primeros minutos de reacción para luego ser más paulatino.

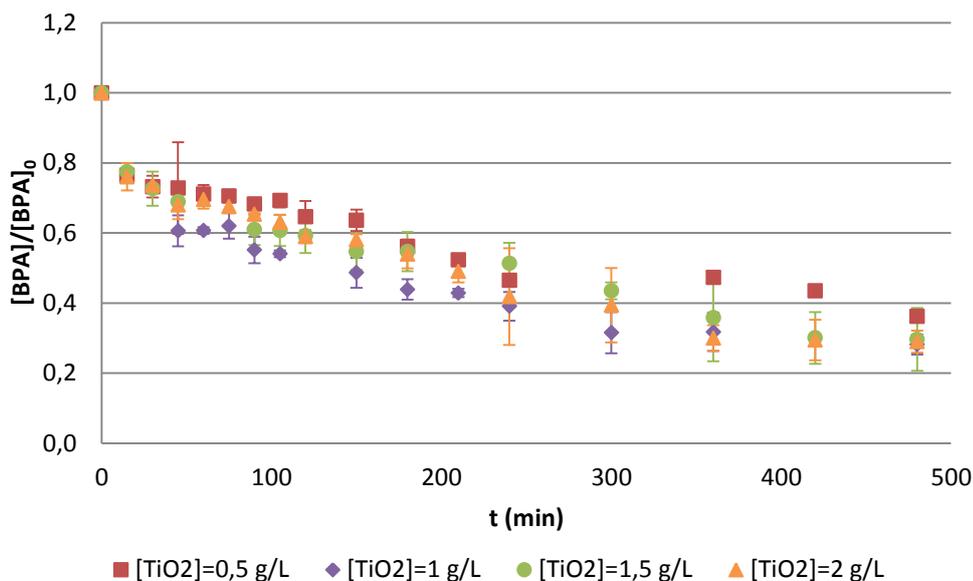


Figura 3.3. Eliminación del BPA para varias cargas de catalizador.

Parece que con una $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$, se alcanza una mayor degradación durante las 3 primeras horas. A partir de ese momento, las cuatro curvas tienen un comportamiento similar hasta el final (a excepción de $[\text{TiO}_2]=0,5 \text{ g/L}$). La menor degradabilidad del BPA (cerca del 64% del total) con esta concentración de catalizador se puede deber a que la cantidad es insuficiente y, por tanto, existe menos superficie de adsorción disponible para el contaminante. Generalmente, la degradación fotocatalítica aumenta al hacerla la concentración de catalizador. Sin embargo, el exceso de catalizador puede provocar un efecto pantalla y enmascarar parte de la superficie de las partículas, reduciéndose el paso de la radiación (Garriga, 2007). Por este motivo la degradación final de los otros tres experimentos ($[\text{TiO}_2]=1, 1,5 \text{ y } 2 \text{ g/L}$) es similar, estando en torno al 70%.

Con la finalidad de poder describir el comportamiento de la oxidación del BPA se realizó un estudio de la cinética de degradación del compuesto y de sus correspondientes parámetros cinéticos. Para ello, se llevó a cabo el ajuste de los datos experimentales de degradación del BPA a una cinética de pseudo-primer orden (Ecuación 3.6) y a una cinética de orden 2 (Ecuación 3.7).

$$\text{Ecuación 3.6} \quad \frac{-dC}{dt} = k_{app} \times C$$

$$\text{Ecuación 3.7} \quad \frac{-dC}{dt} = k_2 \times C^2$$

donde C es la concentración de BPA para un tiempo de iluminación determinado (mg/L), t es el tiempo de reacción (min), k_{app} es la constante cinética de pseudo-primer orden (min^{-1}) y k_2 es la constante cinética de segundo orden (mg/(L·min)).

Integrando la ecuación 3.6, sabiendo que para $t=0$ se cumple que C es la concentración de BPA inicial (C_0), se obtiene la Ecuación 3.8.

$$\text{Ecuación 3.8} \quad \ln \frac{C_0}{C} = k_{app} \times t$$

donde C es la concentración de BPA para un tiempo dado (mg/L), C_0 es la concentración inicial de BPA (mg/L), t es el tiempo de reacción (min) y k_{app} es la constante del modelo de pseudo-primer orden (min^{-1}).

Integrando la Ecuación 3.7, cumpliéndose también que para $t=0$, C es la concentración de BPA inicial (C_0), se obtiene la Ecuación 3.9.

$$\text{Ecuación 3.9} \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 \times t$$

donde C es la concentración de BPA para un tiempo dado (mg/L). C_0 es la concentración inicial de BPA (mg/L), t es el tiempo de reacción (min) y k_2 es la constante del modelo de segundo orden (mg/(L·min)).

Las Ecuaciones 3.8 y 3.9 muestran el procedimiento seguido para la obtención de las constantes cinéticas mediante linealización (Anexo II). En la Tabla 3.2 se detallan los parámetros cinéticos obtenidos en el ajuste a ecuaciones de pseudo-primer y segundo orden, junto al coeficiente de determinación y la desviación (calculada según la Ecuación 3.5).

Tabla 3.2. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primer y segundo orden para la degradación del BPA.

[TiO ₂] ₀ (g/L)	Pseudo-primer orden			Segundo orden		
	k _{app} (min)	R ²	σ	k ₂ (L(mg·min))	R ²	σ
0,5	2,43·10 ⁻³	0,566	0,182	4,10·10 ⁻⁵	0,850	0,127
1	4,37·10 ⁻³	0,688	0,256	6,77·10 ⁻⁵	0,924	0,116
1,5	3,07·10 ⁻³	0,753	0,179	5,31·10 ⁻⁵	0,923	0,113
2	3,54·10 ⁻³	0,814	0,170	5,91·10 ⁻⁵	0,933	0,0941

Las desviaciones obtenidas para ambos modelos cinéticos son bajas, estando comprendida entre 0,170 y 0,256 en el caso del modelo de pseudo-primer orden y entre 0,0941 y 0,127 en el de segundo orden. Para todos los casos, el R² es mayor en el modelo de segundo orden, con valores superiores al 0,85.

De las Figura 3.4 a la 3.7 se realiza la comparativa de los datos experimentales de la degradación del BPA con los datos simulados proporcionados por los modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden.

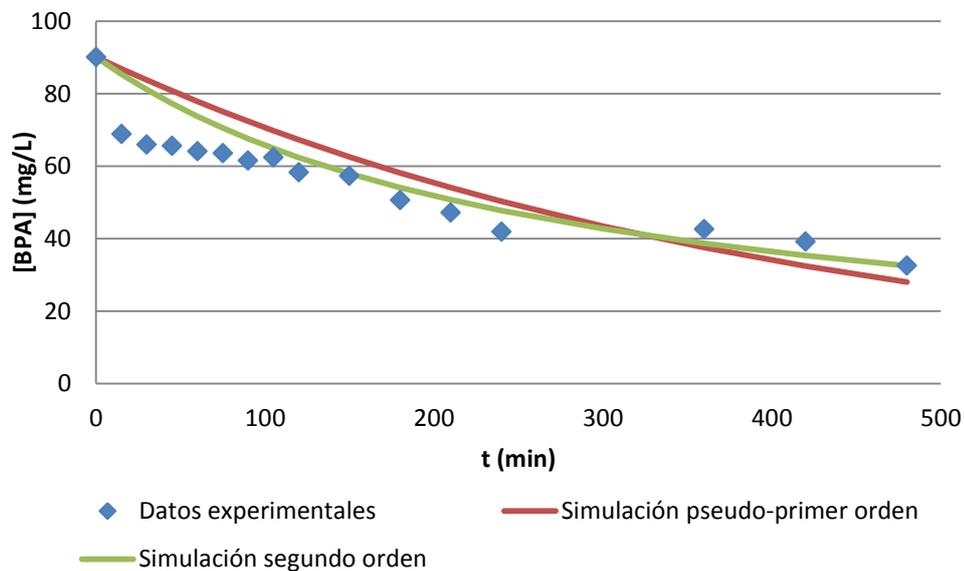


Figura 3.4. Degradación del BPA ajustada a un modelo cinético de pseudo-primer y de segundo orden para [TiO₂]=0,5 g/L.

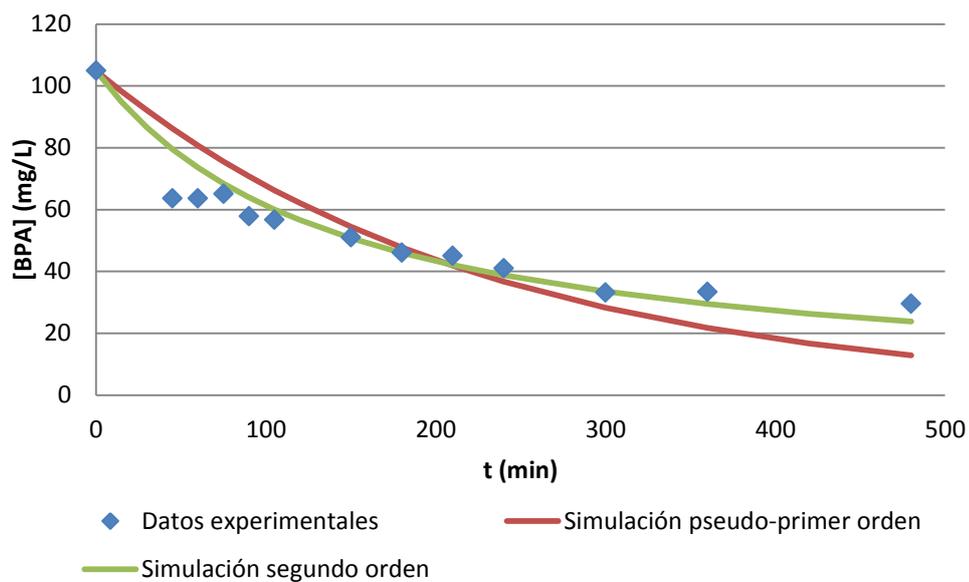


Figura 3.5. Degradación del BPA ajustada a un modelo cinético de pseudo-primero y de segundo orden para $[TiO_2]=1$ g/L

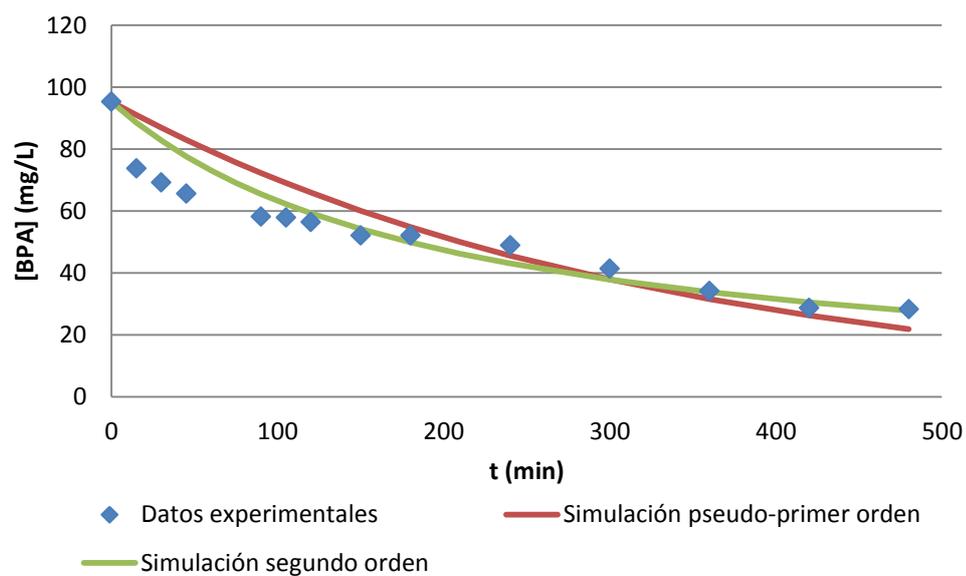


Figura 3.6. Degradación del BPA ajustada a un modelo cinético de pseudo-primero y de segundo orden para $[TiO_2]=1,5$ g/L.

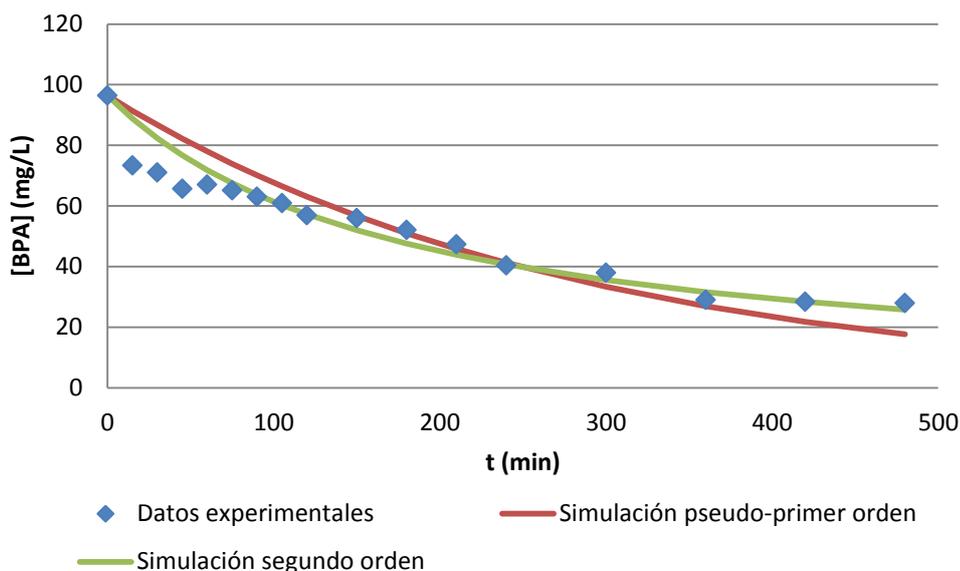


Figura 3.7. Degradación del BPA ajustada a un modelo cinético de pseudo-primer y de segundo orden para $[\text{TiO}_2]=2 \text{ g/L}$.

Se puede observar como los cuatro casos de estudio con catalizador en suspensión se ajustan más a una cinética de segundo orden que a una de pseudo-primer orden. El ajuste de la fotodegradación a un modelo de segundo orden puede ser justificado por la contribución que hacen a la cinética los compuestos orgánicos intermedios formados durante la degradación del BPA (como se muestra en figuras posteriores). Aun así, sería recomendable ampliar el estudio cinético mediante el ajuste a un modelo de tipo Langmuir- Hinshenlwood como proponen varios autores (Daskalaki et al., 2011; Wang et al. 2009) pero no ha podido llevarse a cabo por falta de datos experimentales, pues es necesario la variación de la concentración inicial de BPA como variable de la ecuación.

Para estudiar la posible eliminación de un contaminante orgánico en agua no es suficiente con seguir la concentración del mismo, sino que también es importante conocer el grado de mineralización. Esto se debe a que el BPA puede desaparecer pero no mineralizarse completamente, quedando moléculas orgánicas menores. El estudio del grado de mineralización se consigue mediante el seguimiento de un parámetro global como es el carbono orgánico total (COT).

En la Figura 3.8 se muestra la evolución del COT durante el tiempo de iluminación. Al igual que en la degradación del BPA, los datos se reflejan en valores adimensionales, con los que poder apreciar a simple vista el porcentaje de disminución. En el Anexo 6.II se reflejan los valores de las distintas variables medidas para cada tiempo de toma de muestra.

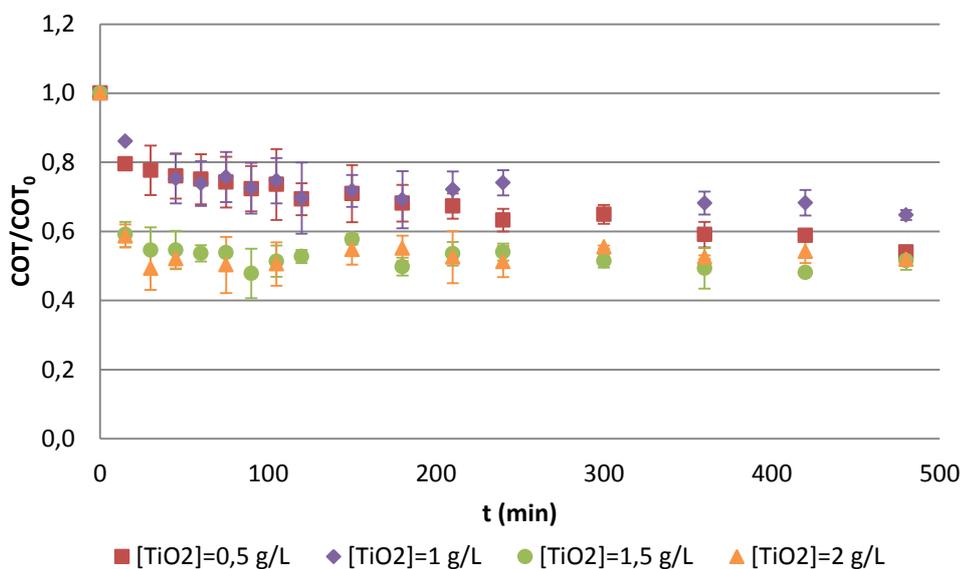


Figura 3.8. Eliminación del COT para varias [TiO₂].

Se puede observar que, al igual que en la degradación de BPA, en el COT existe un descenso pronunciado en los primeros minutos de reacción. Sin embargo, a partir de ahí, permanece prácticamente estable (a excepción de la curva [TiO₂]= 0,5 g/L que muestra un descenso paulatino hasta el final). Esto indica que la mineralización no sigue la misma tendencia que la degradación y, por tanto, la eliminación del COT es menor, estando comprendida entre el 35 y el 52%, siendo mayor para concentraciones de catalizador de 0,5, 1,5 y 2 g/L que para 1 g/L.

Al igual que con la degradación del BPA, se realizó un estudio de la cinética de mineralización del carbono orgánico total y de sus correspondientes parámetros cinéticos empleando el mismo procedimiento, es decir, ajustando los datos experimentales del COT a una cinética de pseudo-primer orden y a una de segundo orden.

En la Tabla 3.3 se detallan los parámetros cinéticos obtenidos en el ajuste a ecuaciones de pseudo-primer y segundo orden, junto al coeficiente de determinación y la desviación (calculada según la Ecuación 3.5).

Tabla 3.3. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primer y segundo orden para la mineralización del COT.

[TiO ₂] ₀ (g/L)	Pseudo-primer orden			Segundo orden		
	k _{app} (min)	R ²	σ	k ₂ (L(mg.min))	R ²	σ
0,5	9,80·10 ⁻³	0,785	0,590	1,50·10 ⁻⁴	0,794	0,413
1	6,69·10 ⁻³	0,933	0,557	9,10·10 ⁻⁵	0,955	0,398
1,5	2,54·10 ⁻²	0,806	0,823	4,56·10 ⁻⁴	0,837	0,644
2	2,63·10 ⁻²	0,903	0,848	4,04·10 ⁻⁴	0,946	0,685

Como se puede apreciar en la tabla anterior, las desviaciones para ambos modelos son altas, estando entre 0,527 y 0,848 para la cinética de pseudo-primer orden y entre 0,413 y 0,685 para la de orden 2. Esto indica que los ajustes realizados no son buenos para ninguno de los modelos estudiados. Las altas desviaciones obtenidas se deben a que la mineralización del COT es muy rápida al principio (hasta los 30 minutos aproximadamente) para luego estabilizarse casi por completo en el resto del tiempo de experimentación.

La diferencia cuantitativa existente entre la eliminación de BPA y la posterior mineralización se debe a la aparición de ciertos compuestos orgánicos, como el ácido acético o el fórmico, cuya evolución se muestra en las Figuras 3.9, 3.10 y 3.11.

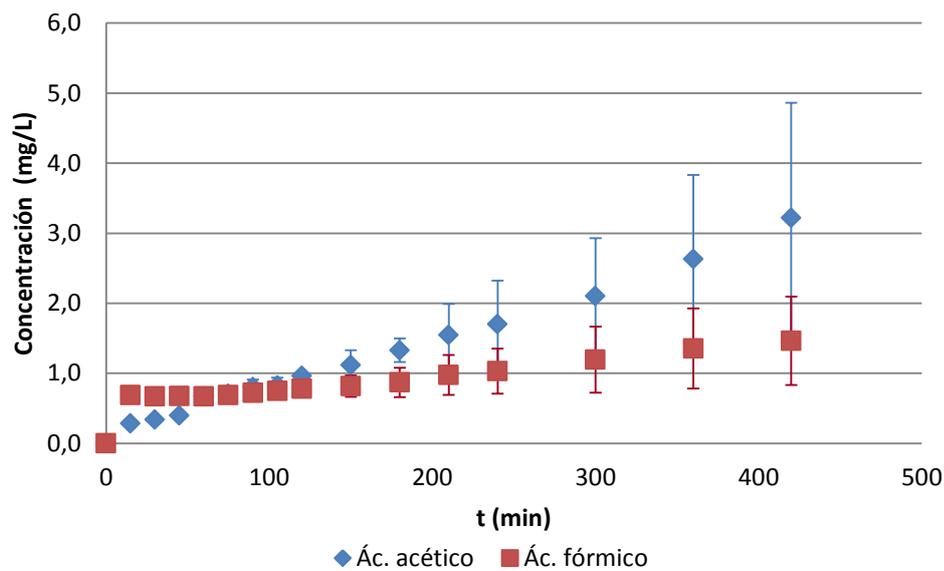


Figura 3.9. Formación de ácidos orgánicos intermedios para [TiO₂]= 0,5 g/L.

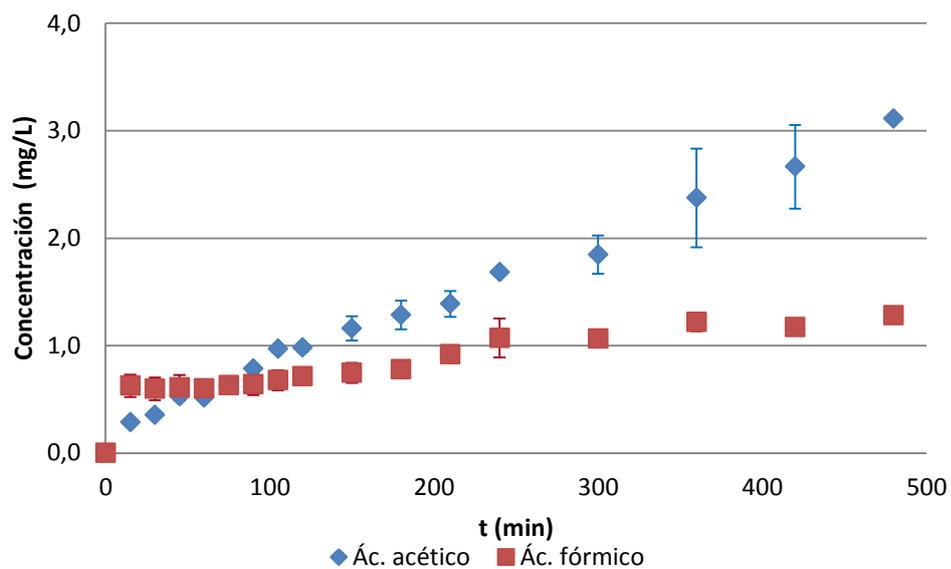


Figura 3.10. Formación de ácidos orgánicos intermedios para [TiO₂] = 1,5 g/L.

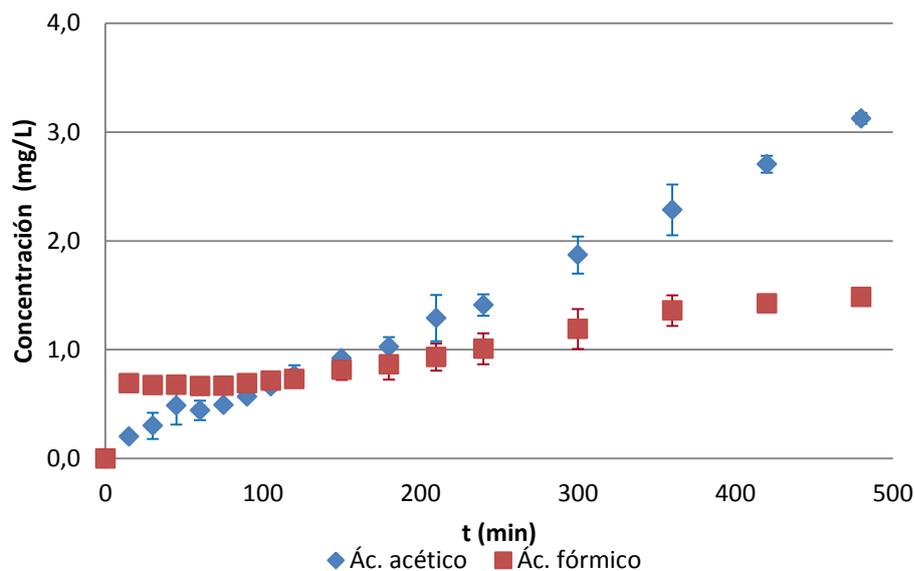


Figura 3.11. Formación de ácidos orgánicos intermedios para $[TiO_2] = 2 \text{ g/L}$.

Se muestra una tendencia clara de progresión ascendente de ambos ácidos en las tres figuras. La aparición de estos ácidos orgánicos justifica la acidificación del medio antes nombrada, así como parte de la diferencia entre la eliminación del BPA y la mineralización correspondiente. No obstante, las concentraciones de ácido acético y fórmico registradas para los experimentos son insignificantes, lo cual lleva a la conclusión de que existen otros compuestos intermedios no identificados.

Las Figuras 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15 muestran la evolución del COT durante el tratamiento y la de la suma de la cantidad de carbono teórico correspondiente a las concentraciones de BPA, ácido acético y ácido fórmico.

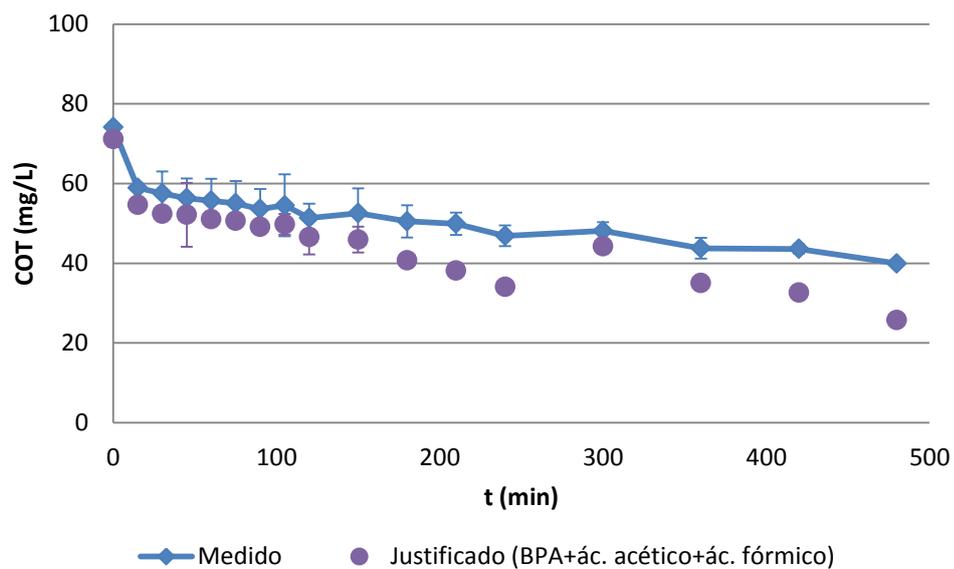


Figura 3.12. Evolución del COT medido y justificado con el tiempo para $[TiO_2]= 0,5$ g/L.

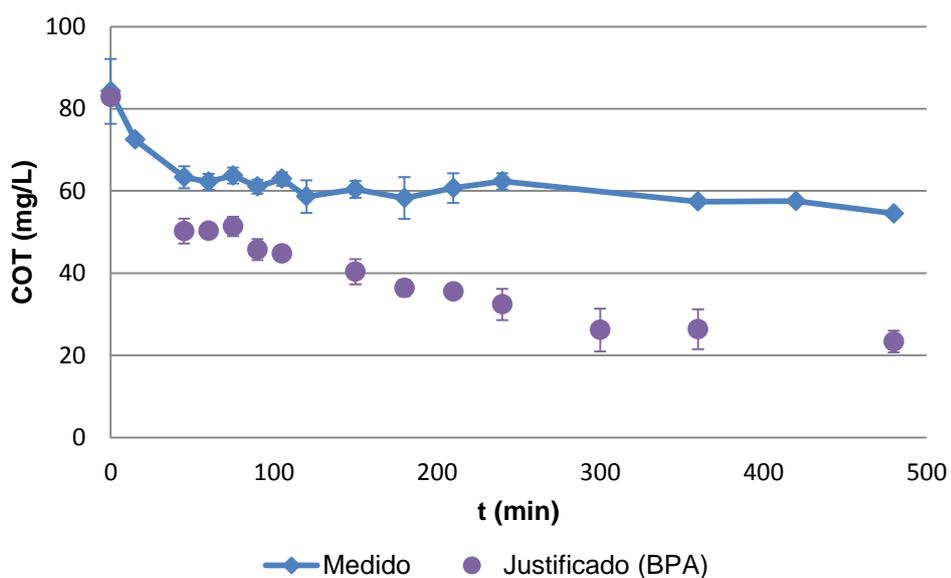


Figura 3.13. Evolución del COT medido y justificado con el tiempo para $[TiO_2]= 1$ g/L.

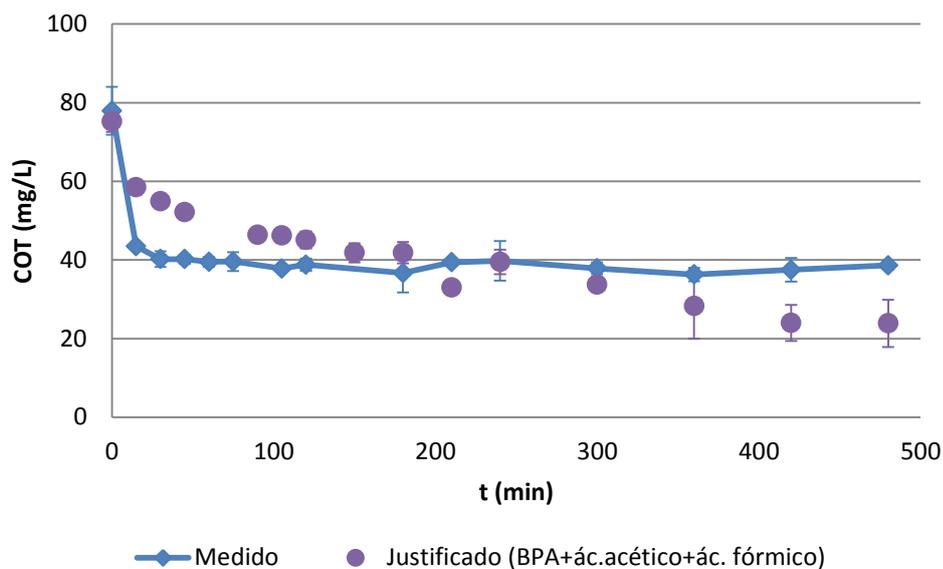


Figura 3.14. Evolución del COT medido y justificado con el tiempo para [TiO₂]= 1,5 g/L.

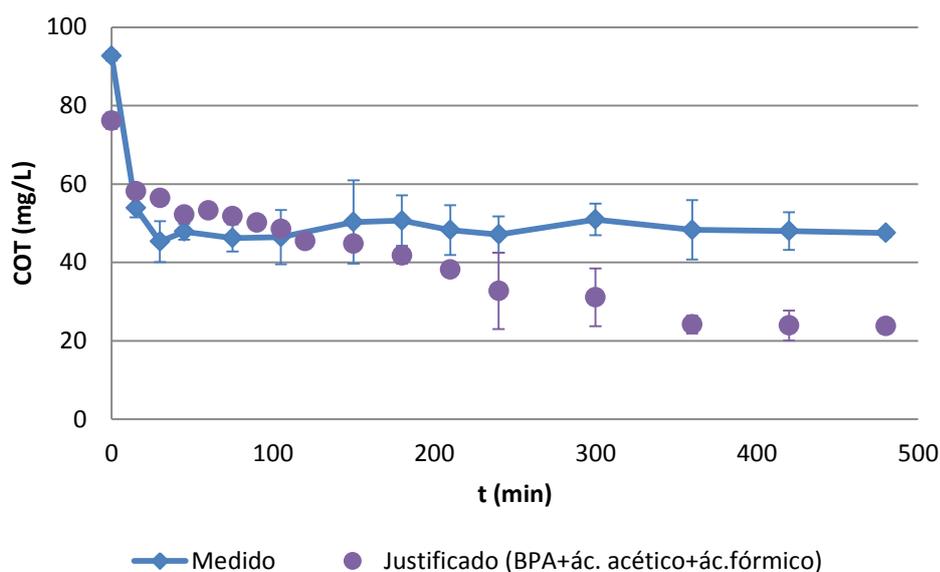


Figura 3.15. Evolución del COT medido y justificado con el tiempo para [TiO₂]= 2 g/L.

Como se puede apreciar, el COT justificado no corresponde con el total medido. La suma del BPA, el ácido acético y el ácido fórmico no justifica el total de COT. Esto es debido a, como se ha observado antes, la existencia de compuestos intermedios no identificados. Para concentraciones de [TiO₂]= 1 g/L, se consigue

justificar en torno al 40 % del COT; para 2 g/L, el 50 % aproximadamente, y para 0,5 y 1,5 g/L, algo más del 60 %,

A la vista de las figuras mostradas, se hace necesario explicar ciertos detalles. En la evolución del COT para una concentración de 1 g/L de catalizador sólo se expresa el BPA. Esto es debido a que en la realización de ese experimento no se llevó a cabo la medición de compuestos orgánicos en el equipo de cromatografía iónica (de haberse realizado la medida, el resultado no habría variado significativamente pues la formación de ácido acético y fórmico es ínfima como se ha mostrado anteriormente). En las figuras que muestran la evolución del COT para concentraciones de TiO_2 de 1,5 y 2 g/L se refleja que en los primeros minutos de la experimentación, el COT justificado es superior al COT medido. Esta situación es imposible que se dé. No puede justificarse más de lo que hay. Simplemente es una pequeña desviación debida al error experimental asociado a la medida de esta variable.

Una vez mostrados los resultados obtenidos, para poder obtener las conclusiones pertinentes se realiza una comparación entre los cuatro casos de estudio. Por ello, en la Tabla 3.4 se ofrece una recopilación con los datos más importantes a tener en cuenta.

Tabla 3.4. Comparación de los cuatro experimentos realizados con el catalizador en suspensión.

[BPA]₀ (mg/L)	[TiO₂]₀ (g/L)	Elim. BPA (%)	Elim. COT (%)	COT just. (%)
100	0,5	63,8	46,0	64,4
	1	71,8	35,3	42,8
	1,5	70,3	52,2	61,9
	2	71	49,4	50,0

La eliminación de BPA alcanzada con las tres concentraciones mayores de catalizador es muy similar (aproximadamente del 70 %) y la obtenida con 0,5 g/L es algo menor (cerca del 64%). Sin embargo, la mineralización obtenida es ligeramente superior para 1,5 y 2 g/L de catalizador, siendo aproximadamente del 50 %.

En cuanto al carbono justificado existe una gran diferencia entre los casos, siendo mayor cuando se emplean 0,5 g/L (64,4 %) y 1,5 g/L (61,9 %).

Teniendo en cuenta lo anterior se concluye que la concentración óptima de TiO_2 de las empleadas es 1,5 g/L, ya que presenta una gran degradación y la mayor mineralización de los casos estudiados. Además, se observa una justificación del COT de las más altas.

3.2. FOTOCATÁLISIS CON TiO_2 SOPORTADO

Se decide comparar el experimento de fotocatalisis con el catalizador soportado con el que se empleó una concentración de $\text{TiO}_2=1,5$ g/L en suspensión, ya que se concluyó previamente que era la carga óptima. Por tanto, se realizó un nuevo experimento (por duplicado) en el que se empleó 1,5 g/L de catalizador soportado en una matriz porosa (como se detalla en el apartado 2.3). Es importante comentar que todo el catalizador no fue adsorbido por la matriz porosa, lo cual significa que, realmente, parte del TiO_2 estará soportado y otra parte en suspensión. Consecuentemente, se pusieron dos técnicas analíticas a punto para la medición de los posibles lixiviados y así determinar cuánto está soportado y cuánto en suspensión.

Al igual que en los casos de estudio antes mencionados, se mantuvo un control exhaustivo de la temperatura (a 20 °C) con la que evitar el calentamiento que la lámpara pudiera provocar en el medio de reacción.

En la Figura 3.16, aparece reflejada la evolución del pH con el tiempo.

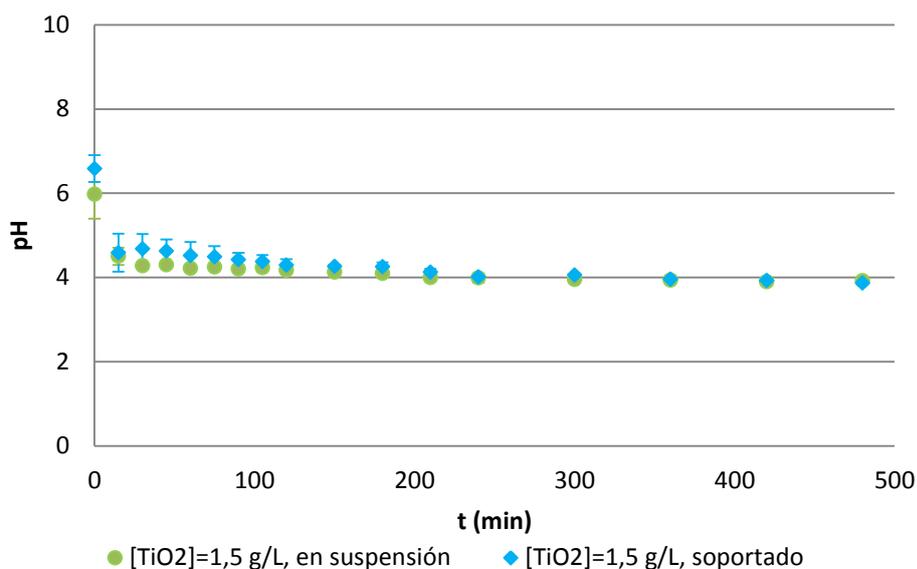


Figura 3.16. Evolución del pH con el tiempo.

Como se puede apreciar, la tendencia seguida por ambas curvas es similar, disminuyendo en los primeros minutos de reacción y estabilizándose en torno a 4 después de 8 horas. El medio se acidifica debido a la aparición de ácidos orgánicos en la degradación del BPA, como se detalla en figuras posteriores.

La degradación de BPA se muestra en la Figura 3.17, tanto para cuando el catalizador está en suspensión como para cuándo está soportado.

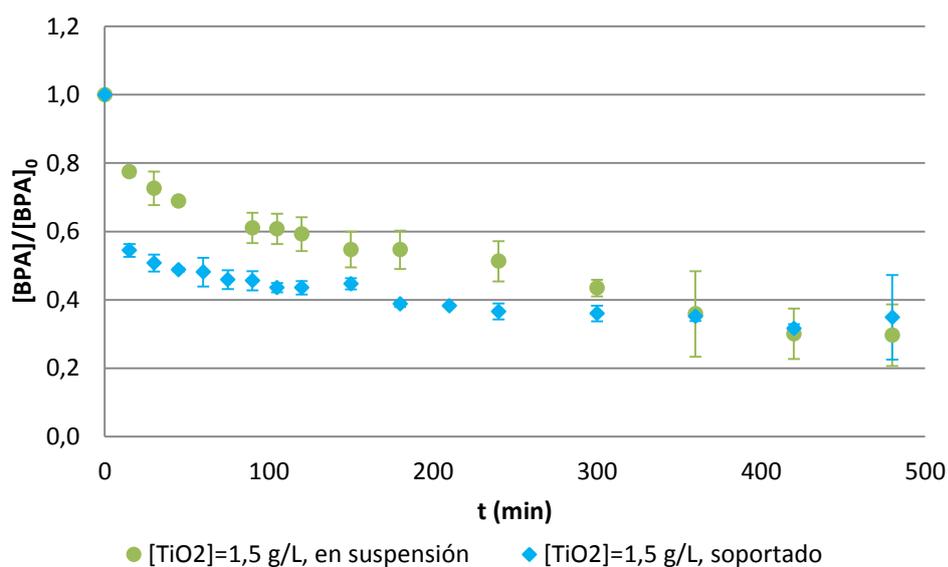


Figura 3.17. Eliminación del BPA para $[\text{TiO}_2]= 1,5 \text{ g/L}$ en suspensión y soportado.

La concentración de BPA disminuye en ambos casos siguiendo la misma tendencia. Sin embargo, aquella con el catalizador soportado sufre una degradación mayor en los primeros minutos de la experimentación para a continuación descender muy lentamente. En ambas situaciones la degradación final del BPA es muy similar, estando en torno al 70 %. Consecuentemente se puede concluir que la forma en que esté el catalizador (en suspensión o soportado) no afecta en la degradación final obtenida.

Al igual que en los experimentos anteriores, se trató de realizar un ajuste de los datos experimentales de la degradación del BPA y la mineralización del COT a modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden, no encontrándose que dichos modelos puedan predecir el comportamiento del sistema.

La evolución del COT se muestra en la Figura 3.18, siendo prácticamente idéntico en ambos experimentos, es decir, la mineralización de los compuestos orgánicos hasta carbono inorgánico es igual en ambos experimentos, siendo algo menor en el caso en el que el catalizador se encuentra en suspensión (50% aproximadamente).

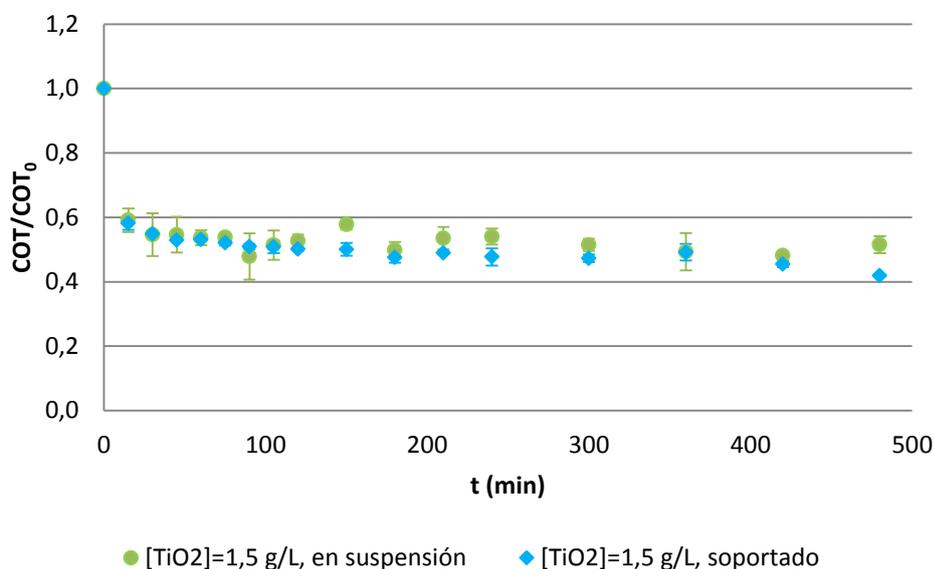


Figura 3.18. Eliminación del COT para para $[TiO_2]= 1,5 \text{ g/L}$ en suspensión y soportado.

En las Figuras 3.19 y 3.20, se muestran los resultados obtenidos en la cromatografía iónica para ambos experimentos.

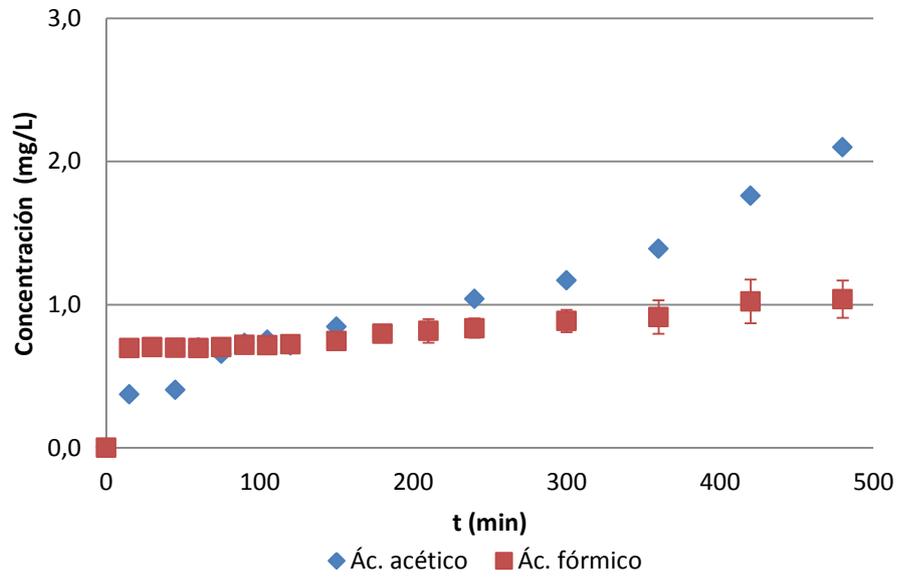


Figura 3.19. Formación de ácidos orgánicos intermedios para $[\text{TiO}_2]= 1,5 \text{ g/L}$, soportado

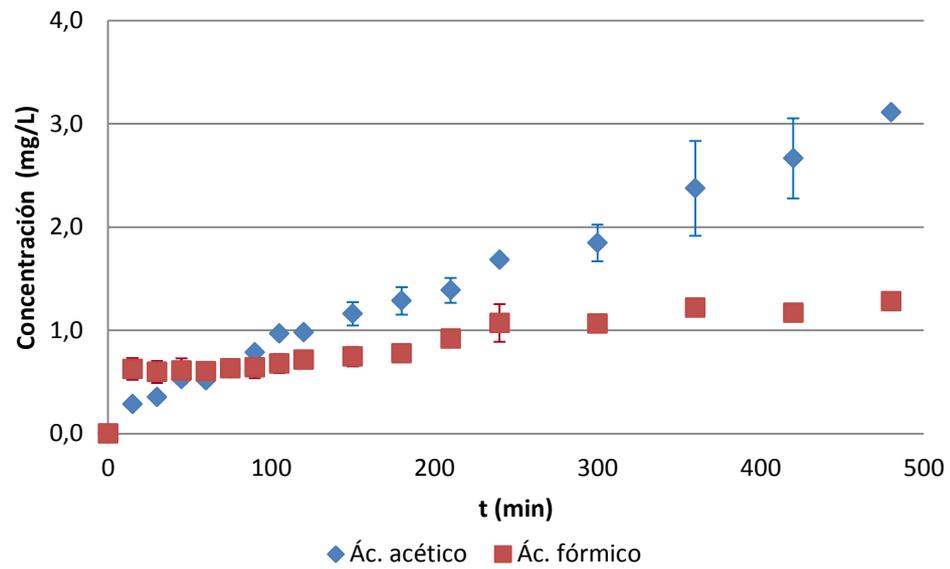


Figura 3.20. Formación de ácidos orgánicos intermedios para $[\text{TiO}_2]= 1,5 \text{ g/L}$, en suspensión.

En las figuras anteriores se aprecia la aparición de ácidos acético y fórmico, viéndose una tendencia similar para cada ácido en ambos experimentos. Sin embargo, se aprecia que la cantidad de ácidos medida es ligeramente inferior cuando el catalizador está soportado que cuando está en suspensión. En concreto, al finalizar el experimento, existe una diferencia entre ambos casos de estudio de un 32,5 % en la medición del ácido acético y un 18,9 % en la del ácido fórmico. Esto puede deberse a dos causas: la primera, que durante la degradación del BPA se generen menos cantidad de ácidos intermedios con el catalizador soportado; la segunda, que los ácidos formados hayan sido adsorbidos por la matriz porosa y por ende, retirados mediante filtración, lo que imposibilitaría su medición.

Las Figuras 3.21 y 3.22 hacen mención al COT medido y el COT justificado con la suma del COT del BPA y del de los ácidos orgánicos identificados.

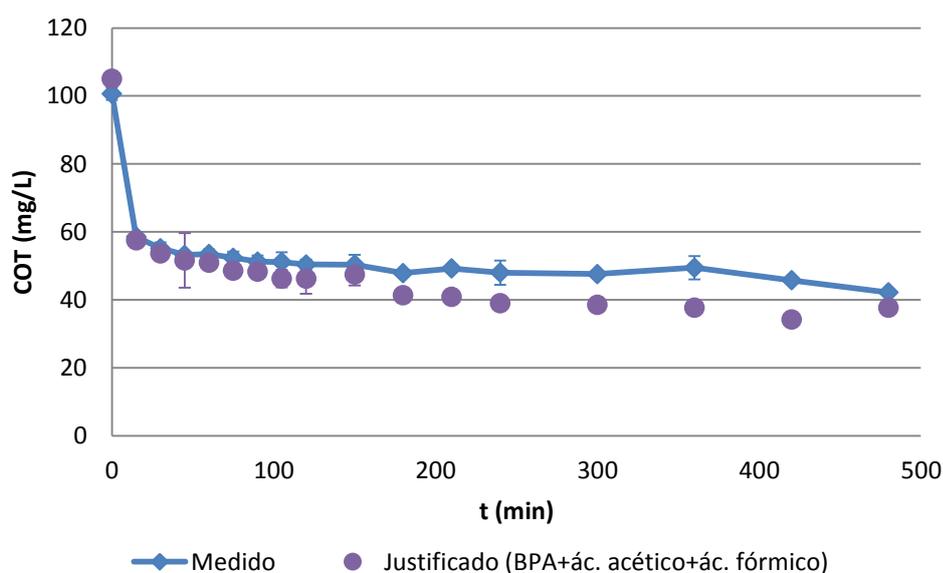


Figura 3.21. Evolución del COT medido y justificado con el tiempo para $[\text{TiO}_2] = 1,5 \text{ g/L}$, soportado

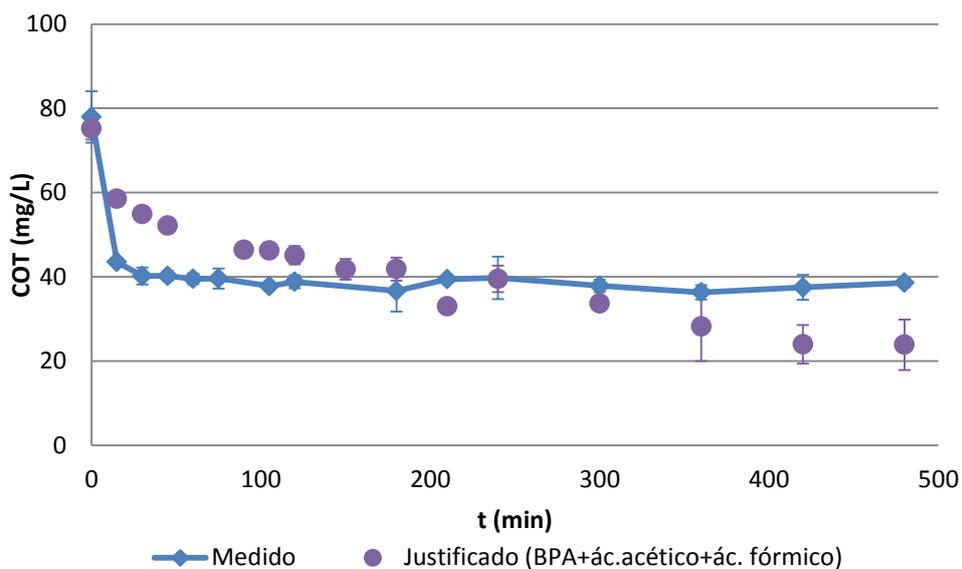


Figura 3.22. Evolución del COT medido y justificado con el tiempo para $[\text{TiO}_2]= 1,5 \text{ g/L}$, en suspensión

Como ya se ha dicho anteriormente, la evolución seguida por el COT para ambas curvas es prácticamente idéntica. Sin embargo, en el experimento con TiO_2 en suspensión se consigue justificar un 62 % del carbono orgánico de la disolución, y para el caso en el que el catalizador está soportado, se alcanza una justificación del 89%.

A modo de resumen, la Tabla 3.5 recoge los resultados más importantes.

Tabla 3.5. Comparación de los experimentos realizados con catalizador en suspensión y soportado.

$[\text{BPA}]_0$ ppm	$[\text{TiO}_2]_0=1,5$ (g/L)	Elim. BPA (%)	Elim. COT (%)	COT just. (%)
100	Suspensión	70,3	52,2	61,9
	Soportado	65,1	58,3	89,4

Atendiendo a los resultados anteriores, y dando más importancia al valor de la eliminación del BPA, pues es un contaminante que puede ocasionar consecuencias de distinto índole para el ser humano y el medio ambiente (como se detalla en el capítulo 1), resulta más eficaz el tratamiento con el catalizador en suspensión. Posiblemente se deba a que existe una mayor superficie de catalizador expuesta en la disolución.

Sin embargo, teniendo en cuenta el cómputo general de los valores obtenidos en las distintas variables medidas, resultaría indiferente el uso de TiO_2 en suspensión o soportado, ya que mientras con uno se consigue una mayor degradación del BPA (diferencia de 5% entre ambos), con el otro se consigue mineralizarlo más (diferencia de 6%). En cuanto al COT justificado existe una diferencia de más del 20% entre ambos experimentos, siendo el estudio con catalizador soportado en el que más COT consigue justificarse.

Es importante mencionar que para realizar la fotocatalisis con el catalizador soportado, es necesario invertir tiempo en inmovilizar el catalizador sobre el material poroso, además de suponer un mayor coste (materiales, herramientas, etc.) y queda por determinar la forma óptima de llevar a cabo la separación del sólido.

En consecuencia, se concluye que es mejor emplear el TiO_2 en suspensión, ante la necesidad de estudios adicionales para el caso del TiO_2 soportado sobre materiales cerámicos magnéticos.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos a lo largo del presente Trabajo Fin de Carrera se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- Isoterma de adsorción

Se obtiene la isoterma de adsorción del BPA en TiO₂, mediante el ajuste de los resultados a una ecuación de tipo Langmuir (Ecuación 4.1).

$$\text{Ecuación 4.1. } q = \frac{q_m b C}{1 + b C} = \frac{60,6 \times 0,337 \times C}{1 + 0,337 \times C}$$

donde q es la cantidad de BPA adsorbida por el TiO₂ (mg de BPA/g TiO₂), C es la concentración de BPA en el equilibrio (mg BPA/L), q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg/g) y b es la constante de equilibrio (l/mg).

- Fotocatálisis con TiO₂ en suspensión

Se llevan a cabo varios experimentos de fotocatálisis heterogénea con distintas cargas de TiO₂ en suspensión (0,5, 1, 1,5 y 2 g/L) para la eliminación del BPA.

Se alcanza una eliminación del BPA en torno al 70% con las tres concentraciones mayores de catalizador mientras que con 0,5 g/L de TiO₂ algo menos (64%). La mineralización obtenida varía entre el 35% y el 52% entre los casos de estudio. En cuanto al carbono justificado existe una gran diferencia entre los casos, siendo mayor cuando se emplean 0,5 g/L (64,4 %) y 1,5 g/L (61,9 %).

Se concluye que la concentración óptima de TiO₂ de las empleadas es 1,5 g/L, ya que presenta una gran degradación y la mayor mineralización de los casos estudiados. Además, posee una justificación del COT de las más altas.

Se estudia la cinética de la degradación del BPA y de la mineralización del COT mediante el ajuste a modelos de pseudo-primer y segundo orden. La eliminación del BPA se ajusta a una cinética de orden 2 con desviaciones bajas entre el 9,41% y el 12,70 %. La mineralización, en cambio, no se ajusta adecuadamente a ningún modelo propuesto.

- Fotocatálisis con TiO₂ soportado

Se realiza un experimento de fotocatálisis en el que se emplea 1,5 g/L de catalizador soportado en una matriz porosa. Todo el catalizador no se adsorbe en la matriz porosa, por lo que parte del TiO₂ está soportado y otra parte en suspensión.

Al comparar este experimento con el que se concluyó previamente como óptimo, se observa que se elimina mayor porcentaje del BPA con el catalizador suspendido (70,3 %) que con el soportado (65,1%). No obstante, la eliminación del COT es mayor (un 6% más) para el soportado, así como el COT justificado (un 20% más).

Cuando se emplea el catalizador soportado, ni la degradación del BPA ni la mineralización del COT se ajustan correctamente a los modelos cinéticos propuestos, a diferencia del caso con la misma carga de catalizador en suspensión, en el cual sí se consigue el ajuste a una cinética de segundo orden para la eliminación del BPA.

Para realizar la fotocatálisis con el catalizador soportado es necesario invertir tiempo en inmovilizar el catalizador sobre el material poroso y supone además, un incremento en el coste, ya que se necesitan más materiales, equipos, etc.

En consecuencia, se concluye que es mejor emplear el TiO₂ en suspensión.

- Medida de lixiviado del sólido TiO₂

Se lleva a cabo la puesta a punto de dos técnicas analíticas con las que cuantificar el lixiviado de TiO₂ en el medio de reacción.

Los dos métodos propuestos, espectrofotometría y medida en peso seco, muestran buenos resultados, siendo más adecuado el primero para concentraciones menores de 0,5 g/L y el segundo para concentraciones entre 1 y 10 g/L. No obstante, ninguno fue utilizado tras los experimentos de fotocatálisis debido a la imposibilidad de separación de las partículas magnéticas del catalizador, cuya posible causa es el efecto apantallamiento ante el imán de neodimio que el TiO₂ produce, así como la gran homogeneidad de la mezcla (tanto en seco como en disolución).

5. BIBLIOGRAFÍA

AESAN. Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición. 2013. *Bisfenol A* [sitio web]. [Consulta: 20 agosto 2013]. Disponible en: <http://www.aesan.msc.es/>.

Blesa, M. A., Sánchez, B. 2004. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. CIEMAT, Madrid.

Bruce, I. J., Taylor, J., Todd, M., Davies, M. J., Borioni, E., Sangregorio, C., Sen, T. 2004. Synthesis, Characterization and application of silica-magnetite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 284: 145-160.

Chen, J., Huang, X., Lee, D. 2008. Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 43(4): 451-456.

Chiang, K., Lim, T. M., Tsen, L., Lee, C. C. 2004. Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinumized TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, 261(2): 225-237.

Clara, M., Strenn, B., Saracevic, E., Kreuzinger, N. 2004. Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge. *Chemosphere*, 56: 843-851.

Daskalaki, V. M., Frontistis, Z., Mantzavinos, D., Katsaounis, A. 2011. Solar light-induced degradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on Ti. *Catalysis Today*, 161: 110-114.

Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. 2001. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*. CYTED VIII-G.

Domínguez, S. 2012. *Estudio de la degradación fotocatalítica de dodecilsulfonato (DBS) en reactores con lámpara de mercurio y con LEDs*. Trabajo Fin de Carrera, Universidad de Cantabria.

EFSA. Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria. 2006. Bisphenol A for use in food contact materials. *The EFSA Journal*, 428: 1-75

Garcés, L. F., Mejía, E. A., Santamaría, J. J. 2012. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1): 83-92

Garralón, G. 2009. Reutilización de aguas residuales urbanas. *Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia, Monografía XXII. Contaminación y Salud*.

Garriga, C. 2007. *Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Gómez, L. F., Sarria, V. M. 2009. Fotodegradación heterogénea de bisfenol A en agua con dióxido de titanio. *Química Nova*, 32(5): 1164-1169.

INSHT. Instituto Nacional de Higiene en el trabajo. 2011. *Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional de bisfenol A*. [sitio web]. [Consulta: 28 julio 2013]. Disponible en: <http://www.insht.es/>.

Khataee, A., Mansoori, G. A. 2011. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*. World Scientific Publishing Co. Singapore.

Lee, J., Kwon, T. O., Thiruvengkatachari, R., Moon, I.S. 2006. Adsorption and photocatalytic degradation of bisphenol A using TiO₂ and its separation by submerged hollowfiber ultrafiltration membrane. *Journal of Environmental Sciences*, 18(1): 193-200.

Romano, D., 2012. Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (ISTAS). *Disruptores endocrinos*. [sitio web]. [Consulta: 20 agosto 2013]. Disponible en: <http://www.ccoo.es/>.

Santos-Juanes, L. 2008. *Compuestos orgánicos como fotocatalizadores solares para la eliminación de contaminantes en medios acuosos: aplicaciones y estudios fotofísicos*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Valencia.

Serpone, N., 1995. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. *Solar energy materials and solar cells*, 38(1): 38-369.

American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environment Federation. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th edn. Washington DC, United States of America.

Suty, H., De Traversay, C., Coste, M. 2003. *Applications of advanced oxidation processes: present & future*. Tercera conferencia sobre tecnologías de oxidación para el tratamiento de aguas y residuos, Goslar, Alemania.

Natarajan, T., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H., Tayade, R. 2011. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. *Chemical Engineering Journal*, 169: 126-134.

Ohko, Y., Ando, I., Niva, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., Kubota, Y., Fujishima, A. 2001. Degradation of Bisphenol A in Water by TiO₂ Photocatalyst. *Environmental, Science and Technology*, 35: 2365-2368.

Shiklomanov I.A., Rodda J. 2003. World water resources at the beginning of the 21st century. UNESCO, Cambridge.

Tae Won, K., Lee, M. J., Shim, W. G., Lee, J. W., Kim, T. Y., Lee, D. H., Moon, H. 2008. Adsorption and photocatalytic decomposition of organic molecules on carbon-coated TiO₂. *Journal of Materials Science*, 43: 6486-6494.

Tsai, W. T., Lee, M. K., Su, T. Y., Chang, Y. M. 2009. Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 269-275.

Wang, R., Ren, D., Xia, S., Zhang, Y., Zhao, J. 2009. Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO₂ and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR). *Journal of Hazardous Materials*, 169: 926-932.

Watanabe, N., Horikoshi, S., Kawabe, H., Sugie, Y., Zhao, J., Hidaka, H. 2003. Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO₂/H₂O interfaces. *Chemosphere*, 52: 851-859.

WWAP. World Water Assessment Programme. 2012. *Informe sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo*.

Zhang, Y., Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J. P. 2006. Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. *Water Research*, 40 (20): 3793-3799.

6. ANEXOS

6.1. ANEXO I

Durante el estudio realizado se han empleado diversas técnicas analíticas para realizar las medidas de las distintas variables.

Las Tablas 3.1 y 6.2 muestran las concentraciones del BPA empleadas en el calibrado del carbono total (CT) y carbono inorgánico (CI) junto a las áreas correspondientes.

Tabla 6.1. Resultados obtenidos en el calibrado del CT.

[BPA] (mg/L)	Área
5	30,6
10	59,6
25	147
50	297
100	611

Tabla 6.2. Resultados obtenidos en el calibrado del CI.

[BPA] (mg/L)	Área
5	5,60
10	14,0
25	27,6
50	70,0
100	142

Se pusieron a punto dos técnicas analíticas para la cuantificación de lixiviados de TiO₂: la espectrofotometría y la medida en peso seco.

En las Tablas 6.3 y 6.4 se muestran los valores obtenidos en el espectrofotómetro para disoluciones con distintas cargas de catalizador, con o sin BPA y a distintos pH.

- Experimento de absorbancia 1

[BPA]₀=0 mg/L, [TiO₂]= (0-1,5) g/L, T=ambiente.

Tabla 6.3. Resultados del Experimento de absorbancia 1.

[TiO ₂] (g/L)	Absorbancia (pH=disolución)	Absorbancia (pH≈4)
0	0	0
0,01	0,057	0,043
0,02	0,124	0,081
0,03	0,171	0,120
0,04	0,186	0,166
0,05	0,231	0,202
0,1	0,414	0,363
0,15	0,579	-
0,2	0,723	0,785
0,25	0,955	-
0,3	1,08	-
0,35	1,25	-
0,4	1,36	1,36
0,45	1,49	-
0,5	1,63	1,59
0,6	1,85	1,88
0,7	2,049	2,09
0,8	2,23	-
0,9	2,33	2,26
1	2,44	2,48
1,1	2,52	-
1,2	2,54	2,59
1,3	2,63	-
1,4	2,63	-
1,5	2,70	2,78

- Experimento de absorbancia 2

[BPA]₀=100 mg/L, [TiO₂]= (0-0,5) g/L, T=ambiente.

Tabla 6.4. Resultados del experimento de absorbancia 2.

[TiO₂] (g/L)	Absorbancia
0	0
0,1	0,514
0,2	0,766
0,3	1,15
0,4	1,43
0,5	1,64

A continuación, en las Tabla ,Tabla 6.6Tabla 6.7 aparecen reflejados los resultados obtenidos en la puesta a punto de la técnica de medida en peso seco.

- Experimento de pesada en seco 1

[BPA]₀=100 mg/L, [TiO₂]=0,5 g/L, T=ambiente.

Tabla 6.5. Resultados obtenidos en el experimento de pesada en seco 1.

Muestra	Filtro antes (mg)	Filtro después (mg)	[TiO₂] (mg)
1	135	142	6,80
2	133	140	6,90
3	131	138	7,00

- Experimento de pesada en seco 2

$[BPA]_0=100$ mg/L, $[TiO_2]=1$ g/L, T=ambiente.

Tabla 6.6. Resultados obtenidos en el experimento de pesada en seco 2.

Muestra	Filtro antes (mg)	Filtro después (mg)	$[TiO_2]$ (mg)
1	134	149	15,3
2	135	150	15,3
3	133	148	15,4

- Experimento de pesada en seco 3

$[BPA]_0=100$ mg/L, $[TiO_2]=10$ g/L, T=ambiente.

Tabla 6.7. Resultados obtenidos en el experimento de pesada en seco 3.

Muestra	Filtro antes (mg)	Filtro después (mg)	$[TiO_2]$ (mg)
1	134	285	152
2	132	284	152
3	134	286	152

6.2. ANEXO II

De la Tabla 6.8 a la Tabla 6.11 se muestran los resultados obtenidos para este trabajo en los experimentos de fotocátalisis realizados con en el sistema experimental con TiO_2 en suspensión. De igual modo, en la Tabla 6.12 se recogen los resultados obtenidos durante el experimento de fotocátalisis con el catalizador soportado.

En cada una de dichas tablas se recoge el número de muestra, el tiempo de iluminación al que se coge la muestra y los valores medios y desviaciones de las variables medidas: pH de la disolución, concentración de BPA, medida de COT y cantidades de ácido acético y fórmico formadas.

- Experimento de fotocatalisis 1: $[BPA]_0=100$ mg/L, $[TiO_2]=0,5$ g/L (en suspensión), $T=20$ °C.

Tabla 6.8. Resultados obtenidos en el experimento de fotocatalisis 1.

Muestra	$t_{iluminación}$ (min)	pH	σ_{pH}	[BPA] (mg/L)	σ_{BPA} (mg/L)	COT (mg/L)	σ_{COT} (mg/L)	[Ác.acético] (mg/L)	$\sigma_{Ác.acético}$ (mg/L)	[Ác.fórmico] (mg/L)	$\sigma_{Ác.fórmico}$ (mg/L)
1	0	6,88	0,226	90,0	2,44	74,1	0,200	0	0	0	0
2	15	4,93	0,0636	68,9	2,13	58,9	0,302	0,283	0,0460	0,689	0,00424
3	30	4,72	0,0778	66,0	0,990	57,5	5,46	0,338	0,0113	0,670	0,000707
4	45	4,69	0,134	65,6	10,2	56,3	4,95	0,397	0,0163	0,677	0,0304
5	60	4,57	0,198	64,1	0,566	55,7	5,52	0,671	0,0856	0,674	0,0325
6	75	4,58	0,127	63,6	0,0919	55,0	5,58	0,709	0,0403	0,691	0,0396
7	90	4,51	0,0778	61,6	2,212	53,6	5,00	0,803	0,106	0,722	0,0792
8	105	4,50	0,106	62,4	3,41	54,5	7,77	0,828	0,112	0,751	0,117
9	120	4,46	0,127	58,3	5,62	51,4	3,57	0,965	0,0495	0,779	0,123
10	150	4,40	0,127	57,3	4,29	52,6	6,27	1,12	0,214	0,818	0,152
11	180	4,29	0,141	50,7	0,349	50,5	4,06	1,33	0,170	0,871	0,211
12	210	4,21	0,120	47,2	1,69	49,9	2,82	1,55	0,444	0,978	0,286
13	240	4,18	0,0990	41,9	0,106	46,9	2,59	1,70	0,622	1,03	0,322
14	300	4,16	0,148	54,6	0,857	48,1	2,16	2,11	0,827	1,20	0,472
15	360	4,08	0,120	42,6	0,532	43,8	2,62	2,63	1,20	1,36	0,571
16	420	4,05	0,0849	39,2	0,882	43,6	1,17	3,22	1,64	1,47	0,629
17	480	3,95	0,212	32,6	0,704	-	-	-	-	-	-

- Experimento de fotocatalisis 2: $[BPA]_0=100$ mg/L, $[TiO_2]=1$ g/L (en suspensión), $T=20$ °C.

Tabla 6.9. Resultados obtenidos en el experimento de fotocatalisis 2.

Muestra	t_{iluminación} (min)	pH	σ_{pH}	[BPA] (mg/L)	σ_{BPA} (mg/L)	COT (mg/L)	σ_{COT} (mg/L)
1	0	7,02	0,905	105	1,29	90,0	8,28
2	15	4,86	0,191	49,6	25,6	72,5	7,88
3	30	4,56	0,0424	50,7	27,2	53,0	17,1
4	45	4,61	0,0707	63,6	3,83	63,4	0,919
5	60	4,51	0,0990	63,7	1,79	62,2	2,69
6	75	4,45	0,0212	65,1	3,00	63,8	1,91
7	90	4,45	0,0212	57,9	3,26	61,1	1,91
8	105	4,39	0,0212	56,7	0,28	62,9	1,70
9	120	4,45	0,113	49,0	2,65	58,7	1,63
10	150	4,33	0,0495	51,1	3,89	60,4	3,96
11	180	4,27	0,0212	46,1	2,47	58,3	2,05
12	210	4,27	0,0636	45,0	0,71	60,7	5,09
13	240	4,27	0,156	41,0	4,81	62,4	3,61
14	300	4,19	0,0990	33,2	6,58	51,0	6,58
15	360	4,20	0,120	33,4	6,15	57,4	1,98
16	420	4,09	0,0707	39,1	2,65	52,0	7,78
17	480	4,07	0,0212	29,6	3,32	46,5	11,4

- Experimento de fotocatalisis 3: $[BPA]_0=100$ mg/L, $[TiO_2]=1,5$ g/L (en suspensión), $T=20$ °C.

Tabla 6.10. Resultados obtenidos en el experimento de fotocatalisis 3.

Muestra	$t_{iluminación}$ (min)	pH	σ_{pH}	[BPA] (mg/L)	σ_{BPA} (mg/L)	COT (mg/L)	σ_{COT} (mg/L)	[Ác.acético] (mg/L)	$\sigma_{Ác.acético}$ (mg/L)	[Ác.fórmico] (mg/L)	$\sigma_{Ác.fórmico}$ (mg/L)
1	0	5,98	0,580	95	3,34	77,9	6,11	0	0	0	0
2	15	4,51	0,205	73,8	1,46	43,5	0,566	0,285	0,0269	0,627	0,104
3	30	4,28	0,0566	69,2	2,22	40,2	1,98	0,354	0,0113	0,598	0,106
4	45	4,30	0	65,6	0	40,2	1,13	0,527	0,0170	0,609	0,120
5	60	4,22	0,0283	34,8	0	39,5	1,27	0,515	0,0212	0,602	0,0806
6	75	4,25	0,0636	-	-	39,6	2,40	0,631	0,0608	0,630	0,0792
7	90	4,21	0,0212	58,1	2,17	35,2	2,83	0,786	0,0290	0,640	0,102
8	105	4,23	0,0990	57,9	2,21	37,8	0,566	0,970	0,0318	0,679	0,0933
9	120	4,17	0,0566	56,4	2,70	38,8	1,56	0,980	0,0354	0,715	0,0587
10	150	4,13	0,0495	52,1	3,15	42,5	4,53	1,16	0,113	0,746	0,0948
11	180	4,10	0,0495	52,1	3,50	36,7	4,88	1,29	0,134	0,778	0,0834
12	210	4,00	0,0919	40,8	1,42	39,4	0,424	1,39	0,120	0,919	0,0474
13	240	3,99	0,113	48,9	3,90	39,8	5,02	1,68	0,003	1,07	0,182
14	300	3,96	0,00707	41,4	0,851	37,9	1,48	1,85	0,178	1,07	0,0212
15	360	3,94	0,0141	34,2	10,71	36,3	1,70	2,38	0,460	1,22	0,0849
16	420	3,90	0	28,7	6,01	37,5	2,97	2,67	0,389	1,17	0,0141
17	480	3,93	0,0495	28,2	7,57	38,6	0,990	3,11	0,0141	1,28	0,0707

- Experimento de fotocatalisis 4: $[BPA]_0=100$ mg/L, $[TiO_2]=2$ g/L (en suspensión), $T=20$ °C.

Tabla 6.11. Resultados obtenidos en el experimento de fotocatalisis 4.

Muestra	$t_{iluminación}$ (min)	pH	σ_{pH}	[BPA] (mg/L)	σ_{BPA} (mg/L)	COT (mg/L)	σ_{COT} (mg/L)	[Ác.acético] (mg/L)	$\sigma_{Ác.acético}$ (mg/L)	[Ác.fórmico] (mg/L)	$\sigma_{Ác.fórmico}$ (mg/L)
1	0	7,39	0,262	96	2,61	92,7	1,17	0	0	0	0
2	15	4,44	0,127	73,3	1,77	53,9	2,40	0,201	0,0141	0,693	0,0339
3	30	4,39	0,134	71,1	1,10	45,3	5,23	0,301	0,120	0,674	0,0339
4	45	4,41	0,170	65,6	2,12	47,9	2,05	0,487	0,175	0,678	0,0269
5	60	4,36	0,113	67,0	0,653	53,3	3,46	0,443	0,0905	0,666	0,0212
6	75	4,36	0,184	65,1	0,346	46,2	6,93	0,493	0,0177	0,670	0,0290
7	90	4,30	0,120	63,0	2,04	39,5	10,6	0,570	0,0354	0,693	0,0389
8	105	4,27	0,0990	60,9	0,315	46,5	6,43	0,664	0,0325	0,716	0,0438
9	120	4,25	0,0849	56,9	0,283	42,2	6,36	0,764	0,0933	0,731	0,0651
10	150	4,15	0,0636	56,0	0	50,3	4,67	0,92	0,00849	0,815	0,0912
11	180	4,12	0,0424	52,1	2,47	50,7	4,03	1,03	0,0884	0,866	0,140
12	210	4,09	0,0636	47,4	1,77	48,3	7,57	1,29	0,212	0,932	0,125
13	240	4,06	0,0283	40,4	12,2	47,1	4,81	1,41	0,0990	1,01	0,143
14	300	4,03	0,0495	38,0	9,19	51,0	1,06	1,87	0,170	1,19	0,184
15	360	3,97	0,0707	29,0	2,72	48,3	0,141	2,29	0,233	1,36	0,141
16	420	3,93	0,0495	28,4	4,81	48,0	2,55	2,71	0,0778	1,43	0,0778
17	480	3,96	0,0636	28,0	2,26	47,5	0,283	3,13	0,0495	1,49	0,0636

- Experimento de fotocatalisis 5: $[BPA]_0=100$ mg/L, $[TiO_2]=1,5$ g/L (soportado), $T=20$ °C.

Tabla 6.12. Resultados obtenidos en el experimento de fotocatalisis 5.

Muestra	$t_{iluminación}$ (min)	pH	σ_{pH}	[BPA] (mg/L)	σ_{BPA} (mg/L)	COT (mg/L)	σ_{COT} (mg/L)	[Ác.acético] (mg/L)	$\sigma_{Ác.acético}$ (mg/L)	[Ác.fórmico] (mg/L)	$\sigma_{Ác.fórmico}$ (mg/L)
1	0	6,59	0,318	133,1	4,30	101	1,81	0	-	0	0
2	15	4,59	0,453	72,5	0,165	58,6	1,04	0,374	-	0,697	0,00424
3	30	4,68	0,354	67,5	1,07	55,2	1,78	0,560	-	0,704	0,00212
4	45	4,63	0,276	64,9	1,46	53,3	0,56	0,404	-	0,699	0,0170
5	60	4,52	0,325	64,0	3,48	53,5	1,42	0,700	-	0,696	0,0127
6	75	4,49	0,255	61,1	1,66	52,4	1,82	0,657	-	0,704	0,0113
7	90	4,43	0,163	60,7	1,81	51,3	1,76	0,733	-	0,720	0,0269
8	105	4,38	0,1556	58,0	0,0988	51,1	2,86	0,754	-	0,716	0,0255
9	120	4,29	0,1414	58,0	0,746	50,4	1,41	0,714	-	0,723	0,0304
10	150	4,26	0,0424	59,5	4,04	50,4	2,91	0,847	-	0,746	0,0622
11	180	4,26	0,1061	51,6	2,84	47,9	0,858	1,10	-	0,798	0,0438
12	210	4,13	0,0778	50,9	1,23	49,3	1,10	1,24	-	0,816	0,0834
13	240	4,02	0,0495	48,7	1,52	48,0	3,55	1,04	-	0,836	0,0672
14	300	4,06	0,0000	47,9	4,56	47,6	0,352	1,17	-	0,886	0,0785
15	360	3,96	0,0849	46,8	3,36	49,5	3,451	1,39	-	0,914	0,117
16	420	3,93	0,0707	42,1	2,98	45,8	0,105	1,76	-	1,02	0,153
17	480	3,87	0,0071	46,4	17,9	42,2	0,512	2,10	-	1,04	0,130

A continuación se muestran las gráficas empleadas para la obtención de las constantes cinéticas para los diferentes modelos empleados: pseudo-primer y segundo orden.

La constante cinética característica del modelo de primer orden es la k_{app} (min^{-1}). Para calcularla se hace una representación gráfica del $\text{Ln}(C_0/C)$ frente al tiempo de iluminación (min), para una cantidad dada de TiO_2 , y se ajustan los resultados a una recta, lo cual se recoge en la Figura 6.1. A partir de la pendiente de dicha recta se obtiene la k_{app} (min^{-1}), correspondiéndose directamente su valor con el de esta constante.

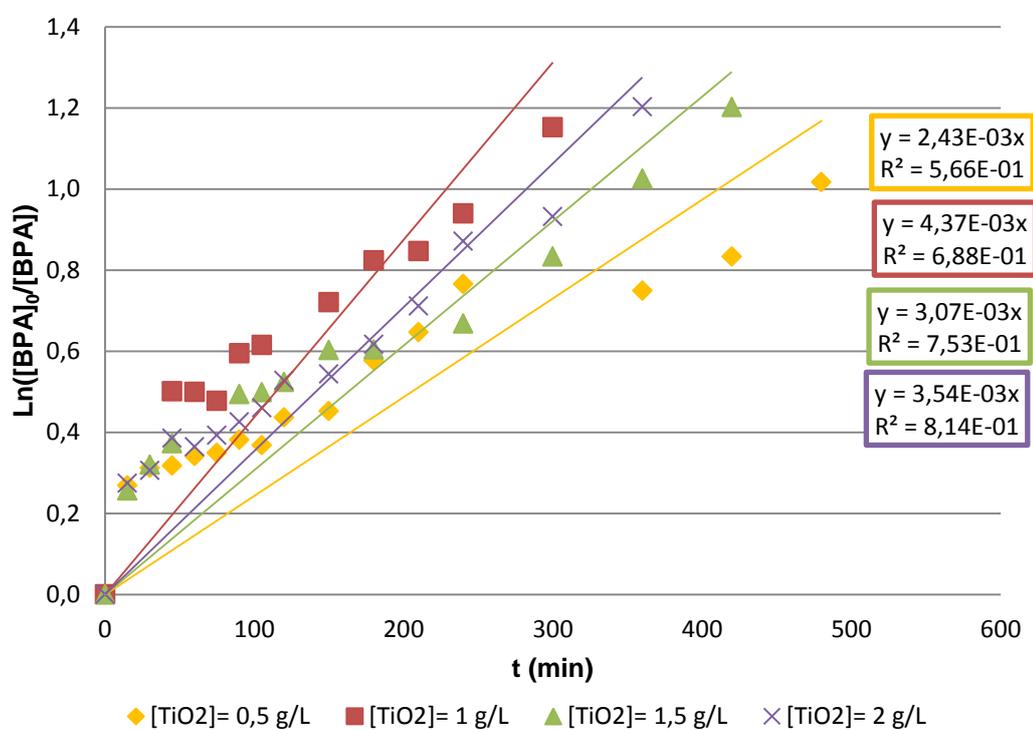


Figura 6.1. Representación empleada para la obtención de k_{app} en la degradación del BPA.

La constante cinética característica del modelo de segundo orden es la k_2 (L/(mg·min)). Para calcularla se hace una representación gráfica de $(1/C)-(1/C_0)$ (L/mg) frente al tiempo de iluminación (min) y se ajustan los resultados a una recta. A partir de la pendiente de esta recta se despeja el valor de la k_2 (L/(mg·min)). La representación empleada se encuentran en la Figura 6.2.

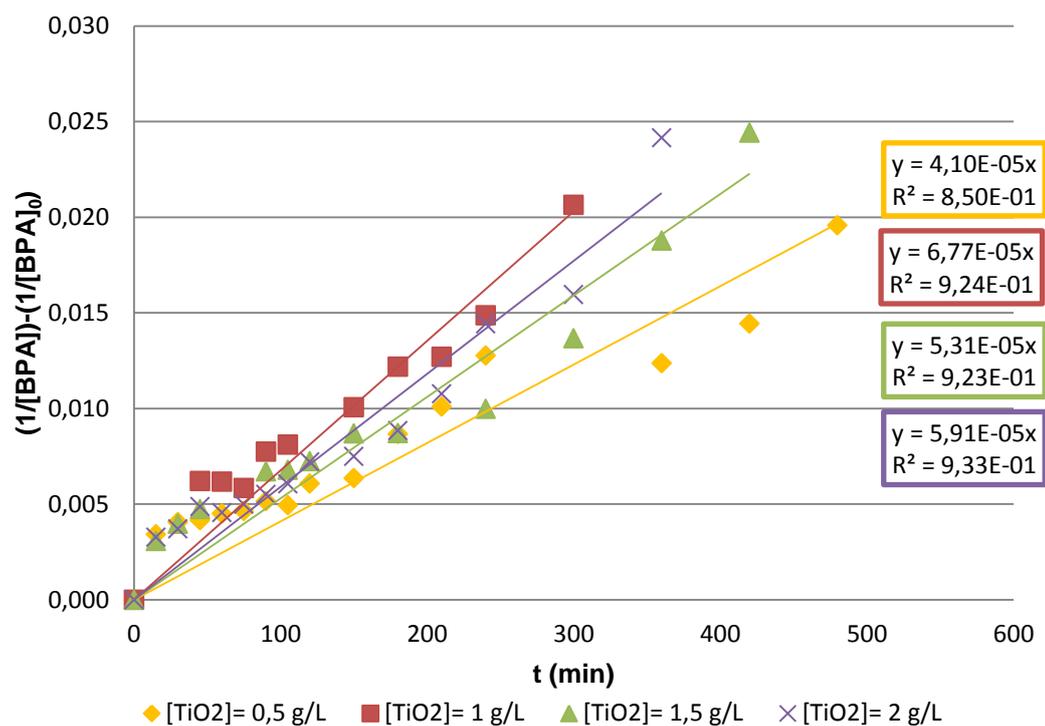


Figura 6.2. Representación empleada para la obtención de k_2 en la degradación del BPA.