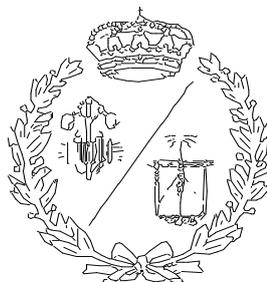


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



*Trabajo Fin de Carrera*

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN  
FOTOCATALÍTICA DE  
DODECILBENCENOSULFONATO (DBS)  
EN REACTORES CON LÁMPARA DE  
MERCURIO Y CON LEDS**  
(Study of photocatalytic degradation of  
Dodecylbenzenesulfonate (DBS) with  
mercury lamp and LEDs reactors)

Para acceder al Título de

**INGENIERO QUIMICO**

Autor: Sara Domínguez Suárez

Septiembre - 2012

# ÍNDICE

---

<b>1. PLANTEAMIENTO .....</b>	<b>5</b>
1.1. PROBLEMÁTICA ASOCIADA A LA DISPONIBILIDAD DEL AGUA.....	6
1.1.1. Reutilización del agua .....	10
1.1.2. Aguas grises.....	13
1.2 SURFACTANTES.....	25
1.2.1. Características generales y tipos .....	25
1.2.2. Producción, aplicación e impacto ambiental.....	30
1.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN .....	35
1.3.1. Fundamentos y aplicaciones .....	35
1.3.2. Fotocatálisis heterogénea .....	39
1.3.2.1. Catalizadores .....	42
1.3.2.2. Aplicaciones .....	44
1.3.2.3. Variables .....	45
1.3.2.4. Fotocatálisis heterogénea con TiO <sub>2</sub> .....	48
1.4 ANTECEDENTES.....	52
1.5 OBJETIVO Y ALCANCE DEL PROYECTO.....	59
<b>2. DESARROLLO .....</b>	<b>60</b>
2.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO EXPERIMENTAL .....	61
2.1.1. Reactivos empleados .....	61
2.1.1.1. Dodecilsulfonato de sodio .....	61
2.1.1.2. Dióxido de titanio.....	62
2.1.2. Descripción del equipo experimental.....	63
2.1.2.1 Sistema con lámpara de mercurio.....	63
2.1.2.2. Sistema con diodos emisores de luz.....	66
2.1.3. Planificación y metodología experimental .....	69

---

---

2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS .....	72
2.2.1. Espectrofotometría de absorción UV .....	72
2.2.2. Análisis del carbono orgánico total .....	74
2.2.3. Valoración iodométrica del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	77
2.4. Medida del pH y del oxígeno disuelto .....	78
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>80</b>
3.1. SISTEMA CON LÁMPARA DE MERCURIO .....	81
3.1.1. Influencia de la concentración inicial de DBS .....	81
3.1.2. Influencia de la concentración de TiO <sub>2</sub> .....	86
3.1.3. Estudio cinético del proceso .....	90
3.1.3.1. Modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden .....	91
3.1.3.2. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood .....	98
3.2. SISTEMA CON DIODOS EMISORES DE LUZ .....	108
3.2.1. Influencia de la intensidad de la radiación .....	108
3.2.2. Estudio cinético del proceso .....	114
3.2.2.1. Modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden .....	114
3.2.2.2. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood .....	118
3.3. COMPARACIÓN DE AMBOS SISTEMAS .....	122
3.3.2.1. Estudio de la eliminación del DBS .....	122
3.3.2. Estudio cinético .....	123
<b>4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>126</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>130</b>
<b>6. ANEXOS .....</b>	<b>142</b>
ANEXO I: ACTINOMETRÍA .....	143
ANEXO II: RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	147

---

# **1. PLANTEAMIENTO**

## 1.1. PROBLEMÁTICA ASOCIADA A LA DISPONIBILIDAD DEL AGUA

La creciente demanda por parte de la sociedad de la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

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”.

Dos de los principales usos del agua son el consumo directo y la obtención de alimentos. Teniendo en cuenta que actualmente hay más de 7 mil millones de personas en el planeta, y que se prevé que esta cifra llegue a 9 mil millones en 2050 (<http://www.un.org/>), se espera que la demanda de agua aumente considerablemente. Por tanto, es necesario garantizar la disponibilidad de agua en cantidad suficiente y de la calidad adecuada.

En 1948, la Declaración Universal de los Derechos Humanos afirmó el derecho de todas las personas a una alimentación adecuada. Sin embargo, el acceso a una alimentación adecuada en las zonas rurales de muchos países en desarrollo depende en gran medida del acceso a los recursos naturales, incluida el agua, que son necesarios para producir alimentos tanto para el consumo directo como para actividades generadoras de ingresos que permitan a las personas comprar alimentos. La Asamblea General de las Naciones Unidas declaró el 28 de julio de 2010 que el acceso al agua potable y la sanidad es un derecho humano (<http://www.un.org/>).

Un estudio detallado de la distribución del agua en el planeta pone de relieve que, a pesar de la gran cantidad de agua aparente, la disponible para uso humano está distribuida de forma muy irregular y, en su mayoría, el acceso a la misma es difícil.

Tabla 1.1. Distribución de los recursos hídricos en la Tierra (Shiklomanov y Roda, 2003).

<b>Compartimento</b>	<b>Volumen (·10<sup>3</sup> Km<sup>3</sup>)</b>	<b>Área de distribución (·10<sup>3</sup> Km<sup>2</sup>)</b>	<b>% Del total (en volumen)</b>
<b>Agua biológica</b>	1,12	510000	0,0001
<b>Agua subterránea</b>	23400	134800	1,7
<b>Aguas continentales y superficiales</b>	230,2	1550	0,017
<b>Atmósfera</b>	12,9	510000	0,001
<b>Casquetes polares y glaciares</b>	24064	16227,5	1,74
<b>Hielo subterráneo de la zona del permafrost</b>	300	21000	0,022
<b>Humedad del suelo</b>	16,5	82000	0,001
<b>Lagos de agua dulce</b>	91	1236,4	0,009
<b>Lagos de agua salada</b>	85,4	822,3	0,008
<b>Océanos y mares</b>	1338000	361300	96,5
<b>Ríos</b>	2,12	148800	0,0002

Algo menos del 3 % del total es agua dulce y, de ésta, sólo el 0,01% es superficial o fácilmente accesible (Shiklomanov y Roda, 2003). Es decir, que el principal problema que presenta el agua dulce no es tanto su cantidad (aunque sea mucho menor que la de agua salada), sino su irregular distribución y difícil accesibilidad. Lo que indica que la escasez de agua puede convertirse en una amenaza para la humanidad.

“La escasez de agua es el resultado de un desequilibrio entre la oferta y la demanda de fuentes de agua en un área geográfica” (Harhay M., 2011). Alrededor de 1,2 millones de personas, casi una quinta parte de la población mundial, viven en zonas de escasez física y 500 millones de personas se acercan a esta situación. Además cerca de 1,6 millones de personas, casi una cuarta parte de la población mundial, se enfrentan a la escasez económica de agua, la cual se da en aquellos países que carecen de la infraestructura necesaria para llevar agua desde los ríos y acuíferos (<http://www.un.org/>).

La escasez de agua es uno de los principales problemas que deben afrontar muchas sociedades y el mundo en el siglo XXI. El uso del agua ha estado creciendo a más del doble de la tasa de crecimiento de la población

en el siglo pasado y, aunque no hay una escasez mundial de agua como tal (hay suficiente agua dulce en el planeta para toda la población del mismo), un número creciente de regiones padecen esta situación (<http://www.un.org/>).

La contaminación es, junto con la sequía, la causa más importante de escasez de agua, por tanto, la escasez es a la vez natural y un fenómeno de origen humano.

Para ser más exacto, en cuanto al fenómeno derivado de la acción humana de contaminar, más que de escasez debe hablarse de inutilización del agua, ya que no sólo se inutiliza el agua usada sino que en muchos casos también inutiliza las zonas donde se vierte. De esta forma un vertido de agua contaminada puede contaminar un río, un lago o un acuífero subterráneo multiplicando así sus efectos.

Con objeto de paliar la escasez de agua, las instituciones públicas intentan asegurar sistemas de gestión más sostenibles. La adopción de las tecnologías emergentes en depuración y un mejor uso de los recursos son los dos pilares básicos en los que se deben centrar los organismos tanto nacionales como internacionales (Iglesias et al., 2007).

Se hace imprescindible la toma de decisiones científicas, tecnológicas, políticas y sociales correctas por parte de los organismos que tienen competencia en las mismas, pero también resulta igualmente imprescindible la toma de conciencia individual y colectiva de los ciudadanos.

Una vez que un determinado tipo de agua (natural o que ha sufrido algún tipo de tratamiento físico-químico para alcanzar unas características óptimas) ha servido a los diferentes usos a los que esté destinada (urbano, industrial, etc.), su calidad se ve modificada, es decir, el agua se ha contaminado. La contaminación del agua también puede producirse por contacto con diferentes contaminantes, aun cuando el agua no haya sido utilizada.

“La contaminación consiste en una modificación, generalmente provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano en la industria, la agricultura, la pesca y actividades recreativas, así como para los usos domésticos y la vida natural” (Consejo de Europa, 1968).

De forma genérica se puede clasificar la contaminación del agua en tres tipos:

- Contaminación química: produce alteraciones en el pH, en la cantidad de oxígeno disuelto (OD), en la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>), en la demanda química de oxígeno (DQO), en la concentración de fósforo y nitrógeno, etc.
- Contaminación física: modifica el color, olor, sabor, temperatura, cantidad de sólidos en suspensión, contenido en espumas, etc.
- Contaminación biológica: conlleva la generación de microorganismos patógenos para el ser humano (bacterias coliformes, virus, etc.).

La aparición de alguna de estas formas de contaminación puede estar producida por la presencia de diversas sustancias en el agua, tales como sales minerales (nitratos, nitritos, mercurio, etc.), compuestos orgánicos (disolventes, derivados del benceno, etc.), pesticidas (herbicidas, insecticidas, etc.), elementos radioactivos (cesio, estroncio, etc.), etc. Algunas de estas sustancias pueden producir efectos en la salud incluso a concentraciones muy bajas (del orden de los miligramos o nanogramos por litro).

### 1.1.1. Reutilización del agua

Una solución para paliar la problemática derivada de la escasez del agua es su reutilización. 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.

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

Se incorporan al texto dos anexos:

- Anexo I: recoge los criterios de calidad para la reutilización de las aguas según sus usos. Dichos criterios tendrán la consideración de mínimos obligatorios exigibles.
- Anexo II: contiene el modelo normalizado de solicitud que deben presentar quienes deseen obtener la concesión o autorización de reutilización de aguas depuradas.

Las siguientes tablas muestran los valores máximos admisibles para un determinado uso del agua, de acuerdo con el Anexo I del Real Decreto 1620/2007.

Tabla 1.2. Valores máximos admisibles en aguas regeneradas para usos urbanos.

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	NEMATODOS INTESTINALES <sup>1</sup>	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
<b>1.- USOS URBANOS</b>					
CALIDAD 1.1: RESIDENCIAL <sup>2</sup> a) Riego de jardines privados. <sup>3</sup> b) Descarga de aparatos sanitarios. <sup>3</sup>	1 huevo/10 L	0 (UFC <sup>4</sup> /100 mL)	10 mg/L	2 UNT <sup>5</sup>	OTROS CONTAMINANTES <sup>6</sup> contenidos en la autorización de vertido de aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas <sup>7</sup> deberá asegurarse el respeto de las NCAs. <sup>8</sup>
CALIDAD 1.2: SERVICIOS a) Riego de zonas verdes urbanas (parques, campos deportivos y similares). <sup>9</sup> b) Baldeo de calles. <sup>9</sup> c) Sistemas contra incendios. <sup>9</sup> d) Lavado industrial de vehículos. <sup>9</sup>	1 huevo/10 L	200 UFC/100 mL	20 mg/L	10 UNT	<i>Legionella spp.</i> 100 UFC/L (si existe riesgo de aerosolización)

Tabla 1.3. Valores máximos admisibles en aguas regeneradas para usos agrícolas.

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	NEMATODOS INTESTINALES	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
<b>2.- USOS AGRÍCOLAS<sup>1</sup></b>					
CALIDAD 2.1 <sup>2</sup> a) Riego de cultivos con sistema de aplicación del agua que permita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco.	1 huevo/10 L	100 UFC/100 mL  Teniendo en cuenta un plan de muestreo a 3 clases <sup>3</sup> con los siguientes valores: n = 10 m = 100 UFC/100 mL M = 1.000 UFC/100 mL c = 3	20 mg/L	10 UNT	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido de aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. <i>Legionella spp.</i> 1.000 UFC/L (si existe riesgo de aerosolización) Es obligatorio llevar a cabo la detección de patógenos Presencia/Ausencia ( <i>Salmonella</i> , etc.) cuando se repita habitualmente que c=3 para M=1.000
CALIDAD 2.2 a) Riego de productos para consumo humano con sistema de aplicación de agua que no evita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles, pero el consumo no es en fresco sino con un tratamiento industrial posterior. b) Riego de pastos para consumo de animales productores de leche o carne. c) Acuicultura.	1 huevo/10 L	1.000 UFC/100 mL  Teniendo en cuenta un plan de muestreo a 3 clases <sup>3</sup> con los siguientes valores: n = 10 m = 1.000 UFC/100 mL M = 10.000 UFC/100 mL c = 3	35 mg/L	No se fija límite	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido de aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. <i>Taenia saginata</i> y <i>Taenia solium</i> : 1 huevo/L (si se riegan pastos para consumo de animales productores de carne) Es obligatorio llevar a cabo detección de patógenos Presencia/Ausencia ( <i>Salmonella</i> , etc.) cuando se repita habitualmente que c=3 para M=10.000
CALIDAD 2.3 a) Riego localizado de cultivos leñosos que impida el contacto del agua regenerada con los frutos consumidos en la alimentación humana. b) Riego de cultivos de flores ornamentales, viveros, invernaderos sin contacto directo del agua regenerada con las producciones. c) Riego de cultivos industriales no alimentarios, viveros, forrajes ensilados, cereales y semillas oleaginosas.	1 huevo/10 L	10.000 UFC/100 mL	35 mg/L	No se fija límite	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido de aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. <i>Legionella spp.</i> 100 UFC/L

Tabla 1.4. Valores máximos admisibles en aguas regeneradas para usos industriales.

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	NEMATODOS INTESTINALES	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
<b>3.- USOS INDUSTRIALES</b>					
CALIDAD 3.1 <sup>1</sup> a) Aguas de proceso y limpieza excepto en la industria alimentaria. b) Otros usos industriales.	No se fija límite	10.000 UFC/100 mL	35 mg/L	15 UNT	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs <i>Legionella spp.</i> : 100 UFC/L
c) Aguas de proceso y limpieza para uso en la industria alimentaria	1 huevo/10 L	1.000 UFC/100 mL Teniendo en cuenta un plan de muestreo a 3 clases <sup>2</sup> con los siguientes valores: n = 10 m = 1.000 UFC/100 mL M = 10.000 UFC/100 mL c = 3	35 mg/L	No se fija límite	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. <i>Legionella spp.</i> : 100 UFC/L Es obligatorio llevar a cabo detección de patógenos Presencia/Ausencia ( <i>Salmonella</i> , etc.) cuando se repita habitualmente que c=3 para M=10.000
CALIDAD 3.2 a) Torres de refrigeración y condensadores evaporativos.	1 huevo/10 L	Ausencia UFC/100 mL	5 mg/L	1 UNT	<i>Legionella spp.</i> : Ausencia UFC/L Para su autorización se requerirá: - La aprobación, por la autoridad sanitaria, del Programa específico de control de las instalaciones contemplado en el Real Decreto 865/2003, de 4 de julio, por el que se establecen los criterios higiénico-sanitarios para la prevención y control de la legionelosis. - Uso exclusivamente industrial y en localizaciones que no estén ubicadas en zonas urbanas ni cerca de lugares con actividad pública o comercial.

Tabla 1.5. Valores máximos admisibles en aguas regeneradas para usos recreativos.

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	NEMATODOS INTESTINALES	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
<b>4.- USOS RECREATIVOS</b>					
CALIDAD 4.1 <sup>1</sup> a) Riego de campos de golf.	1 huevo/10 L	200 UFC/100 mL	20 mg/L	10 UNT	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. Si el riego se aplica directamente a la zona del suelo (goteo, microaspersión) se fijan los criterios del grupo de Calidad 2.3 <i>Legionella spp.</i> : 100 UFC/L (si existe riesgo de aerosolización)
CALIDAD 4.2 a) Estanques, masas de agua y caudales circulantes ornamentales, en los que está impedido el acceso del público al agua.	No se fija límite	10.000 UFC/100 mL	35 mg/L	No se fija límite	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. P <sub>T</sub> : 2 mg P/L (en agua estancada)

Tabla 1.6. Valores máximos admisibles en aguas regeneradas para usos ambientales.

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	NEMATODOS INTESTINALES	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
<b>5.- USOS AMBIENTALES</b>					
CALIDAD 5.1 a) Recarga de acuíferos por percolación localizada a través del terreno.	No se fija límite	1.000 UFC/100 mL	35 mg/L	No se fija límite	N <sub>T</sub> <sup>1</sup> : 10 mg N/L NO <sub>3</sub> : 25 mg NO <sub>3</sub> /L
CALIDAD 5.2 a) Recarga de acuíferos por inyección directa.	1 huevo/10 L	0 UFC/100 mL	10 mg/L	2 UNT	Art. 257 a 259 del RD 849/1986
CALIDAD 5.3 a) Riego de bosques, zonas verdes y de otro tipo no accesibles al público. b) Silvicultura.	No se fija límite	No se fija límite	35 mg/L	No se fija límite	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs.
CALIDAD 5.4 a) Otros usos ambientales (mantenimiento de humedales, caudales mínimos y similares).	La calidad mínima requerida se estudiará caso por caso				

### 1.1.2. Aguas grises

Las aguas urbanas, incluyendo las aguas residuales domésticas, las aguas grises y el agua de lluvia pueden reutilizarse para preservar los limitados recursos hídricos.

Con ello se proporcionará agua no potable válida para diversos usos, incluyendo la lavandería y el lavado, el riego, el lavado de vehículos y el riego de cultivos (U.S. Environmental Protection Agency, 2004). Dicha reutilización del agua puede considerarse una medida efectiva y sostenible para regiones con escasez de agua.

Las aguas grises son aquellas que salen por los desagües de sanitarios de aseo personal (bañeras, duchas y lavabos), pilas de la cocina, lavavajillas o lavadoras, y que, con un tratamiento sencillo, pueden ser reutilizadas en el ámbito doméstico. El uso más común es en las cisternas de los inodoros, que no requieren aguas de gran calidad, aunque también se emplean para el riego de zonas verdes o en la limpieza de exteriores (Rodríguez, 2011).

La composición de estas aguas presenta una reducida concentración de elementos contaminantes ya que en su gran mayoría están compuestas por jabón y restos de suciedad muy diluidos.

Estas aguas no son aptas para el consumo humano, pero como ya se ha mencionado podrían reutilizarse para diferentes usos como el riego, la limpieza de vehículos o la evacuación de inodoros.

En la actualidad la sociedad consume un promedio entre 150 y 250 litros de agua por persona y día, de esta cantidad una pequeña parte es destinada al consumo humano y el resto se emplea para distintas actividades como lavar, regar, aseo personal, etc. (<http://www.un.org/>). Más concretamente en España se consumen un promedio de 145 litros por habitante y día (Instituto Nacional de Estadística, 2012).

Reutilizando aguas grises procedentes de cisternas se estarían ahorrando en torno a 50 litros por persona y día que, para una familia media de 4 personas, supondría un ahorro de unos 200 l/día, es decir, entre un 24 % y un 27 % del consumo diario de la vivienda. Si este sistema se implanta en hoteles o instalaciones deportivas, estaríamos hablando de cifras aún más importantes, en torno al 30% de ahorro (Rodríguez, 2011).

La reutilización de las aguas urbanas presenta un riesgo potencial de infección para los usuarios debido a la presencia de microorganismos patógenos. Por lo tanto, la adecuada desinfección de éstas es un requisito esencial para minimizar el riesgo para la salud pública. El agua puede transmitir una variedad de bacterias, protozoos y virus patógenos y la infección puede producirse por inhalación, ingestión o contacto con el agua regenerada.

A continuación se va a caracterizar la presencia, la frecuencia y la concentración en las aguas grises de agentes microbianos, nutrientes, sales y partículas físico-químicas.

- Calidad microbiológica

Para tratar de describir la microbiología de las agua grises conviene realizar la subdivisión de éstas en "ligeras" y "concentradas", las primeras son aquellas procedentes del lavabo, de la bañera y de la ducha, y las segundas incluyen el agua del fregadero, del lavavajillas y de la lavadora.

Los indicadores bacterianos en aguas grises son muy variables, con concentraciones de coliformes totales que oscilan entre 1,7  $\log_{10}/100$  mL (Rose et al., 1991, Dixon et al., 1999) hasta 8,8  $\log_{10}/100$  mL (Gerba et al., 1995).

La Tabla 1.7 muestra la composición microbiológica de las aguas grises.

Tabla 1.7. Composición bacteriana en diferentes sistemas de aguas grises.

Fuente de aguas grises	Coliformes totales (log <sub>10</sub> /100 mL)	Coliformes fecales (log <sub>10</sub> /100 mL)	<i>Escherichia coli</i> (log <sub>10</sub> /100 mL)	Estreptococos fecales (log <sub>10</sub> /100 mL)	Bacterias heterotróficas (log <sub>10</sub> /100 mL)	Referencia
Lavabo	4,7-5,8	1,5-3,5	3,8	>2,3	>5,5	Surendran, Wheatley, 1998; Friedler, 2004
Ducha	3,0-5,0	1,0-6,6	2,8-3,2	1,5-3,3	5,0-8,4	Rose et al., 1991; Friedler, 2004; Jefferson et al., 2004
Inodoro	1,7-4,4	6,6	1,9-4,3	1,0-1,6	Sin datos	Dixon et al., 1999; Friedler, 2004; Jefferson et al., 2004
Aguas grises ligeras	2,7-7,4	1,0-5,7	0,5-4,4	1,9-3,4	5,0-7,4	Casanova et al., 2001; Jefferson et al., 2004
Lavadora	1,7-5,8	1,4-6,6	Sin datos	1,4-3,4	7,6-8,3	Rose et al., 1991; Surendran, Wheatley, 1998; Dixon et al., 1999; Friedler, 2004
Pila de cocina	Sin datos	6,1	Sin datos	Sin datos	Sin datos	Friedler, 2004
Lavavajillas	Sin datos	4,8	Sin datos	Sin datos	Sin datos	Friedler, 2004
Aguas grises concentradas	7,2-8,8	4,9-7,9	2,0-6,0	2,4-4,6	Sin datos	Gerba et al., 1995; Casanova et al., 2001; Ottoson, Stenström, 2003; Dallas, Ho, 2005

Los coliformes fecales, el *Escherichia coli* o los estreptococos están presentes en la mayoría de las aguas grises de los diferentes estudios, lo que demuestra que la contaminación fecal de las mismas es un fenómeno frecuente.

Existe un gran número de aspectos que influyen en la composición del agua. Uno de los más importantes, como se ha demostrado en estudios previos (Rose et al., 1991; Casanova et al., 2001), es el nivel demográfico de la población. En los hogares en los que viven niños pequeños se detectan niveles de coliformes fecales y totales mayores que en los hogares en los que no hay niños.

Otro aspecto es la densidad de población, que conlleva que el agua gris producida por una localidad más grande contribuya a diluir los patógenos, por lo que estos resultan en concentraciones más bajas, consecuentemente se requiere la toma de muestras de mayor volumen para poder detectar dichos patógenos.

- Calidad Físico – Química

Diversos factores tales como la fuente de agua, los hábitos de las personas y los productos utilizados repercuten en una gran variabilidad de la calidad físico química de las aguas grises, es decir, dependiendo del hogar en el que se produzcan las aguas su calidad variará de forma considerable (NSW Department of Primary Industries, 2007).

La Tabla 1.8 recoge los valores de ciertos parámetros físico-químicos característicos de la composición media de las aguas grises.

Tabla 1.8. Composición físico-química típica del agua gris (Jeppersen y Solley, 1996).

Parámetro	Rango	Media
Sólidos en suspensión (mg/L)	45-330	115
Turbiedad (NTU)	22-220	100
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	90-290	160
Nitrito (mg/L)	<0,1-0,8	0,3
Amoniaco (mg/L)	<1,0-25,4	5,3
Nitrógeno Kjeldahl (mg/L)	2,1-31,5	12
Fósforo (mg/L)	0,6-27,3	8
Sulfato (mg/L)	7,9-110	35
pH	6,6-8,7	7,5
Conductividad (mS/cm)	325-1140	600
Dureza (Ca, Mg) (mg/L)	15-55	45
Sodio (mg/L)	29-230	70

- Nutrientes

El importante contenido en fósforo, potasio, nitrógeno, etc. de las aguas grises, hace que estas aguas sean una excelente fuente de nutrición para las plantas. Por tanto, puede considerarse que la reutilización de aguas grises tiene el valor adicional de reducir significativamente la necesidad de la aplicación de fertilizantes a los jardines y los céspedes. Esto es algo remarcable, puesto que los nutrientes aplicados se aportarán de manera más gradual, reduciendo el riesgo de que sean arrastrados durante los eventos de lluvia.

La Tabla 1.9 muestra la cantidad estimada de nutrientes presentes a la hora de reutilizar aguas grises en un metro cuadrado durante un período de un año (NSW Department of Primary Industries, 2007).

Tabla 1.9. Cantidad estimada de nutrientes en distintos tipos de aguas grises.

Tipo de agua gris	Nutrientes	
	Nitrógeno total (N) (g/año-m <sup>2</sup> )	Fósforo total (P) (g/año-m <sup>2</sup> )
Aguas grises del baño	3,22-24	0,08-2,16
Aguas grises del lavadero	0,7-48	0,04-50,4

Al igual que ocurre con la calidad físico química, la composición de las aguas grises, en cuanto a lo que nutrientes se refiere, es función del uso de diferentes detergentes de lavado, productos de higiene personal (jabones y champús) y agentes de limpieza (NSW Department of Primary Industries,2007).

- Sales

La presencia de detergentes en las aguas grises implica que éstas tengan sales, generalmente en forma de sodio, magnesio y compuestos de calcio (Patterson, 2006). Cabe mencionar que, en general, los detergentes en polvo contienen más sales que los detergentes líquidos de lavado (NSW Department of Primary Industries, 2007).

El principal riesgo derivado de la presencia en las aguas grises de sales es su posible acumulación en suelo. Dicha acumulación conlleva una disminución del espesor del terreno y de la permeabilidad, que puede causar la degradación de la vegetación (Patterson, 2006). El método más eficaz para reducir dichos riesgos es restringir la cantidad de sales vertidas.

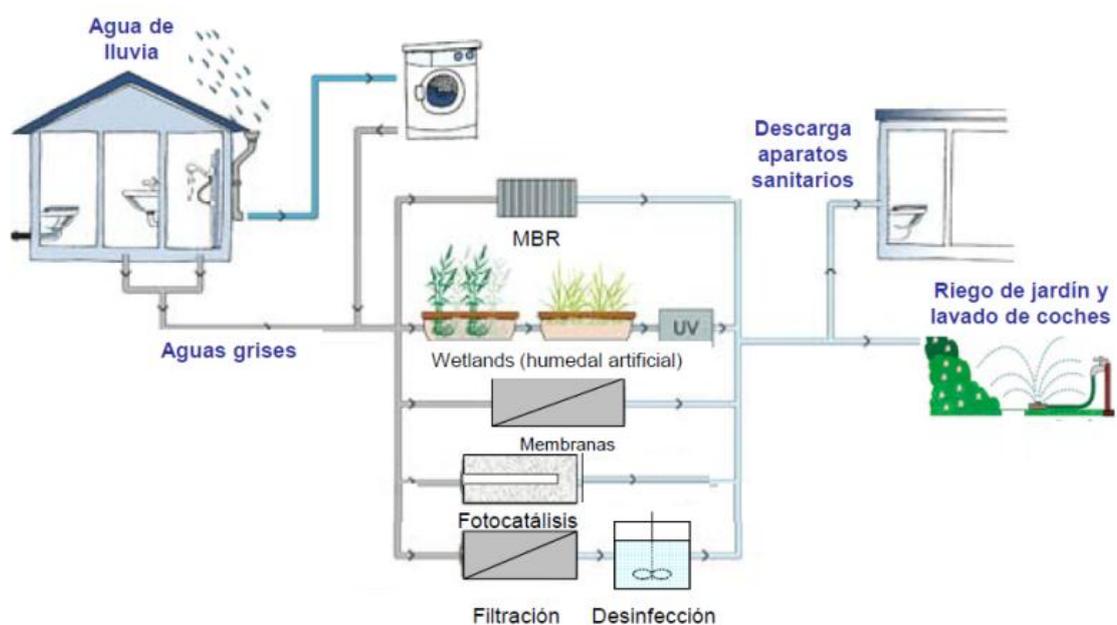


Figura 1.1. Alternativas para el tratamiento de aguas grises (Rivero, 2011).

Existen varias tecnologías de tratamiento alternativas para la reutilización de las aguas grises. La Figura 1.1 recoge un esquema representativo de las mismas, destacando:

- Tratamiento con reactores biológicos de membrana (MBR)

Se emplean conjuntamente reactores biológicos y membranas de ultrafiltración. En una misma etapa se dan los procesos de aireación, decantación secundaria y filtración.

Ventajas y desventajas frente a los sistemas biológicos tradicionales (Martínez y Huete, 2011; Rivero, 2011):

- Puede operarse con concentraciones de fango mayores a las de un tratamiento convencional.
- Al emplearse filtración por medio de membranas, la calidad del agua obtenida permite su reutilización.
- Se minimiza la formación de lodos excedentes.
- Menor requerimiento de espacio físico para instalar la planta de tratamiento, puesto que no consta de decantador secundario.
- Alta flexibilidad de operación.
- Capacidad para eliminar bacterias y virus, además de sus funciones principales de eliminación biológica de la materia orgánica y separación física de las fases sólidas y líquidas.
- Las altas concentraciones de fango pueden influir de forma negativa en el rendimiento de la membrana.
- Tiene un elevado coste de instalación y explotación.

- Humedales artificiales

Los humedales naturales son complejos mosaicos de láminas de agua, vegetación (sumergida, flotante y emergente) y zonas con nivel freático más o menos cercano a la superficie, en los que el suelo se mantiene saturado de agua durante un largo periodo de tiempo cada año. En los humedales crecen vegetales, animales y microorganismos especialmente adaptados a estas condiciones ambientales. Estos seres vivos, junto a procesos físicos y químicos, son capaces de depurar el agua, eliminando grandes cantidades de materia orgánica, sólidos, nitrógeno, fósforo y, en algunos casos, productos químicos tóxicos (Lahora, 2003).

Los humedales empleados para tratar las aguas grises son humedales artificiales que reproducen las condiciones de los naturales, manteniendo su alta capacidad para limpiar, purificar y proteger el medio ambiente de la polución, a través de la actividad intensiva de sus plantas y microbios (Rivero, 2011).

En éstos se realiza un diseño que permita prevenir el mal olor, la cría de mosquitos o el contacto humano accidental, lo cual se consigue evitando el contacto entre las aguas residuales y el aire (Rivero, 2011).



Figura 1.2. Ejemplo de humedal artificial (Yocum, 2008).

La Figura 1.2 representa un esquema horizontal de un sistema subterráneo típico de humedal construido para el tratamiento de aguas grises. El sistema consiste en una capa delgada de arena (5 cm) cubierta

por una capa gruesa de grava (45-75cm) y en una capa de tierra (5 cm). Las plantas son plantadas en la capa superficial del suelo y las raíces crecen en la arena (Yocum, 2008).

Las aguas grises desembocan en el humedal, fluyendo lentamente en el nivel de grava del mismo. Estas aguas son filtradas primero por procesos mecánicos. Los factores principales de la purificación son las plantas, las cuales transfieren oxígeno a la zona sumergida de la raíz, que permite la degradación biológica de contaminantes y materia orgánica, permitiendo a cambio vivir a microorganismos, que pueden existir por el oxígeno que las mismas plantas generan. Es decir, se da una relación de simbiosis en la cual las plantas son permanentemente alimentadas por las aguas residuales y parte del material producido por los microorganismos.

El agua limpia sale del sistema por una manguera o tubo. Hay que destacar que en el ejemplo expuesto en la Figura 1.2 el agua no se reutiliza directamente, sino que cae por gravedad hacia las aguas superficiales a través de una senda con vegetación.

Sus principales ventajas radican en un bajo requerimiento energético y en la respetuosidad con el medio ambiente (Rivero, 2011).

- Filtración y desinfección

La primera etapa consiste en la filtración para eliminar la materia en suspensión (rejillas, mallas, desbastadores y cribas que eliminan las partículas visibles) y algunos microorganismos (camas de arena fina sobre una cama de grava y un sistema de drenado). A continuación se procede con la desinfección.

La filtración es un proceso físico que implica el paso de las aguas a través de un lecho de medio granular o de un filtro (de tela, polímeros u otro material) que retiene las partículas según el tamaño y el tipo del filtro, así como de la carga hidráulica y las características físicas del agua sin tratar,

los sólidos en suspensión, los patógenos y ciertos productos químicos, sabores y olores (Ysún, 2009).

Cabe destacar la denominada filtración con membranas. La membrana actúa como un filtro específico que dejará pasar el agua, reteniendo los sólidos en suspensión y otras sustancias. Hay varios procesos con membranas atendiendo al gradiente empleado para permitir que las sustancias atraviesen la misma. El tipo de membranas más empleadas son las que utilizan un gradiente de presión, distinguiéndose, según el tamaño de poro, microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.

El objetivo de la desinfección durante el tratamiento del agua es reducir substancialmente el número de microorganismos vivos que se descargará nuevamente al ambiente. Su efectividad depende de la calidad del agua tratada (por ejemplo: turbidez y pH), del tipo de desinfección que es utilizado, de la dosis de desinfectante y de diversas variables ambientales.

Los métodos comunes de desinfección incluyen el cloro y sus derivados, el ozono, la luz UV y otras tecnologías en fase de estudio (fotocatálisis, electrofotocatálisis, fotosensibilización, etc.) (Rivero, 2011; Ysún, 2009).

Los factores que deben ser considerados al evaluar las alternativas de desinfección incluyen su eficacia y fiabilidad, costes de capital, costes de funcionamiento y mantenimiento, su puesta en práctica y sus posibles efectos adversos.

La desinfección con cloro sigue siendo la forma más común de desinfectar las aguas debido a su bajo coste, su gran poder germicida, su largo plazo de la eficacia y al conocimiento casi universal de su aplicación. Además, los desinfectantes basados en cloro son los únicos con propiedades residuales duraderas para prevenir el crecimiento microbiano y proporcionar protección continua. Sin embargo, tienen las desventajas de ser peligrosos por su reactividad, ser corrosivos y generar subproductos

tóxicos (generan compuestos orgánicamente clorados, al reaccionar con la materia orgánica, que pueden ser cancerígenos o dañinos para el ambiente) (Ysún, 2009).

El cloro puede ser suministrado en muchas formas que incluyen el gas de cloro, las soluciones de hipoclorito y otros compuestos clorinados en forma sólida o líquida.

La desinfección con ozono no se utiliza tanto como la que emplea cloro, puesto que no tiene capacidad germicida residual, es una tecnología cara y compleja y genera subproductos tóxicos. No obstante, también presenta ciertas ventajas como que necesita dosis de desinfectante pequeñas y tiempos de contacto bajos (Rivero, 2011).

Otro método empleado para desinfectar las aguas es mediante luz UV. La operación y el mantenimiento de estos sistemas son relativamente sencillos y no se generan subproductos o residuos tóxicos.

No obstante, presenta ciertas desventajas tales como que no posee capacidad germicida residual, no sirve para inactivar todos los tipos de microorganismos y que tiene poder de desinfección limitado por la turbidez, el color y los sólidos en suspensión (Rivero, 2011).

## 1.2. SURFACTANTES

### 1.2.1. Características generales y tipos

La definición de lo que es un surfactante viene implícito en la palabra misma, que resulta de la concentración de tres palabras inglesas: surface-active-agent, las cuales significan agente que actúa en la superficie (Fuentes y De Román, 1980).

Este término se debe a que tienen capacidad para concentrarse en las regiones de interfase (aire-agua, aceite-agua y sólido-líquido), actuando sobre ésta por medio de la tensión superficial (Méndez, 2008).

La mayoría de estos compuestos son líquidos viscosos, suspensiones o soluciones, pero algunos son sólidos estando en forma de cristales, hojuelas y ceras (Fuentes y De Román, 1980).

Se trata de moléculas orgánicas ligeramente solubles en agua con una constitución molecular esencialmente lineal y asimétrica. Están constituidas por una cadena polar alifática lineal o ramificada, de entre 10 y 18 carbonos y una parte aromática no polar, que se caracteriza por tener propiedades hidrofóbicas, pudiendo estar ambas partes unidas directa o indirectamente por un grupo intermedio. De estas características de las moléculas derivan las propiedades emulsificantes, dispersantes y humectantes de los detergentes (Bandala et al., 2008; Fuentes, De Román, 1980; Ramos et al., 2003).

En la Figura 1.3 puede observarse la estructura de una molécula de surfactante así como su comportamiento en disolución.

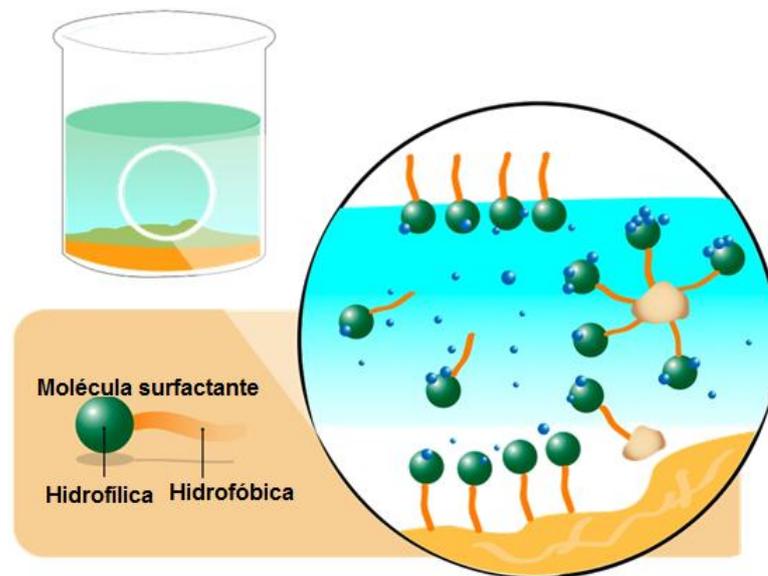


Figura 1.3. Esquema de un surfactante y de su comportamiento en disolución (<http://www.erraus.com.au/products/remediation/surfactants/Surfactants.html>).

En los productos naturales y en los de transformación química predominan las cadenas no ramificadas, mientras que en los derivados del petróleo y los obtenidos por síntesis (normalmente a partir del carbón) existen multitud de cadenas ramificadas (Bernabé, 2007).

La cadena hidrofílica, determinante de la solubilidad en agua, puede ser un grupo polar de carácter ácido tal como un grupo sulfato, sulfonato o carboxilato, o de carácter básico como una amina, una sal de amonio cuaternario o el ión piridinio, también puede ser un grupo polar no iónico.

Que estén formados por una parte polar y otra apolar implica que su estructura sea anfifílica, es decir, que cada parte de la molécula tenga afinidad hacia una fase de distinta polaridad. Esto implica la disminución de la tensión superficial cuando hay presente un surfactante en la superficie de un líquido. Debido a lo anterior presentan propiedades tales como la formación de emulsiones, dispersión, detergencia, mojabilidad y/o solubilización.

Cabe decir que no todos los compuestos anfílicos pueden considerarse surfactantes, sino que para serlo han de tener la capacidad de formar compuestos micelares (Méndez, 2008).

Las propiedades de los surfactantes vienen determinadas por la naturaleza y posición dentro de la propia molécula del grupo hidrófilo. Atendiendo a esto se dan tres situaciones diferentes (Karsa y Porter, 1995):

- Posición terminal: la estructura molecular es polar y totalmente asimétrica. El grupo hidrófilo y el hidrófobo pueden estar unidos directamente o mediante un resto de carácter alifático o aromático que posea cierto carácter hidrófilo.
- Posición central: el grupo hidrófilo se intercala en cualquier punto de la cadena hidrófoba. No obstante, cabe destacar que a medida que el grupo hidrófilo se sitúa en una posición más centrada dentro de la cadena se disminuye más la capacidad detergente del surfactante.
- Varios grupos hidrófilos: la solubilidad del surfactante en agua se ve modificada considerablemente cuando hay varios grupos hidrófilos. No obstante, esta situación proporciona propiedades dispersantes al surfactante.

Desde el punto de vista comercial los surfactantes se venden de acuerdo a su uso, es decir a su propiedad de mayor interés práctico en cuanto a la aplicación: jabón, detergente, emulsionante, bactericida, inhibidor de corrosión, dispersante, humectante, etc. Sin embargo, la mayoría de los surfactantes poseen varias de estas propiedades a la vez y, por lo tanto, una clasificación de este tipo sería muy confusa. Se prefiere clasificarlos de acuerdo a su tipo de molécula, más particularmente en base al tipo de disociación electrolítica de ésta en solución (Salager y Fernández, 2004).

Atendiendo a su carga, los surfactantes se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros.

- Aniónicos

Constituyen el tipo de surfactante más ampliamente utilizado a escala mundial (la producción de surfactantes aniónicos representa

aproximadamente el 55% de la producción mundial de tensioactivos (Méndez, 2008)) debido a sus características especiales, entre las que destacan su bajo coste de producción y su estabilidad en aguas duras. Los más antiguos y conocidos son los jabones.

Se caracterizan porque su zona polar está cargada negativamente y tiene carácter ácido.

Entre estos destaca el sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS), puesto que es uno de los tensioactivos aniónicos más empleados a nivel mundial, representando más del 40% de la cantidad producida de surfactantes (Scott y Jones, 2000). El dodecibencenosulfonato (DBS), que es el surfactante que se desea degradar en el presente trabajo, también pertenece a este grupo.

En la Figura 1.4 se pueden ver las diferentes familias de este tipo de surfactantes.

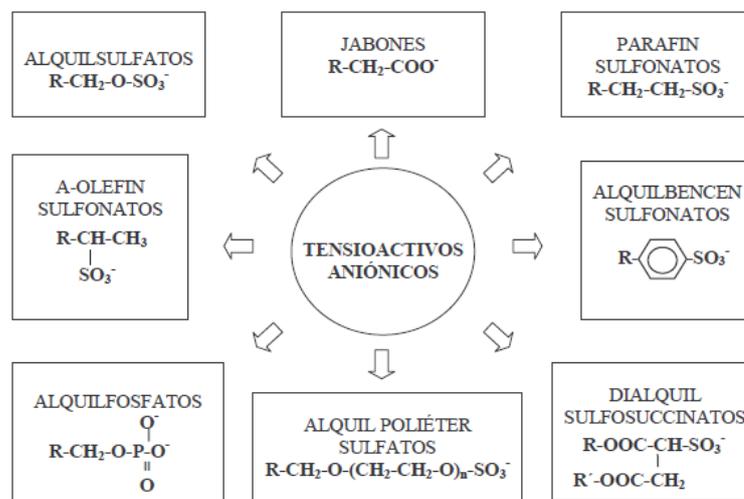


Figura 1.4. Familias existentes de surfactantes aniónicos (Méndez, 2008).

- Catiónicos

Los catiónicos son aquellos que tienen el grupo hidrófilo cargado positivamente y carácter básico. Se trata de compuestos grasos nitrogenados, formados por lo menos de una cadena de 8 a 25 átomos de carbono y estando, generalmente, compuestos por nitrógeno cuaternario (Méndez et al., 2008; Ramos et al., 2003).

Se utilizan poco, representando el 4% de la producción mundial de surfactantes (Salager, Fernández, 2004).

Su aplicación principal es como agentes de sanidad, debido a sus propiedades desinfectantes (Ramos et al., 2003). También se emplean en otras aplicaciones como inhibidores de la corrosión, inhibidores de la oxidación, agentes dispersantes, suavizantes para el cabello, etc. (Sánchez, 2007).

Se distinguen principalmente tres familias de surfactantes catiónicos: aminas grasas y sales, sales de amonio cuaternarias y aminas grasas polietoxiladas (Sánchez, 2007).

- No iónicos

Si la parte hidrófila no es capaz de ionizarse y formar sales, el surfactante se califica como no iónico. Dicha parte está formada por grupos polares no ionizados, con una elevada afinidad por el agua, como alcoholes, éteres o éster

Actúan sobre las moléculas haciéndolas solubles. Todos dependen de polímeros de óxido de etileno para darles esta propiedad. Se caracterizan por tener poca tendencia a la formación de espuma abundante cuando se mezclan con otros materiales (Ramos et al., 2003).

Son excelentes agentes humectantes, compatibles tanto con surfactantes aniónicos como catiónicos, y no se ven afectados por los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  del agua dura (Salager y Fernández, 2004)

Por orden de importancia industrial se encuentran después de los aniónicos, estando actualmente su producción en aumento (Salager y Fernández, 2004). Suelen emplearse para desinfección, ablandamiento textil y varios fines cosméticos, más que por sus propiedades detergentes (Ramos et al., 2003).

Los surfactantes no iónicos más importantes son los etoxilados, los cuales se producen por condensación de óxido de etileno con alquilfenoles o alcoholes (Salager y Fernández, 2004)

- Anfóteros

En su estructura molecular hay presentes uno o más grupos funcionales que pueden ionizarse en disolución acuosa. Es decir, tienen simultáneamente grupos con carácter ácido y básico. Actúan como tensioactivos aniónicos o catiónicos según la acidez de la solución (Fuentes, De Román, 1980).

Son poco comunes en el mercado, no estando muy extendido su uso como materias primas de detergentes y productos de limpieza (Sánchez, 2007). No obstante, son básicos en el área de la cosmética y en la formulación de limpiadores alcalinos e inhibidores de corrosión (Bernabé, 2007).

### **1.2.2. Producción, aplicación e impacto ambiental**

La producción mundial de surfactantes alcanzó los 12,5 millones de toneladas en el año 2005, con un incremento anual estimado de 500000 toneladas (Edser, 2006).

Cerca del 60% de dicha producción corresponde a tensioactivos utilizados en detergentes domésticos, el 30% es empleado en aplicaciones técnicas e industriales, el 7% en limpieza industrial y el 6% en productos de higiene corporal (Edser, 2006).

En la Figura 1.5 se representa el consumo total de tensioactivos que hubo el año 2006 en las principales regiones del mundo.

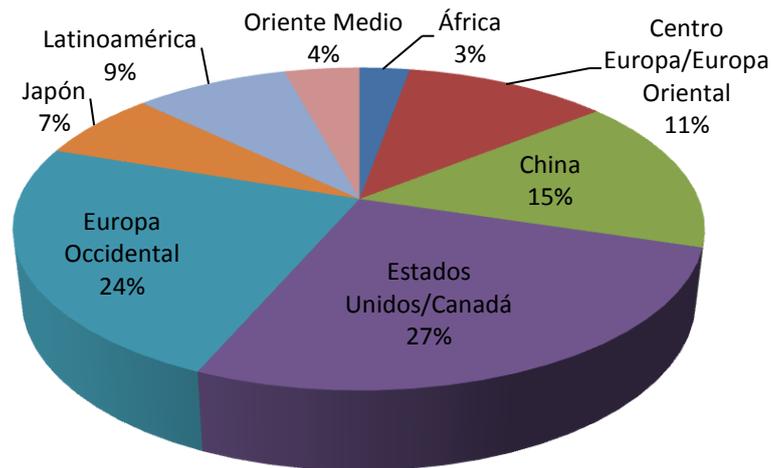


Figura 1.5. Consumo mundial de surfactantes durante el año 2006 (Janshekar et al., 2006).

En los últimos 50 años se ha producido un gran aumento en la demanda de surfactantes. Esto se debe principalmente a que existe disponibilidad de la materia prima y a que se ha producido un gran avance tecnológico durante dichos años (Salager et al., 2004).

Los surfactantes tienen un amplio campo de uso, empleándose mayoritariamente en actividades industriales (industria química, papelera, textil, agro-alimentaria, cosmética, metalúrgica, petroquímica, etc.), en la agricultura y en el entorno sanitario. Así, estos compuestos encuentran aplicaciones en procesos tan distintos como son: estabilización de coloides, adsorción o solubilización de contaminantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, ablandadores de agua para el lavado, etc. (Bandala et al., 2008).

Debido a su elevada utilización es común que estos compuestos aparezcan en las aguas residuales tanto domésticas como industriales, llegando a las estaciones depuradoras y, en determinados casos, siendo vertidos directamente a las aguas superficiales. Lo cual implica que, a pesar del gran número de aplicaciones y de las numerosas ventajas que presentan, desde un punto de vista ambiental sean considerados como un importante contaminante del medio acuático, puesto que suponen un peligro potencial de la calidad de las aguas (Amat et al., 2004; Méndez, 2008).

Debido al extenso uso de detergentes y productos de limpieza, los tensioactivos son constituyentes importantes en efluentes municipales y en medio ambientes marinos y de agua dulce. Por ejemplo, aproximadamente entre el 11 y el 20 % del contenido orgánico soluble en efluentes municipales tratados es debido a surfactantes aniónicos (Amat et al., 2004).

El aumento en el consumo de detergentes en los años 50 provocó la aparición de grandes cantidades de espumas en los ríos. El principal responsable de este efecto era el tetrapropileno sulfonato sódico, que al tratarse de una molécula muy ramificada no era descompuesto por los microorganismos. Para solucionar este problema, se sustituyeron las moléculas anteriores por alquilbencenosulfanatos que a pesar de ser más tóxicas tienen una mayor biodegradabilidad (Méndez, 2008).

Para su degradación biológica completa son necesarios varios días o incluso semanas, lo cual conduce a la formación de metabolitos más tóxicos y persistentes, pudiendo provocar graves problemas de contaminación (Mailhot et al, 2000).

Los principales efectos atribuibles a los surfactantes como consecuencia de su presencia en el medio acuático son:

- Producción de efectos tóxicos adversos sobre los organismos que habitan en el medio receptor: la mayoría de los surfactantes comerciales utilizan compuestos orgánicos sintéticos, que presentan efectos negativos sobre la salud y el medio ambiente (Bandala et al., 2008).
- Producción de espumas tanto en ríos como en estaciones depuradoras de aguas residuales.
- Efectos sobre la aireación (disminución del oxígeno que se disuelve desde la atmósfera), coagulación y sedimentación en estaciones depuradoras de aguas residuales.
- Contaminación de acuíferos (no es muy frecuente).

Las concentraciones de surfactantes en aguas superficiales pueden predecirse a partir de los estudios realizados en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), según los datos analíticos obtenidos para las aguas depuradas y teniendo en cuenta un factor de dilución. Estos valores de concentración predichos son únicamente una aproximación, ya que aguas abajo, los ríos poseen cierta capacidad de seguir degradando los compuestos surfactantes vertidos en él (Ríos, 2010).

El creciente consumo de este tipo de compuestos, así como sus posibles repercusiones ambientales, constituyen las principales razones por las que diferentes instituciones y organismos públicos hayan promulgado normas para el control y uso de estas sustancias (Ríos, 2010).

En el ámbito europeo, se han establecido diversas directivas relativas a la biodegradabilidad, control y uso de surfactantes. Así, por ejemplo, la Directiva del Consejo 82/243/CEE regula los aspectos relacionados con la biodegradación de tensioactivos utilizados en formulaciones detergentes. También cabe destacar la incorporación legislativa en materia de calidad de agua de la Directiva Marco de Aguas (Directiva 60/2000/CE), la cual incluye a los compuestos 4-p-nonilfenol y p-ter-octifenol, derivados de los tensioactivos nonilfenoles etoxilados y octilfenoles etoxilados, respectivamente, en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (Sibila, 2008).

En el ámbito estatal, la reglamentación técnico-sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de detergentes y limpiadores es regulada mediante el Real Decreto 770/1999, de 7 de Mayo (Sibila, 2008).

Cabe destacar que el límite de concentración para los vertidos de la actividad industrial a los cauces públicos en el caso de la concentración de surfactantes aniónicos está en el margen de 2 a 6 mg/L, dependiendo de las características del entorno. En el caso de los vertidos industriales a la red de saneamiento se admiten valores comprendidos entre 10 y 30 mg/L, dependiendo de las Administraciones locales, y en su defecto, de las Comunidades Autónomas (Sibila, 2008).

La concentración límite admisible para el contenido de tensioactivos en aguas superficiales continentales empleadas en la obtención de agua potable para el consumo público está entre 0,2 y 0,5 mg/L, según el tipo de tratamiento al que se someta. Para aguas ya tratadas destinadas al consumo público, la reglamentación establece una concentración límite de 0,2 mg/L (Sibila, 2008).

### 1.3. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

#### 1.3.1. Fundamentos y aplicaciones

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activo u otros adsorbentes o por tratamientos químicos convencionales. 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. En estos casos, se recurre a los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Hay que puntualizar que esta situación es característica únicamente de los países industrializados.

La mayoría de los PAOs pueden aplicarse para el saneamiento y destoxificación de aguas residuales, generalmente en pequeña o mediana escala. Además, tienen capacidad para eliminar subproductos y patógenos, tales como bacterias y virus (Parsons, 2004).

La Tabla 1.10 recoge los posibles campos de aplicación de los procesos avanzados de oxidación.

**Tabla 1.10. Posibles áreas de aplicación de las PAOs (Parsons, 2004).**

Olores y VOCs	Aguas residuales industriales
Agua de piscinas	Lodos industriales
Desinfección	Lodos municipales
Reciclado de aguas	Lixiviados
Aguas subterráneas	Aguas residuales municipales
Aguas superficiales	Agua ultrapura

Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos (Blesa y Sánchez, 2004).

La mayor parte de las PAOs se fundamentan en procesos fisicoquímicos capaces de generar grandes cambios en la estructura química de los contaminantes. Entre dichos procesos las situaciones más comunes son la reacción directa del oxidante (por ejemplo  $O_3$ ) con el contaminante o la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) (Wiszniewski, 2006; Blesa y Sánchez, 2004).

El  $HO^\bullet$  puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Consecuentemente, para ser eficientes, estas tecnologías han de generar altas concentraciones del radical hidroxilo para oxidar los contaminantes existentes (Andreozzi et al., 1999; Rivera et al., 2006).

**Tabla 1.11. Potenciales de reducción de diferentes especies (Blesa y Sánchez, 2004; Parsons, 2004).**

<b>Especie</b>	<b>Potencial de oxidación (V)</b>
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Como puede apreciarse en la Tabla 1.11, la cual recoge los potenciales de reducción de varias especies diferentes, el potencial de oxidación del  $HO^\bullet$  sólo es superado por el del flúor, lo que indica que es el segundo oxidante más fuerte.

Las 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.
- 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.).
- Capacidad de tratamiento de contaminantes presentes en muy baja contaminación.
- Normalmente no generan lodos, evitándose la necesidad de un proceso de tratamiento de los mismos.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección.
- Habitualmente pueden implicar una mejora de las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Son técnicas poco selectivas. Se pueden tratar mezclas de contaminantes (Santos-Juanes, 2008).
- El requerimiento de energía de estos procesos es menor que en otros.

- 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.
- 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.

Existe una gran variedad en estos procesos, pero todos pueden clasificarse en dos grandes grupos, atendiendo a si el proceso se basa en técnicas fotoquímicas o no. Dicha clasificación se recoge en la Tabla 1.12.

Tabla 1.12. Tipos de PAOs.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino (<math>O_3/OH^-</math>)</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>O_3/H_2O_2</math>)</li> <li>• Procesos Fenton (<math>Fe^{+2}/H_2O_2</math>) y relacionados</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Descarga electrohidráulica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</li> <li>• UV/<math>H_2O_2</math></li> <li>• UV/<math>O_3</math></li> <li>• Foto-fenton y relacionadas</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea</li> <li>• Oxidación en agua sub y supercrítica</li> </ul>

### 1.3.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es una técnica basada en la absorción de energía visible o UV por un sólido catalizador que recibe el nombre de fotocatalizador homogéneo. Siendo este último, generalmente, un semiconductor de banda ancha.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas, bien por excitación directa del mismo, absorbiendo los fotones usados en el proceso; o bien por excitación inicial de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar 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 fotocatalisis heterogénea.

La Figura 1.6 esquematiza el proceso de fotocatalisis heterogénea.

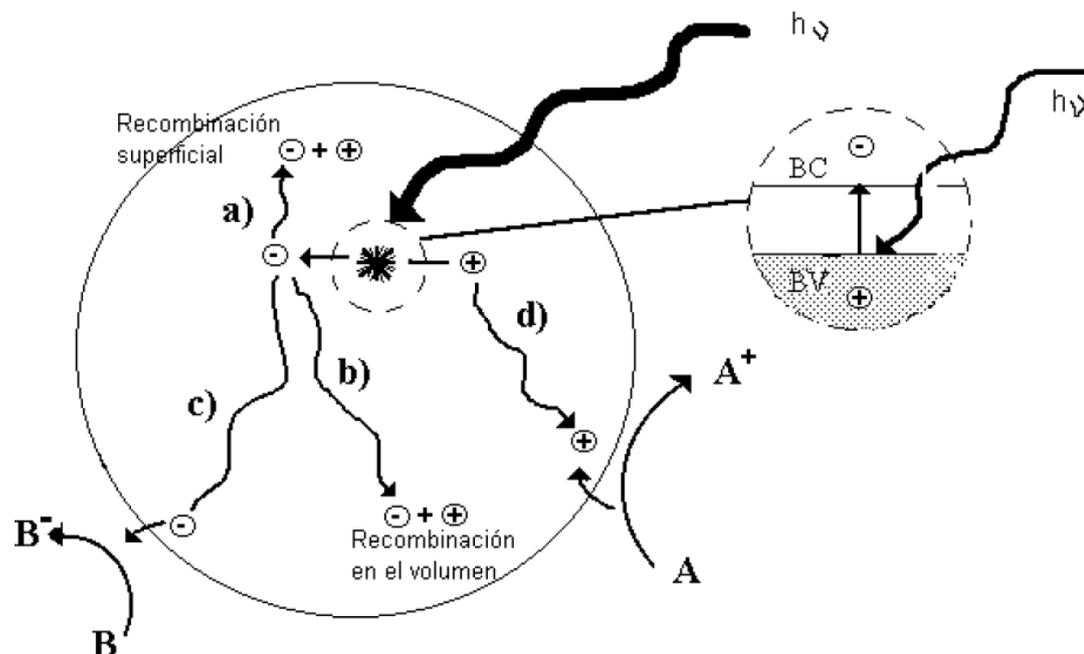


Figura 1.6. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Blesa y Sánchez, 2004).

La absorción de un fotón con suficiente energía da lugar a la separación de cargas debido a la promoción de un electrón ( $e^-$ ) a la banda de conducción y la formación de un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia. Es decir, una vez que se ha absorbido la radiación, se producen pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ).

Dichos pares han de moverse hacia la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d), no produciéndose ningún cambio químico en el catalizador. Estas reacciones tienen lugar en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución y son las que permiten la eliminación de los contaminantes.

Se produce la recombinación, bien en la superficie o en el seno de la partícula (procesos a y b respectivamente), de aquellos pares que no les da tiempo a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, implicando la disipación de la energía.

La diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas es la fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz. En la última pueden darse dos procesos diferentes: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación ( $Red_2 \rightarrow Ox_2$ ), mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a un proceso de reducción ( $Ox_1 \rightarrow Red_1$ ).

En fase acuosa y en presencia de oxígeno disuelto, el agua actúa como elemento reductor (donador de electrones) y pueden ocurrir las siguientes reacciones:



Como consecuencia, el agua y el oxígeno resultan elementos esenciales en el proceso, no existiendo degradación alguna en su ausencia.

Pueden diferenciarse distintas etapas independientes en el proceso fotocatalítico global:

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

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación, siendo fotónica en vez de térmica.

En la Figura 1.7 se tienen los procesos redox que se dan en la interfaz del semiconductor y el electrolito.

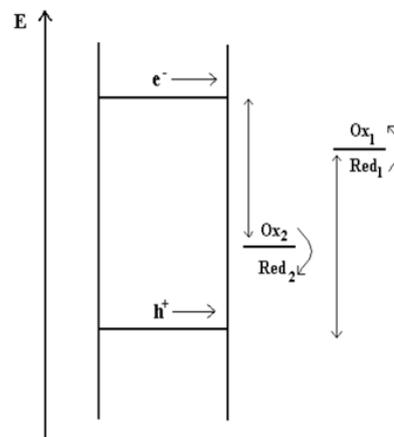


Figura 1.7. Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Blesa y Sánchez, 2004).

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.

### 1.3.2.1. Catalizadores

Un semiconductor fotocatalítico debe ser química y biológicamente inerte, fotocatalíticamente estable, fácil de producir, fácil de activar mediante radiación solar, barato y no generador de riesgos medioambientales o humanos. Hay diferentes materiales que poseen las características adecuadas para actuar como catalizadores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , etc.

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”.

La Figura 1.8 muestra el “band gap” de diferentes semiconductores y algunos potenciales estándares de parejas redox.

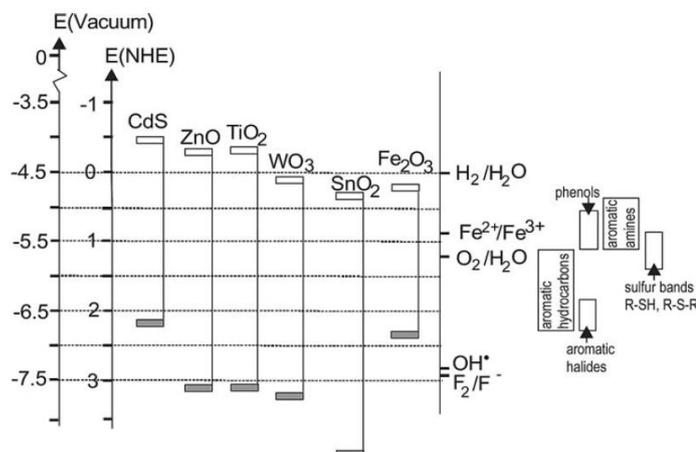


Figura 1.8. Posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores junto con algunos potencial redox (Serpone, 1995).

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). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

La capacidad de un semiconductor para llevar a cabo la transferencia de un electrón fotoinducido a una molécula adsorbida está controlada por la posición de la banda de energía del semiconductor y el potencial redox del adsorbato (Rajeshwar, 1995). El nivel de energía inferior de la banda de conducción corresponde con el potencial de reducción de los electrones fotogenerados. El nivel de energía superior de la banda de valencia determina la capacidad de oxidación de los foto-huecos. Cada valor refleja la capacidad del sistema para promover reacciones de oxidación o reducción.

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.

Debido a que el valor nivel del potencial de cada banda tiene una dependencia con el pH, la capacidad de los electrones y huecos para inducir reacciones redox puede ser controlada por cambios en esta variable.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el que mayor éxito ha tenido en su aplicación en estos procesos. Éste 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). Consecuentemente es este catalizador el que se ha empleado en los diferentes experimentos realizados en este trabajo.

### 1.3.2.2. Aplicaciones

La fotocatalisis tiene múltiples aplicaciones además de la degradación de surfactantes, destacando entre estas (Blesa y Sánchez, 2004):

- Tratamiento de residuos farmacéuticos

La producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos biocidas que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos. Tanto los procesos de limpieza periódica como los residuos de los propios procesos de fabricación pueden generar aguas contaminadas.

- Degradación de cianuros

Mediante fotocatalisis no se producen lodos ni compuestos altamente tóxicos, se evita el uso de productos de difícil manejo como el cloro y no es necesario almacenar reactivos químicos. La oxidación catalítica es capaz de transformar el  $CN^-$  en productos como el cianato,  $OCN^-$  (unas 1000 veces menos tóxico). Una vez lograda esta conversión, el  $OCN^-$  se oxida completamente y los productos finales son principalmente  $CO_2$  y  $NO_3^-$ .

- Degradación de plaguicidas

Esta familia comprende un amplio rango de productos químicos, extensamente utilizados en agricultura. La mayor parte de ellos están disueltos, emulsionados o suspendidos en agua antes de pulverizar y la cantidad de residuos generados varía enormemente dependiendo del manejo y del proceso. La destrucción de los plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas para la tecnología de fotocatalisis porque, generalmente, se deben tratar soluciones o suspensiones multicomponentes muy diluidas.

- Desinfección de agua

El efecto germicida de esta tecnología ha sido demostrado en varios microorganismos, incluyendo *Escherichia coli* y *Lactobacillus streptococos*, y virus, tales como Phage MS2 y poliovirus1. La fotocatalisis provoca la oxidación superficial, produciendo la desintegración de la célula mediante la generación de una división entre la pared de la ésta y la membrana.

- Limpieza de suelos contaminados

La descontaminación de suelos es otra interesante aplicación potencial del proceso de fotocatalisis. Dependiendo de la naturaleza de los contaminantes, el tratamiento puede realizarse en fase tanto acuosa como gaseosa.

- Degradación de fenoles

Los fenoles son compuestos muy tóxicos que producen un sabor desagradable en el agua. Los fenoles son degradados fácilmente mediante fotocatalisis, por tanto, ésta resulta eficaz en el tratamiento de agua residual procedente de la industria de fabricación de resinas fenólicas.

#### 1.3.2.3. Variables

Hay varios factores que influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de fotocatalisis y que consecuentemente, determinan la eficiencia global del proceso. A continuación se muestran los más importantes.

- Intensidad de la radiación

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).

- Características del 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 (Blesa y Sánchez, 2004).

El dióxido de titanio producido por Evonik Degussa GmbH bajo el nombre comercial de P25, que ha sido el empleado en los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo, es el catalizador no soportado más empleado debido a su gran efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja ( $55 \text{ m}^2/\text{g}$ ), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo (Blesa y Sánchez, 2004).

- Concentración del catalizador

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). Por lo tanto, se desea trabajar en la concentración óptima de catalizador para la cual se va a llegar a la completa mineralización del efluente en el menor tiempo posible.

- Naturaleza y concentración del contaminante

Una de las expresiones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood, que se presenta en la ecuación 1.1 (Blesa y Sánchez, 2004).

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

Donde:

$K_{\text{ads}}$ =Coeficiente de adsorción (L/mg).

$k$ =Constante cinética (mg/(L·min)).

$C$ =Concentración de DBS (mg/L).

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).

- pH

El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación.

El punto de carga cero (pzc) en el caso del  $\text{TiO}_2$  se encuentra a un pH de 6,5 (Blesa y Sánchez, 2004). Por debajo de dicho punto (medio ácido) la superficie del  $\text{TiO}_2$  está positivamente cargada y por encima (medio básico) negativamente. La molécula del surfactante que se desea eliminar, el dodecilsulfonato de sodio, tiene un anión sulfonato en su estructura, por tanto, bajo condiciones ácidas su degradación debería de ser mayor que en condiciones básicas. Consecuentemente, de forma general el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 < \text{pH} < 5$ ) (Blesa y Sánchez, 2004; Sánchez, 2011).

- Temperatura

Este parámetro no influye de forma significativa en la velocidad de las reacciones fotocatalíticas.

- 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).

- Aditivos

Ciertas sustancias pueden influir en la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas tienen influencia. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorecen la recombinación de pares  $e_{bc}^- - h_{bv}^+$  (Blesa y Sánchez, 2004).

#### 1.3.2.4. Fotocatálisis heterogénea con $TiO_2$

Distintos estudios han demostrado que el  $TiO_2$  es un eficiente fotocatalizador para la descomposición de compuestos orgánicos, virus, bacterias, fungicidas, algas, células cancerígenas, etc., los cuales pueden ser totalmente degradados hasta  $CO_2$  y  $H_2O$  (Garriga, 2007). Estos procesos de degradación son posibles debido a la alta capacidad oxidativa de los huecos y los radicales  $OH^\cdot$  generados. El potencial de oxidación de este radical, como ya se ha indicado anteriormente, es de 2,8 V.

En la Figura 1.9 se presenta esquemáticamente los procesos que tienen lugar sobre una partícula de  $\text{TiO}_2$  al ser irradiada con radiación de adecuada longitud de onda.

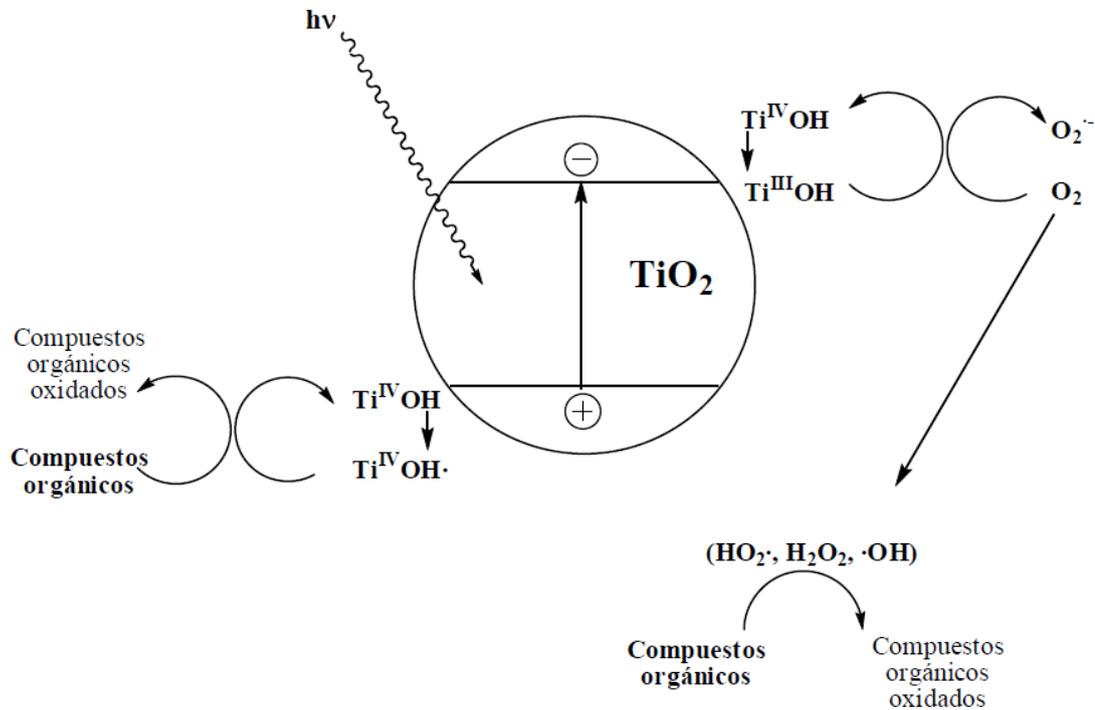


Figura 1.9. Resumen esquematizado de las diferentes etapas del proceso fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$  (Garriga, 2007).

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 ( $\lambda$ ) 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  $\text{TiO}_2$  los fotones con longitud de onda inferior a 387 nm tienen energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador (Blesa y Sánchez, 2004).

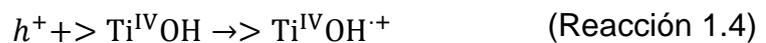
Esto implica la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y la consecuente formación de un par electrón-hueco, como puede verse en la reacción 1.3 (Andreozzi et al., 1999; Blesa y Sánchez, 2004; Parsons, 2004).



Para impedir la recombinación de los pares generados, se requiere que tanto la molécula donadora de electrones ( $\text{Red}_2$ ) como la receptora ( $\text{Ox}_1$ ) estén previamente adsorbidas en la superficie, antes de la excitación del catalizador por la radiación.

Tras la generación de pares  $e^-/h^+$ , tanto el  $e^-$  como el  $h^+$  migran rápidamente hacia la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Si el disolvente es agua, como es el caso del presente trabajo, ésta actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que dicha superficie se encuentra hidratada e hidroxilada.

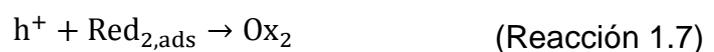
Aquí el  $h^+$  es atrapado bien por trampas de energía sub-superficial, generando la oxidación de los grupos hidroxilo superficiales ( $>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ ) a radicales hidroxilo ( $>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\cdot+}$ ), como puede verse en la reacción 1.4 (Parsons, 2004), o bien por trampas externas mediante donantes de electrones ( $\text{Red}_{2,\text{ads}}$ ).



Como se muestra en la reacción 1.5 (Parsons, 2004), el  $e^-$  es atrapado, bien por los radicales hidroxilo presentes en la superficie del catalizador ( $>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ ), dando lugar a especies de la forma  $\text{Ti}^{\text{III}}$  tales como el  $>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}$ , o bien por captadores de electrones ( $\text{Ox}_{1,\text{ads}}$ ).



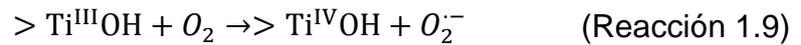
Consecuentemente la molécula donadora puede oxidarse mediante los  $>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\cdot+}$  o debido a la existencia de los huecos, como se muestra en las reacciones 1.6 (Parsons, 2004) y 1.7 (Andreozzi et al., 1999).



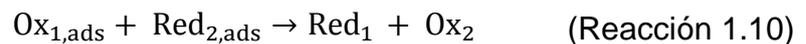
La molécula captadora puede reducirse debido a la transferencia de electrones, como se observa en la reacción 1.8 (Andreozzi et al., 1999).



Además, los  $>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}$  pueden reaccionar con el oxígeno disuelto y dar el radical superóxido ( $\text{O}_2^{-}$ ). Lo cual se contempla en la reacción 1.9 (Parsons, 2004).



De esta forma, las reacciones fotocatalizadas pueden resumirse en la reacción 1.10 (Blesa y Sánchez, 2004):



El resultado neto es la mineralización del contaminante, obteniéndose como producto final generalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 1.4. ANTECEDENTES

El aumento de la demanda de agua, mientras disminuyen las fuentes de la misma, hace necesaria la mejora de los procesos que permiten su reutilización.

Si se tiene en cuenta que actualmente se consume un promedio mundial de 200 L de agua por persona y día (<http://www.un.org/>), si se consiguiese separar las aguas negras de las grises y reutilizar estas últimas se conseguiría un ahorro importante de agua. Las aguas grises, debido a su procedencia ( Duchas, lavabos, lavadoras, etc.), incluyen restos de detergentes, jabones y productos de aseo personal. Uno de los compuestos más comunes en los detergentes es el dodecilbencenosulfonato de sodio. Éste presenta dificultades para ser degradado por métodos biológicos, por lo que es necesario recurrir a técnicas más sofisticadas para su eliminación tales como los procesos avanzados de oxidación. Estos procesos han sido ampliamente estudiados previamente para demostrar su viabilidad en la eliminación de diferentes compuestos, recogándose varias referencias en la Tabla 1.13.

O'Shea y Dionysiou (2012) realizaron un review sobre las PAOs más empleadas, explicando su funcionamiento y sus limitaciones. Wols y Hofman-Caris (2012) ofrecen una visión de parámetros fotoquímicos de reacción para una amplia gama de contaminantes orgánicos (fármacos, hormonas, pesticidas, etc.) en los PAOs UV.

La degradación del DBS también ha sido estudiada mediante diferentes PAOs, como se recoge en la Tabla 1.14.

Beltrán et al. (2000) y Méndez et al. (2005) han realizado estudios sobre la eliminación de DBS mediante diferentes técnicas de ozonización, consiguiendo una eliminación del 60 % en 24 horas ( $[DBS]_0=15$  mg/L) y del 83 % en 1 hora ( $[DBS]_0=10$  mg/L), respectivamente. Además, Méndez et al. (2008) han estudiado factores que mejoren el proceso de ozonización, como resulta la presencia de ácido gálico y húmico.

Otros autores, como González (2009) y Naldoni et al. (2011), han estudiado la eliminación de DBS mediante foto-fenton. En el primero de estos estudios se consiguieron resultados de eliminación del COT entre el 40 y el 80 % en 3 horas ( $[DBS]_0=150$  mg/L), y en el segundo se introdujeron ultrasonidos para aumentar el porcentaje de degradación del DBS, obteniéndose una eliminación del COT del 93 % en 1 hora ( $[DBS]_0=1$  mM).

No obstante, se ha prestado especial interés a la fotocatalisis aplicada a la eliminación del DBS, puesto que se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva.

En la Tabla 1.15 se muestran referencias de investigaciones relacionadas con la aplicación de la fotocatalisis a la eliminación del DBS. Dentro de estas puede observarse que la fotocatalisis se ha desarrollado por varias ramas. Por un lado, se ha planteado la fotocatalisis solar, puesto que la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía le otorga un importante y significativo valor medioambiental al proceso, constituyendo una tecnología sostenible (Hidaka et al., 1986; Hidaka et al., 1989). Por otro, la fotocatalisis heterogénea empleando lámparas (Lizama et al., 2005; Sánchez et al., 2010; Sánchez et al., 2011).

En los estudios sobre la fotocatalisis heterogénea, aplicada a la eliminación del DBS, que emplea lámparas convencionales se obtienen resultados positivos. Lizama et al. (2005) consiguió un porcentaje de eliminación del DBS del 100 % en 100 minutos ( $[DBS]_0=50$  mg/L).

Sánchez et al. (2010) estudió la aplicación de este tipo de fotocatalisis sobre aguas grises, en vez de sobre disoluciones sintéticas, obteniéndose la degradación completa de los surfactantes aniónicos presentes (incluido el DBS) en las aguas grises ligeras en 150 minutos, mientras que en las concentradas fue del 68 %. Sánchez et al. (2011) realizaron un estudio básico sobre el modelado cinético en el sistema experimental de la lámpara de mercurio del presente trabajo y además obtuvieron la mineralización completa para  $[DBS]_0=(50$  y  $100)$  mg/L a las 6 horas de iluminación.

Como se comprueba en los antecedentes anteriormente citados, la fotocatalisis heterogénea presenta una gran eficacia en la eliminación de DBS, por tanto, en este Trabajo de Fin de Carrera se ha tratado de profundizar más para ver la influencia de diferentes variables de operación y realizar estudios cinéticos.

Una de las cuestiones más importantes en el desarrollo de las aplicaciones fotocatalíticas es maximizar la eficiencia de la luz así como minimizar el consumo de energía de la fuente de luz. Los diodos emisores de luz (LEDs) parecen ser una alternativa prometedora para resolver algunos de los inconvenientes asociados al uso de las lámparas convencionales de mercurio, como pueden ser una baja eficiencia energética, una vida corta o la peligrosidad asociada al mercurio.

En la Tabla 1.16 se recogen referencias de estudios en los que se han empleado LEDs, si bien no se tienen muchas, ya que se han realizado pocos estudios de la aplicación de LEDs en fotocatalisis heterogénea.

Lapkin et al. (2008) investigaron sobre la viabilidad de emplear un reactor de LEDs en foto-oxidación para la eliminación de difenilbenzofurano (DPBF), obteniéndose una eliminación del 55 % en 4 horas empleando las condiciones experimentales más favorables.

Otros autores han estudiado la viabilidad del uso de reactores con LEDs en fotocatalisis heterogénea. Levine et al. (2011) compararon el porcentaje de eliminación de etanol alcanzado en sistema con LEDs frente al alcanzado empleando una lámpara de luz azul-negra, obteniéndose una eliminación del etanol del 80 y del 91 % en 20 horas, respectivamente. Natarajan et al. (2011) investigaron la posibilidad de emplear un reactor con LEDs para la eliminación de rodamina B (RhB) mediante fotocatalisis heterogénea, alcanzándose una eliminación del 74 % en 3 horas.

Cabe destacar que no se han encontrado estudios previos sobre la degradación de DBS mediante fotocatalisis heterogénea en un reactor con LEDs.

Tabla 1.13. Antecedentes relativos a la aplicación de diversos procesos avanzados de oxidación.

REFERENCIA	TÍTULO	MÉTODO DE ELIMINACIÓN	OBSERVACIONES
O'Shea, K.E., Dionysiou, D.D. 2012. The Journal of Physical Chemistry Letters, 3, 2112-2113	<i>Advanced Oxidation Processes for Water Treatment.</i>	Fenton Foto-fenton Fotocatálisis heterogénea Radiólisis	Review
Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M. 2012. Water Research 46, 2815-2827.	<i>Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water</i>	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Review: para más de 100 compuestos orgánicos da valores de rendimientos cuánticos, absorción molar y constantes de velocidad de reacción de ·OH.

Tabla 1.14 (1). Antecedentes relativos a la aplicación de diversos procesos avanzados de oxidación al DBS.

REFERENCIA	TÍTULO	MÉTODO DE ELIMINACIÓN	CONDICIONES INICIALES	OBSERVACIONES
Beltrán, F.J., García J.F., Álvarez P.M. 2000. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39, 2221-2227	<i>Sodium Dodecylbenzenesulfonate Removal from Water and Wastewater. 2. Kinetics of the Integrated Ozone-Activated Sludge System</i>	Ozonización junto con fangos activos	[DBS] <sub>0</sub> = 15 mg/L, V=40 mL, T=20°C, [O <sub>3</sub> ]=(50, 100, 150, 200) mg/L	Degradación del 60% del DBS en un día
González, R. 2009. Trabajo Fin de Carrera, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, Universidad de Cantabria.	<i>Eliminación de dodecibenzenosulfonato (DBS) presente en aguas grises empleando procesos avanzados de oxidación.</i>	Fenton UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fenton: [DBS] <sub>0</sub> =(150, 300) mg/L, [Fe <sup>+2</sup> ]=(0-270) mg/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=(150-1594) mg/L, V= 0,75 mL, pH=3 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : [DBS] <sub>0</sub> = (50, 100, 200) mg/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=(0-5100) mg/L, V=0,75 L; T=20 °C	Porcentaje de COT mediante fenton entre 40 y 80%  Con UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> se puede eliminar el 100 % del COT

Tabla 1.14 (2). Antecedentes relativos a la aplicación de diversos procesos avanzados de oxidación al DBS.

REFERENCIA	TÍTULO	MÉTODO DE ELIMINACIÓN	CONDICIONES INICIALES	OBSERVACIONES
Méndez, J.D., Sánchez, M., Rivera, J., Bautista, M.I., Ferro, M.A. 2005. Carbon, 43 (14), 3031-3034	<i>Ozonation in aqueous phase of sodium dodecylbenzenesulphonate in the presence of powdered activated carbon</i>	Ozonización	[DBS] <sub>0</sub> =10 mg/L, V=1 L, pH=7, [O <sub>3</sub> ]=4·10 <sup>-4</sup> M	Mejora de la ozonización con carbón activo en polvo: degradación del DBS del 83 % en 60 minutos
Méndez, J.D., Sánchez, M., Rivera, J., Ferro, M.A., Bautista, M.I. 2008. Journal of Colloid and Interface Science, 325, 432-439	<i>Behavior of two different constituents of natural organic matter in the removal of sodium dodecylbenzenesulfonate by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>-based advanced oxidation processes</i>	Ozonización	[DBS] <sub>0</sub> =10 mg/L, V=1 L, T=25 °C	La presencia de ácido gálico o ácido húmico en bajas concentraciones (1 mg/L) aumenta la degradación del DBS
Naldoni, A., Schiboula, A., Bianchi, C.L., Bremner, D.H. 2011. Water, Air, and Soil Pollution, 215 (1-4), 487-495	<i>Mineralisation of surfactants using ultrasound and the advanced fenton process</i>	Ultrasonidos junto foto-fenton	[DBS] <sub>0</sub> = 1 mM, V=0,5 L, pH=2,5, T=(20, 40)°C	Con la temperatura a 40 °C la mineralización aumenta Al introducir ultrasonidos la degradación aumenta
Sanz, J., Lombraña, J. I., Ma De Luis, A., Varona, F. 2003. Environmental Technology, 24 (7), 903-911	<i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> chemical oxidation for high loaded effluents: A degradation kinetic study of LAS surfactant wastewaters</i>	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[LAS] <sub>0</sub> =2500 mg/L, V=0,75 L, pH=(2,2-7)	En menos de una hora se alcanza una degradación del 50% Existencia de un punto crítico donde la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no influye en la degradación

Tabla 1.15. Antecedentes relativos a la aplicación de fotocatalisis en DBS en disoluciones sintéticas o en aguas grises.

REFERENCIA	TÍTULO	MÉTODO DE ELIMINACIÓN	CONDICIONES INICIALES	OBSERVACIONES
Hidaka, H., Kubota, H., Grätzel, M., Pelizzetti, E., Serpone, N. 1986. Journal of Photochemistry, 35, 219-230	<i>Photodegradation of surfactants II: Degradation of sodium dodecylbenzene sulphonate catalysed by titanium dioxide particles</i>	Fotocatálisis con luz solar	[TiO <sub>2</sub> ]=2 g/L, [DBS] <sub>0</sub> =(50, 500, 1000) mg/L, V=37 mL, T=37 °C	Influencia del O <sub>2</sub> en el proceso fotocatalítico
				Uso de catalizadores de TiO <sub>2</sub> dopados
Hidaka, H., Yamada, S., Suenaga, S., Kubota, H., Serpone, N., Pelizzetti, Grätzel, M. 1989. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 47, 103-112	<i>Photodegradation of surfactants V: Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure</i>	Fotocatálisis con luz solar	[DBS] <sub>0</sub> =1 mM, [TiO <sub>2</sub> ]=2 g/L, V=0,5 L, aireación	A las 2 horas el DBS se degrada por completo
Lizama, C., Bravo, C., Caneo, C., Ollino, M. 2005. Environmental Technology, 26 (8), 909-914	<i>Photocatalytic Degradation of Surfactants With Immobilized TiO<sub>2</sub>: Comparing Two Reaction Systems</i>	Fotocatálisis heterogénea	[DBS] <sub>0</sub> =50 mg/L, V=1 L, pH=(2-7), T=25 °C	Estudio de las variables que influyen en el proceso
Sánchez, M., Rivero M.J., Ortiz I. 2010. Desalination 262, 141-146	<i>Photocatalytic oxidation of grey water over titanium dioxide suspensions</i>	Fotocatálisis heterogénea	[TiO <sub>2</sub> ]=(0,5, 1, 2, 3) g/L, [Aguas grises]=(0,5, 2, 5) g/L, V=0,75 L, T=Ambiente	Identificación de intermedios
				La degradación completa en las aguas grises ligeras, mientras que en las concentradas fue del 68 % en 150 minutos
Sánchez, M., Rivero M.J., Ortiz I. 2011. Applied Catalysis B: Environmental 101, 515-521	<i>Kinetics of dodecylbenzenesulphonate mineralisation by TiO<sub>2</sub> photocatalysis</i>	Fotocatálisis heterogénea	[TiO <sub>2</sub> ]=(0,5-5) g/L, [DBS] <sub>0</sub> =(50-200) mg/L, V=0,75 L, T=Ambiente	Mismas condiciones que en el presente trabajo
				Mineralización completa para [DBS] <sub>0</sub> =(50, 100) mg/L

Tabla 1.16. Antecedentes relativos a la utilización de reactores con LEDs.

REFERENCIA	TÍTULO	MÉTODO DE ELIMINACIÓN	CONDICIONES INICIALES	OBSERVACIONES
Lapkin, A.A., Boddub, V., Aliev, G.Z., Goller, B., Polisski, S., Kovalev, D. 2008. Chemical Engineering Journal 136, 331-336	<i>Photo-oxidation by singlet oxygen generated on nanoporous silicon in a LED-powered reactor</i>	Foto-oxidación	$[DPBF]_0=1$ mmol/L, $Q_{DPBF}=40$ mL/min, $V=9,5$ mL,	Reactor con LEDs
Levine, L. H., Richards, J.T. 2011. Journal of the Air & Waste Management Association, 61(9), 932-940	<i>Feasibility of Ultraviolet Light Emitting Diodes as an Alternative Light Source for Photocatalysis</i>	Fotocatálisis heterogénea	Aire con $[EtOH]_0=50$ mg/L, Hr=72 %, T= 25 °C	Reactor con LEDs
				Comparación con una lámpara de luz azul-negra Degradación del etanol del 80 % y mineralización del 28% (frente al 91% y 44%, respectivamente con la lámpara)
Natarajan, T.S., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H.C., Tayade, R.J. 2011. Chemical Engineering Journal 169, 126-134	<i>Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye</i>	Fotocatálisis heterogénea	$[TiO_2]=1,6$ g/L, $[RhB]_0=2,08 \cdot 10^{-5}$ M, $V=2$ mL	Reactor con LEDs
				Condiciones óptimas de degradación: $[TiO_2]=1,6$ g/L, $[RhB]_0=6,26 \cdot 10^{-5}$ M , pH= 3,05

## 1.5. OBJETIVO Y ALCANCE DEL PROYECTO

Estudios previos han demostrado la viabilidad de la eliminación de DBS mediante fotocátalisis heterogénea empleando  $\text{TiO}_2$  como catalizador.

El planteamiento de ésta como alternativa tecnológica para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua puede presentar la ventaja de llevarse a cabo con luz solar. Pero como el rendimiento del  $\text{TiO}_2$  con luz solar es muy bajo se plantea la necesidad de emplear iluminación artificial. Una opción tradicional son las lámparas de mercurio de media presión, y otra más novedosa los diodos emisores de luz.

Para el diseño de un sistema que permita eliminar este compuesto del agua es necesario el modelado del proceso. Por ello el primer objetivo de este trabajo es el estudio y modelado cinético de la eliminación de DBS mediante el ajuste a modelos ampliamente empleados como el de pseudo-primer orden, segundo orden y Langmuir-Hinshelwood.

Para diseñar un proceso sostenible también es necesario minimizar el consumo energético, por ello, en este proyecto se plantea el estudio de la viabilidad de la eliminación de DBS mediante fotocátalisis heterogénea en un reactor de LEDs frente a uno con lámpara de mercurio. Los LEDs presentan la ventaja de tener un menor consumo energético y una mayor vida útil que las lámparas convencionales. Además se pueden conseguir LEDs que emitan en una longitud de onda específica, proporcionando un mejor aprovechamiento energético. En este segundo tipo de reactor otro objetivo es el estudio de la influencia de la intensidad de radiación en la cinética del proceso.

## **2. DESARROLLO**

## 2.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO EXPERIMENTAL

### 2.1.1. Reactivos empleados

#### 2.1.1.1. Dodecilbencenosulfonato de sodio

El dodecilbencenosulfonato de sodio es un surfactante del tipo aniónico que pertenece a los sulfonatos de alquilbenceno lineales. Este tipo de surfactantes son aquellos en los que su zona polar está cargada negativamente, y en ellos el contraión ejerce una escasa influencia sobre las propiedades superficiales de estas sustancias (Lizama et al., 2005; Sánchez, 2007).

Este surfactante es uno de los más empleados en la fabricación de jabones y detergentes, de ahí que se encuentre frecuentemente en las aguas grises.

La formula química es la que se presenta en la Figura 2.1.

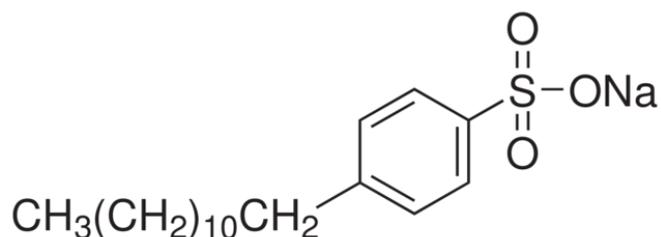


Figura 2.1. Estructura del DBS.

El compuesto empleado fue suministrado por Sigma-Aldrich Química S.A. Se encuentra en estado sólido, en forma de polvo, siendo su color amarillo claro. La molécula de DBS tiene un peso molecular de 348,5 g/mol. Entre los peligros cabe destacar la toxicidad aguda (DL50 oral en ratas de 438 mg/kg) (<http://www.sigmaaldrich.com>).

### 2.1.1.2. Dióxido de titanio

Se trata de un semiconductor capaz de producir pares electrón - hueco por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UVA), con longitudes de onda menores de 387 nm, de ahí que sea muy fotorreactivo. Es barato, no tóxico y química y biológicamente inerte (Blesa y Sánchez, 2004; Rivero et al., 2012; Sánchez et al., 2011).

El dióxido de titanio es el catalizador que fue usado en los diferentes experimentos. En concreto el TiO<sub>2</sub> empleado fue del tipo P25, suministrado por Evonik Degussa GmbH.

Éste consiste en una mezcla en masa 70% de anatasa y 30% de rutilo. Se trata de un material no poroso. Consiste en cristales con un tamaño medio de partícula de 30 nm que forman agregados de un diámetro aproximado de 0,1 µm (Natarajan et al., 2011).

En la Tabla 2.1 se muestran otras propiedades físico-químicas del TiO<sub>2</sub> P25.

Tabla 2.1. Características físico-químicas del TiO<sub>2</sub> P25 (Natarajan et al., 2011; <http://corporate.evonik.com> ).

Área Superficial Específica (BET) (m <sup>2</sup> / g)	pH (4% de dispersión en agua)	Tamaño medio de partícula (nm)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Punto de fusión (°C)
55	3,5 - 4,5	Aprox. 30	3,7	1850

El TiO<sub>2</sub> tiene un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el P25 posee un valor de punto isoeléctrico alrededor de pH 6,5 (Blesa, Sánchez, 2004). Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, dependiendo del valor del pH el catalizador se encuentra cargado positiva o negativamente.

### 2.1.2. Descripción del equipo experimental

En este apartado del trabajo se especifica que tipo de equipos se han utilizado para llevar a cabo los diferentes experimentos de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  para el estudio de la degradación del DBS.

Dichos experimentos se han realizado en dos sistemas experimentales diferentes, el primero empleando como fuente luz UV una lámpara de mercurio y el segundo usando diodos emisores de luz.

#### 2.1.2.1 Sistema con lámpara de mercurio

Este sistema experimental está formado por un reactor, una lámpara de mercurio y su correspondiente fuente de alimentación, un equipo de refrigeración y un agitador magnético.

En la Figura 2.2 se presenta el equipo experimental empleado.



Figura 2.2. Sistema experimental con lámpara de mercurio.

- Reactor

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

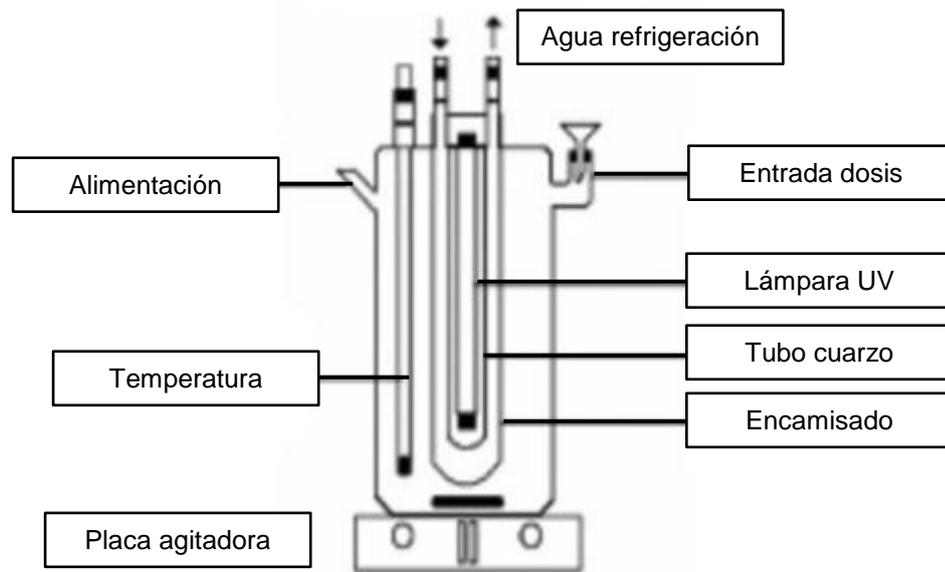


Figura 2.3. Heraeus Laboratory UV Reactor.

Por el cuerpo central se coloca la camisa de refrigeración, y a su vez, dentro esta, el tubo de inmersión para la lámpara (ambos elementos son de cuarzo para evitar interferir con la radiación). Las dos bocas laterales se emplean para la introducción de la sonda de temperatura, como toma de muestras y para introducir la muestra a tratar.

- Lámpara de vapor de mercurio

La lámpara empleada en los experimentos es una lámpara de vapor de mercurio de media presión, en concreto el modelo TQ150 z1 de la marca Heraeus. Se dispone de una fuente de suministro de electricidad Noblelight (Heraeus) de 150 W de potencia para el funcionamiento de la lámpara.

El espectro de emisión de la lámpara, que se muestra en la Figura 2.4, comprende entre 200 y 600 nm, encontrándose el pico de emisión más alto a los 366 nm.

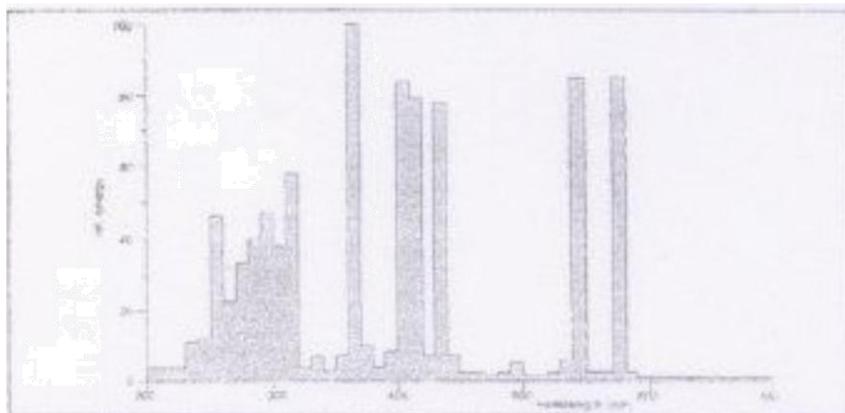


Figura 2.4. Espectro de emisión de la lámpara Heraeus TQ150 z1.

La cuantificación de la radiación emitida por la lámpara se llevó a cabo mediante una actinometría (experimento basado en la fotodescomposición del peróxido de hidrógeno), que se recoge con detalle en el Anexo I.

- Equipo de refrigeración

Con el fin de mantener constante la temperatura del medio de reacción, y evitar su calentamiento debido al funcionamiento de la lámpara, se utiliza un equipo de refrigeración externo de la marca Polyscience con controlador digital. Este equipo hace circular continuamente una mezcla de agua/etilenglicol al 30% a través de la camisa de refrigeración del reactor a una temperatura tal que se asegure mantener la temperatura deseada en el medio de reacción. La sonda de temperatura que se emplea es una sonda RTD de platino (4 mm de diámetro y 154 mm de longitud) para medir continuamente la temperatura del medio de reacción.

- Placa agitadora

El reactor se coloca sobre un agitador magnético (P-Selecta Agimatic-S) para asegurar una mezcla homogénea en el medio de reacción y evitar que el catalizador se deposite.

### 2.1.2.2. Sistema con diodos emisores de luz

Un reactor, una carcasa, unas tiras con LEDs, un centro de medidas, una sonda de medida de pH y temperatura, una sonda de medida de oxígeno disuelto (OD) y temperatura, una placa agitadora, un ventilador y un compresor forman parte de este sistema experimental.

En la Figura 2.5 se muestra dicho sistema.



Figura 2.5. Sistema experimental con LEDs.

- Reactor

Consiste en un vaso de vidrio cilíndrico de 0,8 L de capacidad fabricado a medida.

- Carcasa

Se tiene una carcasa cilíndrica con tapa, ambas de PVC. La finalidad de este conjunto es recubrir el reactor, evitar que salga radiación del sistema y servir como soporte para las tiras de LEDs.

Ha sido construida específicamente para la realización de los experimentos llevados a cabo durante este trabajo.

En el cuerpo de la carcasa existen tres bocas. Una de ellas tiene como función la toma de muestras y las otras sirven para introducir las sondas de medida de pH y OD en el interior del reactor.

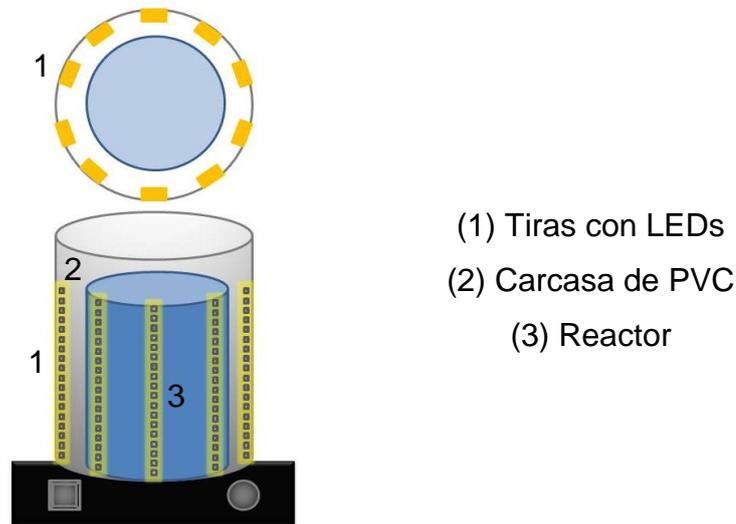


Figura 2.6. Diagrama esquemático del reactor de LEDs.

- Tiras con LEDs

Los LEDs empleados son del tipo OSA Opto Light Series 400. La longitud de onda de su emisión está comprendida entre 375 y 380 nm. El voltaje total empleado es de 3,2 V, teniéndose una corriente directa para cada LED de 20 mA y siendo la potencia consumida por el conjunto de LEDs de aproximadamente 13 W.

Se tienen 10 tiras colocadas en la carcasa que rodea al reactor, teniendo cada una 18 LEDs y proporcionando 0,2 m de longitud de zona de iluminación.

- Centro de medidas

Se trata de un cuadro suministrado por APRIA Systems en el que se encuentra el interruptor de encendido y apagado del sistema experimental. Además posee un interruptor por cada par de tiras de LEDs, de forma que puedan encenderse y apagarse de manera independiente, controlando así la cantidad de energía radiada.

Incluye un panel CRISON Multimeter 44, suministrado por CRISON Instruments, S.A., en el que aparecen las medidas tomadas por las dos sondas del equipo.

La sonda de medida de pH (electrodo CRISON 5335) sirve para medir de forma continua el pH. En el caso de la sonda de medida de oxígeno disuelto se trata de un electrodo CRISON 6050, el cual mide la concentración de OD en continuo. Ambas sondas también miden en continuo la temperatura de la disolución.

- Placa agitadora

Para asegurar una mezcla homogénea en el medio de reacción y evitar que el catalizador se deposite el reactor se sitúa este último sobre un microagitador magnético (VELP 51064).

- Compresor

Para evitar que el contenido de oxígeno disuelto disminuya se utiliza a modo de sistema de aireación un compresor del tipo Eolo 3200 de RESUN, el cual se muestra en la Figura 2.7. Éste tiene una potencia de 3 W y proporciona un flujo de aire en continuo de 2,2 L/min.



Figura 2.7. Compresor Eolo 3200.

### 2.1.3. Planificación y metodología experimental

El estudio de la degradación del DBS mediante fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  se realiza mediante el seguimiento de la evolución con el tiempo de distintos parámetros manteniendo la radiación UV constante a lo largo del experimento.

En el sistema experimental con la lámpara de mercurio se realizaron once experimentos, recogiendo sus condiciones en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2. Experimentos realizados en el sistema experimental de la lámpara de mercurio para estudiar la influencia de  $[\text{DBS}]_0$ .**

$[\text{DBS}]_0$ (mg/L)	$[\text{TiO}_2]$ (g/L)
50	0,5
	1
	2
	3
	5
100	0,5
	2
	5
150	0,5
	2
	5

En la Tabla 2.3 se tienen las condiciones de los experimentos llevados a cabo en el sistema experimental con LEDs.

**Tabla 2.3. Condiciones de los experimentos realizados en el sistema experimental de LEDs.**

$[\text{DBS}]_0$ (mg/L)	$[\text{TiO}_2]$ (g/L)	Tiras de LEDs
50	1	10
		8
		6
		4
		2

Se llevaron a cabo experimentos por duplicado en ambos sistemas, para poder asegurar la fiabilidad de los resultados obtenidos, resultando una desviación menor del 5% en el caso del sistema experimental de LEDs.

Los experimentos se realizaron siguiendo la siguiente metodología:

- Se prepara la disolución de DBS.
- Se añade la concentración de catalizador que se va a estudiar y se agita a una velocidad de 600 rpm en un matraz durante 30 minutos para que se produzca la adsorción.
- Una vez transcurrido este tiempo se coge muestra, se enciende el equipo de refrigeración (en el caso del sistema con la lámpara) y la fuente de luz (lámpara de mercurio o tiras de LEDs, dependiendo del sistema con el que se trabaje).
- Se deja calentar durante un minuto la fuente de luz.
- Se introduce la mezcla de reacción en el reactor y se empieza a contar el tiempo del experimento.
- Con una jeringa y un tubo de plástico se toma muestra del reactor cada 20 minutos durante la primera hora, cada media hora durante la segunda hora y posteriormente cada hora. En el caso del sistema experimental con LEDs además en el momento que se toma cada muestra se anota la temperatura, el pH y el OD que indica la pantalla del multicentro de medida.
- La muestra tomada se pasa por un filtro de polipropileno de 0,45  $\mu\text{m}$  del tipo OlimPeak (Teknokroma).
- Se analizan los distintos parámetros de los que se desea conocer su evolución con el tiempo.

En la Figura 2.8 se observan los filtros empleados en los experimentos.



Figura 2.8. Filtros OlimPeak 45 µm.

La Figura 2.9 contiene los pasos esenciales en el procedimiento experimental a seguir:



Figura 2.9. Esquema del procedimiento experimental.

---

## 2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

La caracterización del DBS se ha llevado a cabo a mediante la utilización de diferentes técnicas analíticas.

### 2.2.1. Espectrofotometría de absorción UV

Para determinar la concentración de DBS en la disolución de emplea la espectrofotometría UV-Vis. El espectrofotómetro utilizado es del tipo Shimadzu UV-1800. Las medidas en el espectrofotómetro se llevaron a cabo utilizando una cubeta de cuarzo, modelo 100-QS de Hellma Analytics, con 10 mm de paso de luz.

En la Figura 2.10 se muestra una de las cubetas empleadas.



Figura 2.10. Cubeta.

La absorción de este tipo de radiación se produce como consecuencia de la excitación de los electrones externos de los átomos a niveles de energía superiores (Olsen, 1990; Silva, García, 2006).

La espectrofotometría se basa en dicha absorción por parte de las moléculas, estando esta relacionada linealmente con la concentración del compuesto a través de la ley de Lambert-Beer (Skoog et al, 1997).

La ecuación 2.1 muestra la expresión de la ley de Lambert-Beer.

$$A = \varepsilon \cdot d \cdot C \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde:

$A$  = Absorbancia (A)

$\varepsilon$  = Absortividad molar ( $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$d$  = Distancia (cm)

$C$  = Concentración molar (moles/l)

Para poder conocer la concentración del surfactante, se debe de saber a que longitud de onda el compuesto absorbe mayor cantidad de luz UV. En el caso del DBS, al igual que en el resto de LAS, esto ocurre a una  $\lambda$  de 223 nm (Schmitt, 2001).

En la Figura 2.11 se tiene el espectrofotómetro empleado.



Figura 2.11. Espectrofotómetro Shimadzu UV-1800.

El procedimiento seguido para la obtención de la absorbancia es el que 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 223 nm.

- Gracias a la recta de calibrado que se muestra en la Figura 2.12 se obtiene la concentración de DBS presente en la muestra en función del valor de absorbancia que se lee en el espectrofotómetro.

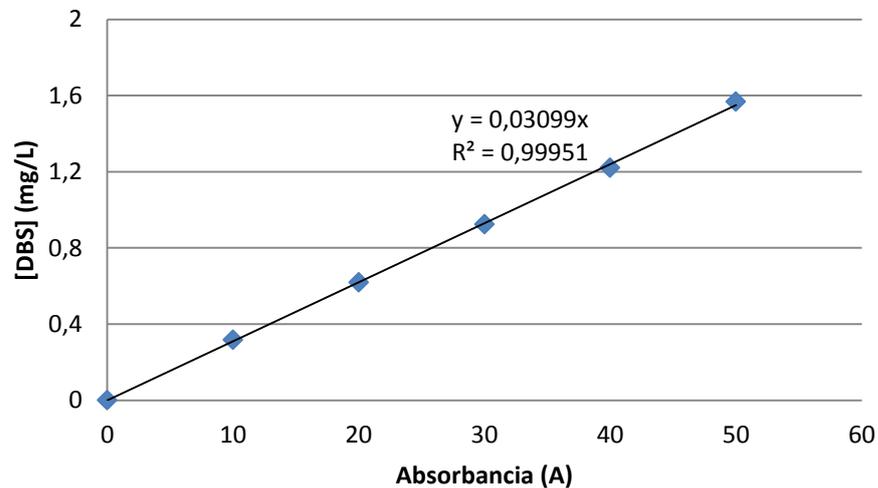


Figura 2.12. Recta de calibrado del espectrofotómetro.

Esta recta de calibrado es válida para valores de absorbancia inferiores a 1,6, en el caso de que los valores sean superiores se deben de diluir las muestras.

### 2.2.2. Análisis del carbono orgánico total

El carbono orgánico total (COT) mide la cantidad de carbono presente en la muestra debido a compuestos orgánicos.

El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante porque valores de COT cercanos a cero garantizan que se está eliminando el contaminante orgánico, es decir, el DBS en este caso.

Mediante oxidación química a alta temperatura y el posterior análisis del CO<sub>2</sub> generado por infrarrojo no dispersivo (IRND) se determina el COT de una muestra.

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 la ecuación 2.2:

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

El equipo efectúa el análisis mediante la combustión a alta temperatura de la muestra y posterior análisis del CO<sub>2</sub> generado por infrarrojo no dispersivo, de acuerdo al Standard Method 5310 B.

En dicho procedimiento el gas portador (aire puro) fluye a través de una columna de oxidación rellena con un catalizador con un flujo de 150 mL/min y a una temperatura de 650 °C. Cuando se introduce la muestra en la columna catalítica a través del muestreador, el CT de la muestra es oxidado para formar CO<sub>2</sub>. El gas portador que transporta los productos de combustión desde el catalizador es enfriado y deshumificado en el deshumificador antes de llegar al IRND, donde es analizado el CO<sub>2</sub> generado. Previo al detector de infrarrojo no dispersivo, el gas pasa a través de una columna para la eliminación de compuestos halogenados que puedan dañar al detector. La señal que llega al detector de IRND forma un pico del cual se obtiene su área. Para conocer la concentración de CT en la muestra se utiliza una recta de calibrado que se ha realizado anteriormente en la cual se relaciona la concentración de CT con el área del pico. El carbono total representa la medida del COT y del CI.

La medida del carbono inorgánico se realiza siguiendo el siguiente procedimiento:

La muestra previamente acidificada es mezclada con el gas portador (aire puro) para convertir únicamente el carbono inorgánico de la muestra a CO<sub>2</sub>. El dióxido de carbono es detectado en el IRND y la concentración de carbono inorgánico es cuantificada de la misma manera que con la medida del carbono total. En este caso, el carbono inorgánico es una combinación de carbonato y bicarbonato.

El análisis del COT se lleva a cabo empleando el equipo Shimadzu TOC-V CPH, mostrándose en la Figura 2.13 y recogándose sus características en la Tabla 2.4.



Figura 2.13. Equipo empleado en la medida del COT.

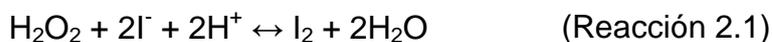
Tabla 2.4. Características del equipo Shimadzu TOC-V CPH.

<b>Método de Medida</b>	Oxidación catalítica mediante combustión a 680 °C. Medida a través de un detector de infrarrojo no dispersivo
<b>Tipo de muestras a las que es aplicable</b>	Muestras acuosas
<b>Rango de medida</b>	TC: 0 a 25000 IC: 0 a 30000
<b>Limite de detección</b>	4 µg/L
<b>Exactitud en la medida</b>	CV: máximo 1,5%
<b>Tiempo de medida</b>	TC: aproximadamente 3 minutos IC: aproximadamente 3 minutos
<b>Volumen muestra de inyección</b>	10 a 2000 µL
<b>Consumo de Gas</b>	Aproximadamente 1440 L/mes (operando 8 horas/día y 5 días/semana)

### 2.2.3. Valoración iodométrica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La concentración de peróxido de hidrógeno en las muestras tomadas a lo largo del experimento se determina mediante valoración iodométrica de forma inmediata tras tomar la muestra, empleándose almidón como indicador para identificar el punto final de la valoración.

La iodometría es un método volumétrico indirecto, donde un exceso de iones ioduro se añaden a una solución que contiene un agente oxidante que reacciona produciendo una cantidad equivalente de yodo, que se valora con una solución de tiosulfato sódico (reacciones 2.1 y 2.2) (García, 2007).



Como la reacción 2.1 es lenta, normalmente es catalizada mediante iones molibdato.

El procedimiento a seguir para el análisis es el siguiente:

- Se añaden a un vaso de precipitados 10 mL de una disolución ácida (200 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 800 mL de H<sub>2</sub>O y 0,18 g de amonio molibdato) y 10 mL de una solución de KI al 1% peso/volumen. Siendo todos los reactivos suministrados por Panreac.
- Se añade un volumen conocido de muestra ( $V_{\text{muestra}}$ ). La solución toma un color amarillo.
- Se comienza a valorar con Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,1N (Panreac). Cuando la solución tome un color amarillo brillante o dorado, se añaden unas gotas de solución de almidón al 1% como indicador (Panreac). El color de la solución pasará a azul oscuro.
- Se continúa valorando hasta la desaparición de color de la solución.

- La concentración de peróxido de hidrógeno en la muestra valorada se calcula mediante la ecuación 2.3:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left( \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Muestra}}} \right) \cdot \frac{PM_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = \left( \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Muestra}}} \right) \cdot 1700 \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

## 2.4. Medida del pH y del oxígeno disuelto

En el caso del pH se realizan las mediciones mediante un pHmetro, empleándose en los experimentos con la lámpara de mercurio un pHmetro CRISON BASIC 20 (Figura 2.14), y en el caso de los experimentos con LEDs un electrodo CRISON 5335 y el Multimeter 44. El calibrado previo se realiza, en ambos casos, utilizando disoluciones tampón CRISON de pH=4,00 y pH=7,02.



Figura 2.14. PHmetro CRISON BASIC 20.

En el caso del sistema con la lámpara, el electrodo antes de ser introducido en la muestra debe ser lavado con agua destilada y secado con papel limpio, posteriormente se introduce en la misma, agitada, para proceder a la medida del pH. Con el electrodo del otro sistema no es necesario realizar estas acciones, puesto que mide en continuo y no se saca de la disolución.

La medida del OD únicamente se lleva a cabo en el sistema experimental que tiene LEDs, para ello se utiliza una sonda de medida de oxígeno disuelto (electrodo CRISON 6050) que mide en continuo.

# **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. SISTEMA CON LÁMPARA DE MERCURIO**

Para aplicar la fotocatalisis heterogénea en este sistema, se sigue el proceso experimental desarrollado en el apartado 2.1.3.

Se estudia la influencia sobre el proceso tanto de la concentración inicial de surfactante, siendo en este caso el DBS, como de la concentración de catalizador, tratándose de  $\text{TiO}_2$ . Además se realiza un estudio cinético de la degradación del DBS.

#### **3.1.1. Influencia de la concentración inicial de DBS**

Para poder determinar la influencia de la concentración inicial de DBS se realizan diversos experimentos, tomando dicha variable los valores de 50, 100 y 150 mg/L y manteniéndose constante la concentración de  $\text{TiO}_2$  entre 0,5 y 5 g/L.

Para conocer la concentración de surfactante a un tiempo determinado se mide la absorbancia de la muestra tomada con un espectrofotómetro y se emplea la recta de calibrado mostrada en la Figura 2.12 para pasar dicha medida de absorbancia a concentración.

Se analiza el grado de eliminación alcanzado por el DBS, para una misma concentración de catalizador y distintas concentraciones iniciales de DBS.

En la Figura 3.1 se representa la evolución de la concentración de DBS con el tiempo de iluminación para poder determinar la influencia de la concentración inicial de DBS para disoluciones con una concentración de  $\text{TiO}_2$  de 0,5 g/L

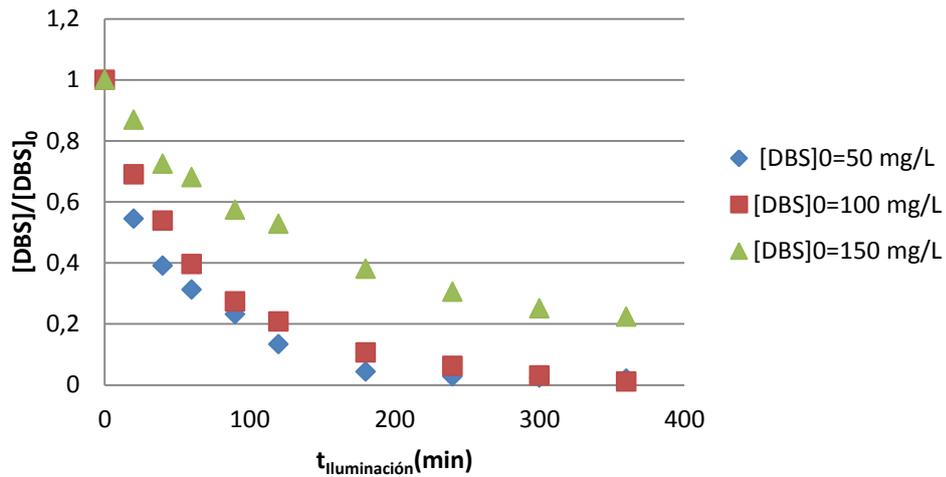


Figura 3.1. Degradación de DBS con el tiempo de iluminación para  $[TiO_2]=0,5$  g/L.

Se aprecia que la concentración del DBS disminuye conforme aumenta el tiempo que la disolución es sometida a la radiación UV. Además se observa que cuanto mayor es la concentración inicial de DBS más lento es el proceso de eliminación. Cuando la concentración inicial es de 50 o 100 mg/L, en 6 horas se consigue la eliminación total del DBS, pero cuando es de 150 mg/L en este mismo tiempo se alcanza una eliminación del 80 %, necesitándose más tiempo para la eliminación total.

La influencia de la concentración inicial de DBS cuando se tienen 2 g/L de  $TiO_2$ , se representa en la Figura 3.2. En ésta se aprecia que la tendencia es similar a la de los experimentos realizados para una concentración de 0,5 g/L de  $TiO_2$ , disminuyendo la concentración de surfactante con el tiempo de iluminación. Además puede observarse que en 6 horas no se alcanza el 100 % de la eliminación en ninguno de los experimentos.

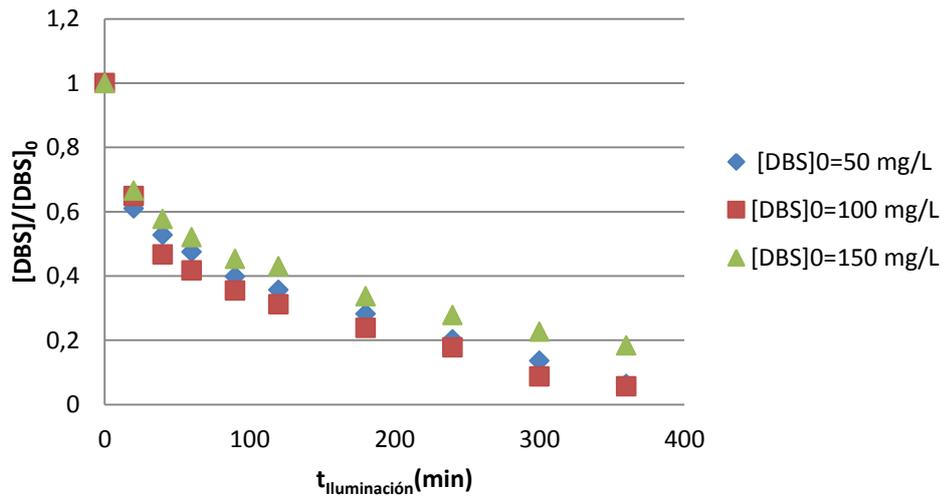


Figura 3.2. Degradación de DBS con el tiempo de iluminación para  $[\text{TiO}_2]=2 \text{ g/L}$ .

En la Figura 3.3 se observa el comportamiento cuando se emplean 5 g/L de  $\text{TiO}_2$ , resultando similar al de cuando se utilizan 2 g/L.

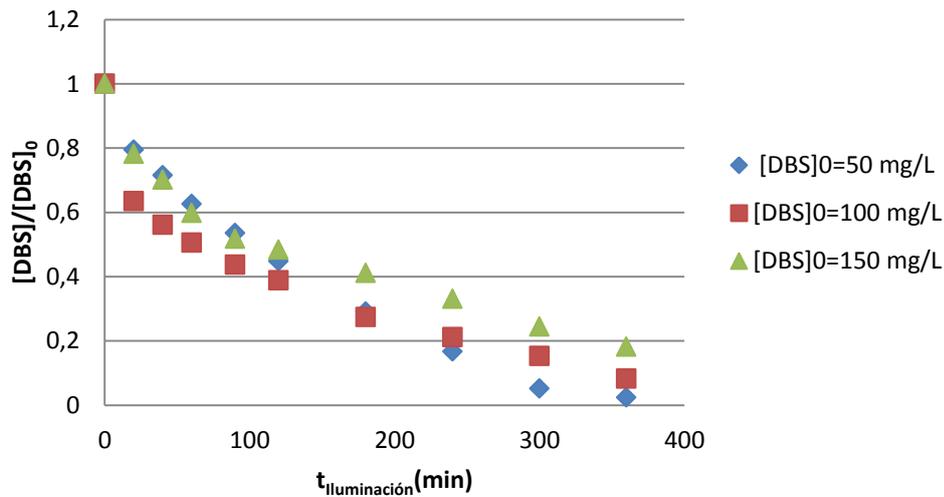


Figura 3.3. Degradación de DBS con el tiempo de iluminación para  $[\text{TiO}_2]=5 \text{ g/L}$ .

Además, teniendo en cuenta los resultados recogidos en las tres Figuras anteriores, se puede afirmar que, para un tiempo determinado de iluminación de la lámpara, el grado de eliminación de DBS alcanzado es mayor cuanto menor sea la concentración inicial de dicho surfactante.

Lo anterior se debe a que a medida que la concentración inicial de DBS aumenta, la eficiencia fotónica disminuye, puesto que la superficie del catalizador se satura (todos sus centros activos se encuentran ocupados),

provocando la disminución de la actividad del catalizador y, consecuentemente, una menor eliminación del surfactante.

La Tabla 3.1 recoge los porcentajes de eliminación alcanzados en los experimentos mostrados en las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 para un tiempo de 6 horas.

**Tabla 3.1. Porcentajes de eliminación de DBS alcanzados.**

<b>[TiO<sub>2</sub>] (g/L)</b>	<b>[DBS]<sub>0</sub> (mg/L)</b>	<b>Eliminación DBS (%)</b>
0,5	50	97,9
	110	98,8
	150	77,6
2	50	93,6
	100	94,4
	150	81,6
5	50	97,7
	100	91,7
	150	81,9

En estudios realizados anteriormente con el mismo equipo experimental se observó que sin añadir ningún tipo de catalizador a las disoluciones de DBS la concentración de dicho surfactante disminuía a medida que aumentaba el tiempo de exposición a la radiación UV, obteniéndose porcentajes de eliminación mayores del 90 % en 1 hora (para [DBS]<sub>0</sub>=50 mg/L). No obstante, el porcentaje de mineralización del DBS para el mismo tiempo fue mínimo, teniéndose una disminución del COT menor del 5 %. Por lo tanto, solo con la aplicación de luz UV a la muestra se puede conseguir la eliminación del DBS pero no su mineralización (González, 2009). Esto justifica la necesidad de usar el catalizador.

También se analiza el comportamiento del pH de la disolución, mostrándose su variación con el tiempo de la Figura 3.4 a la 3.6.

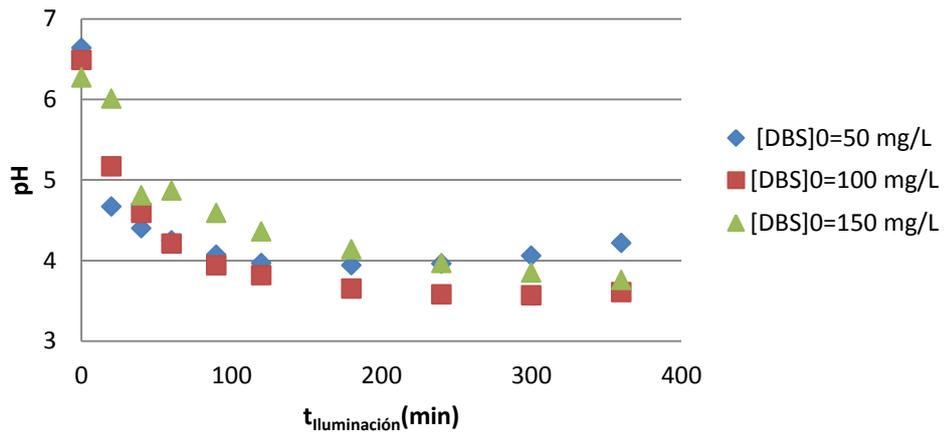


Figura 3.4. Variación del pH con el tiempo para [TiO<sub>2</sub>]=0,5 g/L.

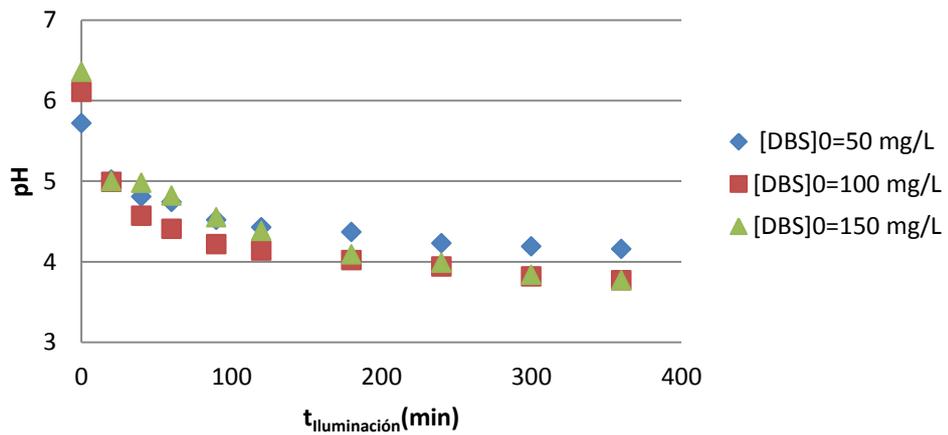


Figura 3.5. Variación del pH con el tiempo para [TiO<sub>2</sub>]=2 g/L.

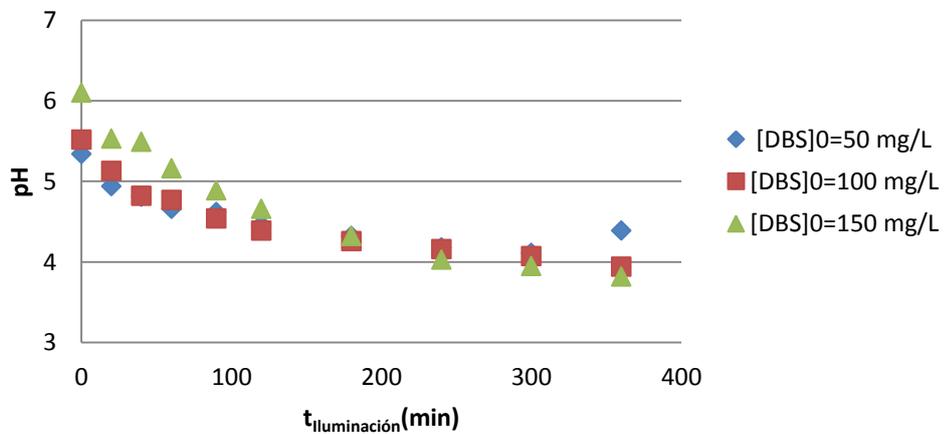


Figura 3.6. Variación del pH con el tiempo para [TiO<sub>2</sub>]=5 g/L.

Se observa que el pH inicial de las disoluciones está comprendido entre 5,3 y 6,8. A medida que aumenta el tiempo de exposición a la luz UV se produce una disminución del pH, estableciéndose su valor al final de los experimentos (tras 6 horas) en torno a 4, es decir, la disminución está comprendida en todos los casos aproximadamente entre el 20 y el 40%. La mayor disminución se da principalmente en las dos primeras horas de experimentación, coincidiendo, por tanto, con el periodo en el que se produce una mayor eliminación del DBS. Que se produzca una acidificación del medio es habitual en los PAOs, ya que durante la degradación del DBS se forman compuestos intermedios de carácter ácido (González, 2009).

Para tiempos de experimentación de 6 horas, no obstante, en algunos experimentos se observa un leve aumento del pH. Para justificar este fenómeno sería necesario analizar los compuestos intermedios que se forman durante el proceso de oxidación.

### **3.1.2. Influencia de la concentración de TiO<sub>2</sub>**

Para determinar la influencia de la concentración de TiO<sub>2</sub> se realizan diversos experimentos, variándose dicha variable entre 0,5 y 5 g/L y manteniéndose constante la concentración inicial de DBS.

En la Figura 3.7 se grafica la evolución de la concentración de DBS con el tiempo de iluminación, para diferentes concentraciones de catalizador inicial y [DBS]<sub>0</sub>=50 mg/L. En ésta se advierte que la máxima eliminación se alcanza con concentraciones de catalizador comprendidas entre 0,5 y 1 g/L. No obstante, como puede comprobarse más adelante en la Tabla 3.2, realmente se obtiene un mayor porcentaje de eliminación con [TiO<sub>2</sub>]= 1 g/L.

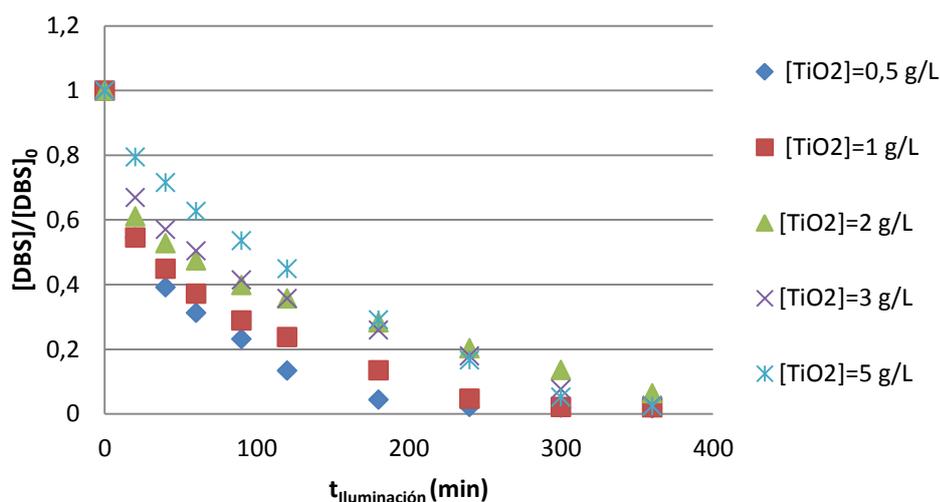


Figura 3.7. Eliminación del DBS para varias  $[\text{TiO}_2]$  y  $[\text{DBS}]_0=50$  mg/L.

Es conocido que en las reacciones de fotocatalisis heterogénea se produce un aumento proporcional en la fotodegradación a medida que aumenta la carga de catalizador, pero este comportamiento solo se da hasta un límite específico para cada sistema (Gaya y Abdulllah, 2008). Dicho comportamiento se debe a que por encima de una cierta concentración de  $\text{TiO}_2$ , que parece estar entre 1 y 2 g/L, se tiene una carga en exceso de catalizador que provoca un efecto pantalla y enmascara parte de la superficie de las partículas, reduciéndose el paso de la radiación (Garriga, 2007). En el caso de este trabajo el efecto pantalla aparece para concentraciones a partir de 1 g/L.

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 DBS 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.

La evolución con el tiempo del COT para diferentes concentraciones de catalizador se muestra en la Figura 3.8.

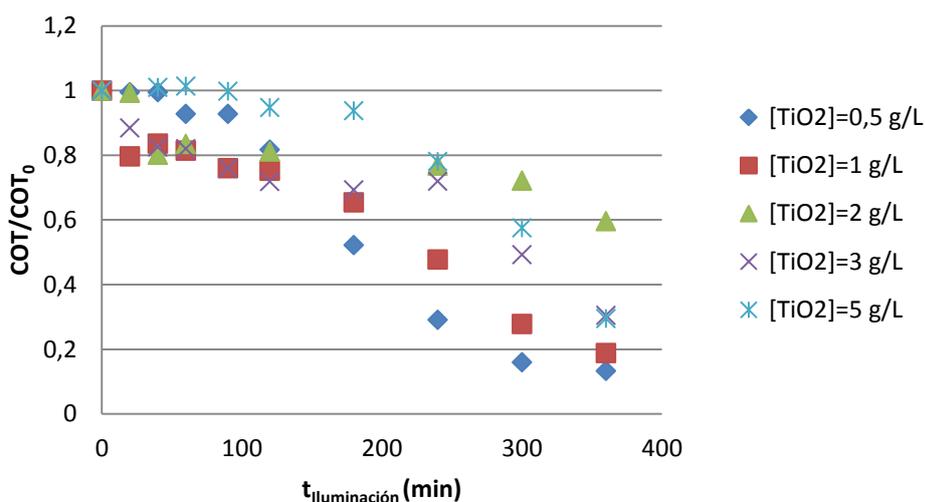


Figura 3.8. Eliminación del COT para varias [TiO<sub>2</sub>] y [DBS]<sub>0</sub>=50 mg/L.

Puede comprobarse que para [TiO<sub>2</sub>]=0,5 g/L se consigue la mayor eliminación de materia orgánica y que el segundo mejor porcentaje de eliminación se consigue con 1 g/L, siendo del 86,6 % y 81,2 %, respectivamente.

Por tanto, teniendo en cuenta la eliminación de DBS y la de materia orgánica expresada como COT (Tabla 3.2), se concluye que la concentración óptima de TiO<sub>2</sub>, que asegura una adsorción total y eficiente de los fotones, está entre 0,5 y 1 g/L. Esta concentración coincide con los resultados obtenidos por otros autores en los que se concluye que en el caso del TiO<sub>2</sub> del tipo P-25 se encuentra entre 0,1 y 5 g/L, tomando un valor u otro dependiendo del efluente y del sistema experimental que se tengan (Clemente, 2008).

Tabla 3.2. Porcentajes eliminación para [DBS]<sub>0</sub>=50 mg/L.

[DBS] <sub>0</sub> (mg/L)	[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	Eliminación	
		DBS (%)	COT (%)
50	0,5	97,9	86,6
	1	98,1	81,2
	2	93,6	40,3
	3	97,4	69,6
	5	97,7	70,4

Por último, también se analiza el comportamiento del pH de la disolución, mostrándose en la Figura 3.9 la variación de esta variable con el tiempo.

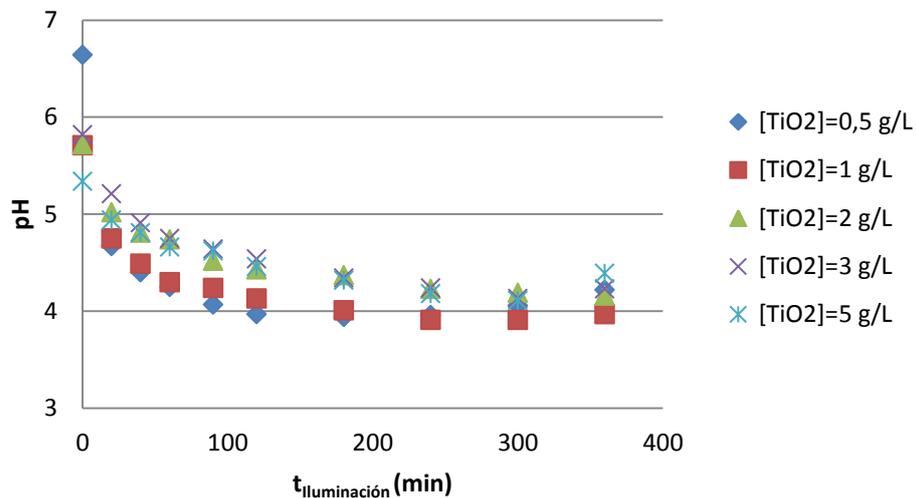


Figura 3.9. Variación del pH de la disolución con el tiempo de iluminación.

La disminución del pH en todos los casos es cercana al 30 %. En todos los experimentos el pH inicial está entre 5 y 6 (exceptuando para el caso en el que se emplea una menor cantidad de TiO<sub>2</sub> que es cercano a 6,7) y el pH final es próximo a 4. Se observa el mismo comportamiento que cuando se analiza la influencia de la concentración inicial de DBS, produciéndose una acidificación del medio, puesto que durante la degradación del DBS se pueden formar compuestos intermedios ácidos, y un leve aumento del pH para tiempos de experimentación de 6 horas. Consecuentemente para caracterizar el pH adecuadamente habría que analizar los intermedios formados.

### 3.1.3. Estudio cinético del proceso

En el proceso de diseño y de optimización, el conocimiento de la cinética de degradación del DBS y de sus correspondientes parámetros cinéticos es una etapa fundamental.

Los modelos cinéticos de pseudo-primer y de segundo orden se han empleado anteriormente por diversos autores (Sánchez et al., 2011) en la descripción de la cinética de degradación de diversos compuestos. Se va a realizar el ajuste de los datos experimentales de degradación del DBS a una cinética de pseudo-primer orden (ecuación 3.1) y a una cinética de orden 2 (ecuación 3.2) con la finalidad de poder describir el comportamiento de la oxidación de DBS.

Muchos han sido los investigadores que han intentado describir de forma adecuada la cinética de la degradación de diferentes compuestos mediante fotocatalisis heterogénea, proponiendo diferentes modelos. En particular, el modelo de Langmuir-Hinshelwood ha sido aplicable en numerosos casos (Chen y Jenq, 1998; Chen et al., 2009; Toepfer et al., 2006). En el presente trabajo también se realiza el ajuste de los datos cinéticos a este modelo.

No obstante en el caso de la degradación del DBS no existen muchos estudios, no habiéndose encontrado un modelo que describa perfectamente su comportamiento. Entre dichos estudios destaca el de Hidaka et al. (1992), en el cual se determinan los parámetros cinéticos del modelo de Langmuir-Hinshelwood para una única concentración de catalizador a través de un método específico denominado de las velocidades iniciales.

### 3.1.3.1. Modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden

Para caracterizar el comportamiento de la degradación del surfactante se ajustan los datos experimentales de la concentración del mismo a una cinética de pseudo-primer y de segundo orden, mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2 respectivamente.

$$\frac{-dC}{dt} = k_{app} \cdot C \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

$$\frac{-dC}{dt} = k_2 \cdot C^2 \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Donde:

C=Concentración de DBS para un tiempo de iluminación determinado (mg/L).

t=Tiempo de reacción (min).

$k_{app}$ =Constante cinética de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ).

$k_2$ =Constante cinética de segundo orden (mg/(L·min)).

Integrando la ecuación 3.1, sabiendo que para  $t=0$  se cumple que C es la concentración de DBS de equilibrio inicial ( $C_{ads}$ ), se obtiene la ecuación 3.3:

$$\ln \frac{C_{ads}}{C} = k_{app} \cdot t \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Donde:

C=Concentración de DBS para un tiempo dado (mg/L).

$C_{ads}$ =Concentración inicial de DBS después del equilibrio de adsorción en la oscuridad (mg/L).

t=Tiempo de reacción (min).

$k_{app}$ =Constante del modelo de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ).

En el Anexo II se encuentran las figuras que representan el  $\ln (C_{ads}/C)$  frente al tiempo para las diferentes concentraciones de DBS y de catalizador empleadas y se explica el procedimiento a seguir para obtener los valores de  $k_{app}$ .

Integrando la ecuación 3.2, cumpliéndose también que para  $t=0$ ,  $C$  es la concentración de DBS de equilibrio ( $C_{ads}$ ), se obtiene la ecuación 3.4:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_{ads}} = k_2 \cdot t \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Donde:

$C$ =Concentración de DBS para un tiempo determinado (mg/L).

$C_{ads}$ =Concentración inicial de DBS después del equilibrio de adsorción en la oscuridad (mg/L).

$t$ =Tiempo de reacción (min).

$k_2$ =Constante del modelo de segundo orden (mg/(L·min)).

Las figuras que representan  $(1/C)-(1/C_{ads})$  frente a  $t$  para las diferentes concentraciones de DBS y de catalizador empleadas se muestran en el Anexo II, en el cual también se recoge el procedimiento a seguir para obtener los valores de  $k_2$ .

En estudios realizados anteriormente por otros investigadores (Blesa y Sánchez, 2004; Sánchez et al., 2011) se concluye que, para una misma concentración de catalizador, tanto la  $k_{app}$  como la  $k_2$  disminuyen al aumentar la concentración inicial del surfactante. Dicho comportamiento es debido a que a medida que se tiene una concentración inicial mayor el proceso de degradación es más lento, lo que implica que la constante cinética sea menor. Esto puede apreciarse claramente en los valores obtenidos en el presente trabajo (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primero y segundo orden.

		Pseudo-primero orden			Segundo orden		
[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	[DBS] <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	σ	k <sub>2</sub> (L/(mg·min))	r <sup>2</sup>	σ
0,5	50	1,62·10 <sup>-2</sup>	0,967	0,421	2,43·10 <sup>-3</sup>	0,832	0,418
	110	1,21·10 <sup>-2</sup>	0,990	0,154	1,24·10 <sup>-3</sup>	0,635	0,640
	150	4,67·10 <sup>-3</sup>	0,956	0,112	6,73·10 <sup>-4</sup>	0,992	0,0523
1	50	1,20·10 <sup>-2</sup>	0,962	0,515	2,45·10 <sup>-3</sup>	0,797	0,886
2	50	7,36·10 <sup>-2</sup>	0,911	0,270	7,36·10 <sup>-3</sup>	0,911	0,472
	100	8,18·10 <sup>-3</sup>	0,915	0,302	3,43·10 <sup>-4</sup>	0,816	0,281
	150	5,33·10 <sup>-3</sup>	0,778	0,277	8,24·10 <sup>-5</sup>	0,980	0,111
3	50	7,36·10 <sup>-3</sup>	0,911	0,404	8,29·10 <sup>-4</sup>	0,760	0,865
5	50	9,12·10 <sup>-3</sup>	0,949	0,279	2,61·10 <sup>-3</sup>	0,620	0,629
	100	6,89·10 <sup>-3</sup>	0,925	0,229	3,24·10 <sup>-4</sup>	0,838	0,225
	150	4,91·10 <sup>-3</sup>	0,931	0,152	9,13·10 <sup>-5</sup>	0,943	0,0941

Además, en la Tabla 3.3 se presenta la desviación estándar que presentan los datos simulados respecto de los experimentales. Para calcular dicha desviación se emplea la ecuación 3.5.

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

Donde:

σ=Desviación estándar.

C<sub>exp</sub>=Concentración experimental.

C<sub>sim</sub>=Concentración simulada.

N=Número de datos.

Las desviaciones obtenidas para ambos modelos cinéticos son elevadas, estando comprendida entre 0,11 y 0,52 en el caso del modelo de pseudo-primero orden y entre 0,05 y 0,88 en el de segundo orden.

En las Figuras de la 3.10 a la 3.20 se realiza la comparativa de los datos experimentales de la degradación del DBS con los datos simulados, proporcionados por los modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden, para todas las concentraciones de DBS y  $\text{TiO}_2$  empleadas.

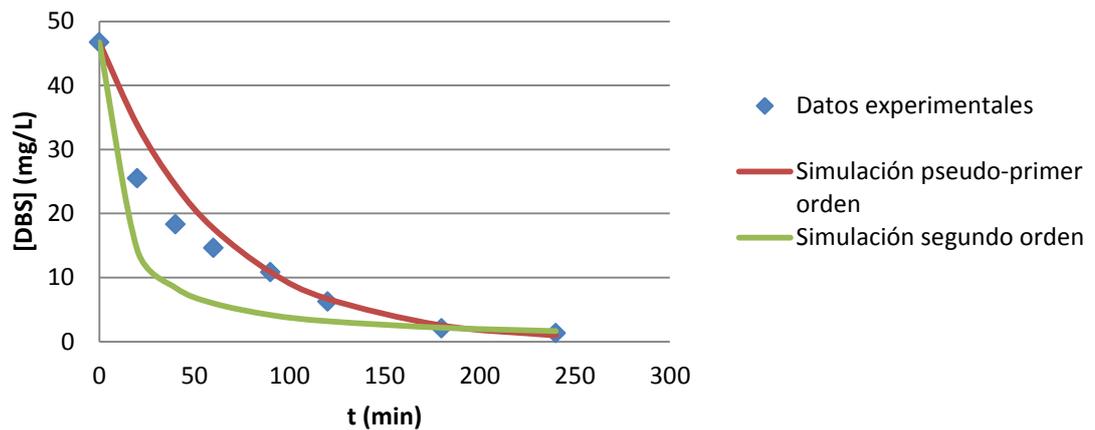


Figura 3.10. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[\text{TiO}_2]=0,5 \text{ g/L}$  y  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$ .

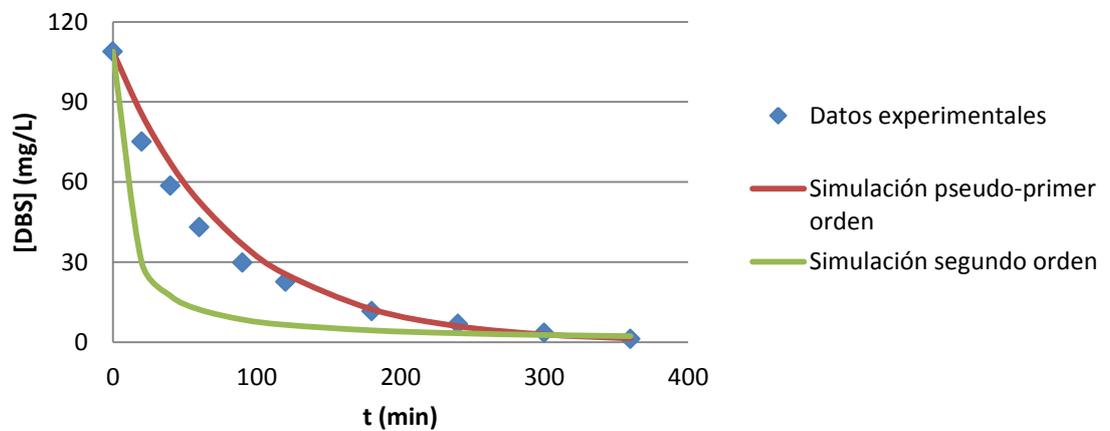


Figura 3.11. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[\text{TiO}_2]=0,5 \text{ g/L}$  y  $[\text{DBS}]_0=110 \text{ mg/L}$ .

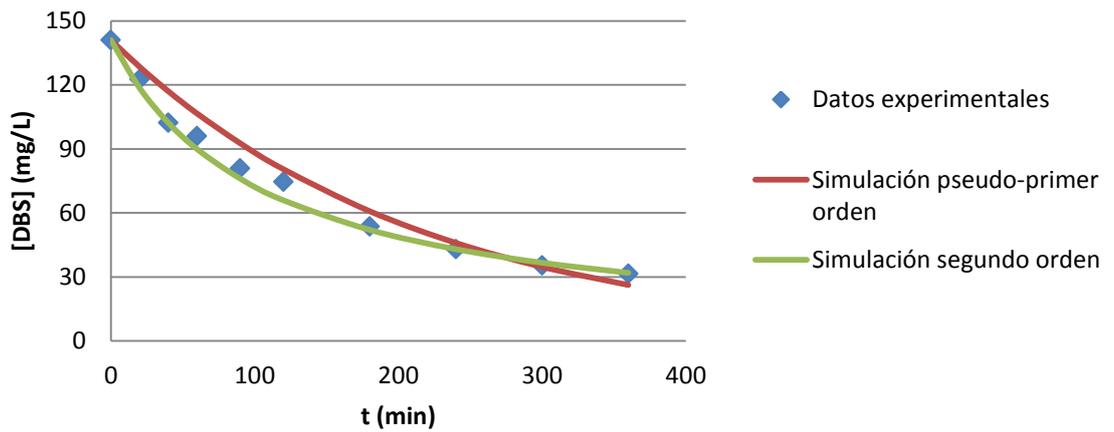


Figura 3.12. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[TiO_2]=0,5 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0=150 \text{ mg/L}$ .

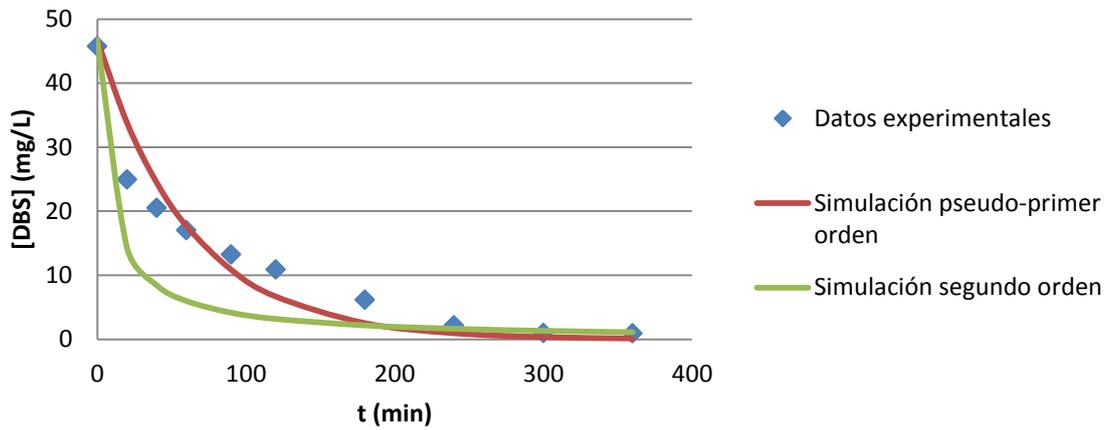


Figura 3.13. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[TiO_2]=1 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0=50 \text{ mg/L}$ .

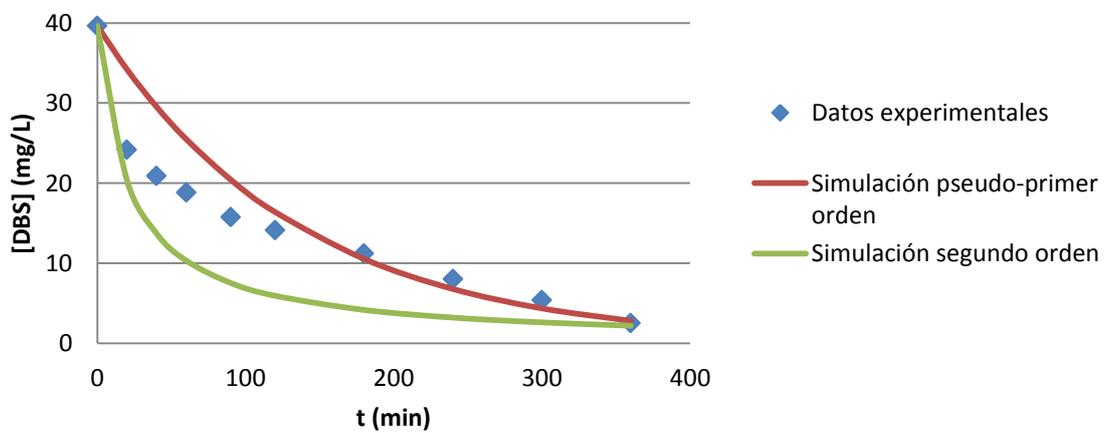


Figura 3.14. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[TiO_2]=2 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0=50 \text{ mg/L}$ .

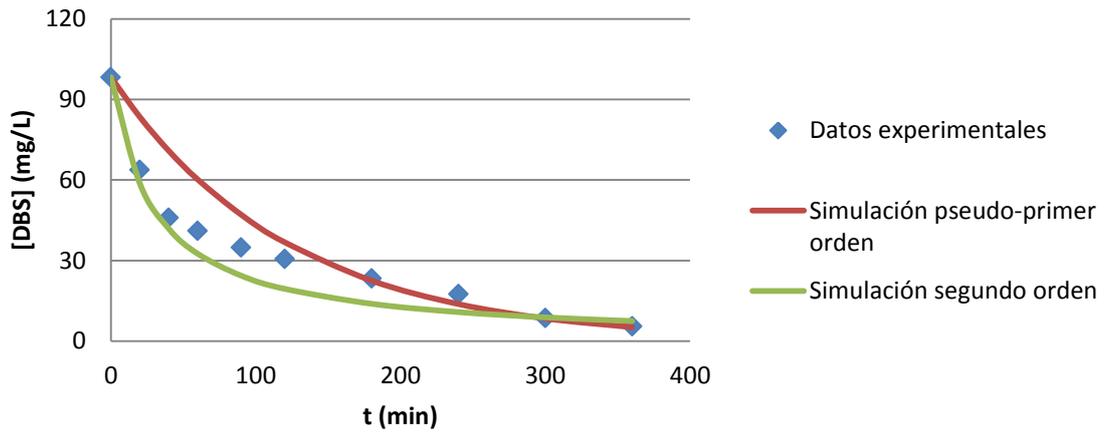


Figura 3.15. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[TiO_2]=2$  g/L y  $[DBS]_0=100$  mg/L.

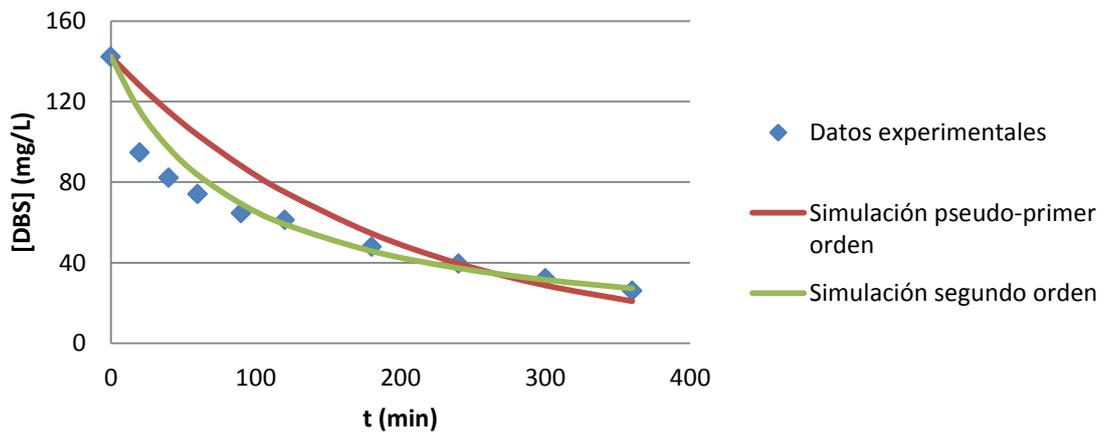


Figura 3.16. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[TiO_2]=2$  g/L y  $[DBS]_0=150$  mg/L.

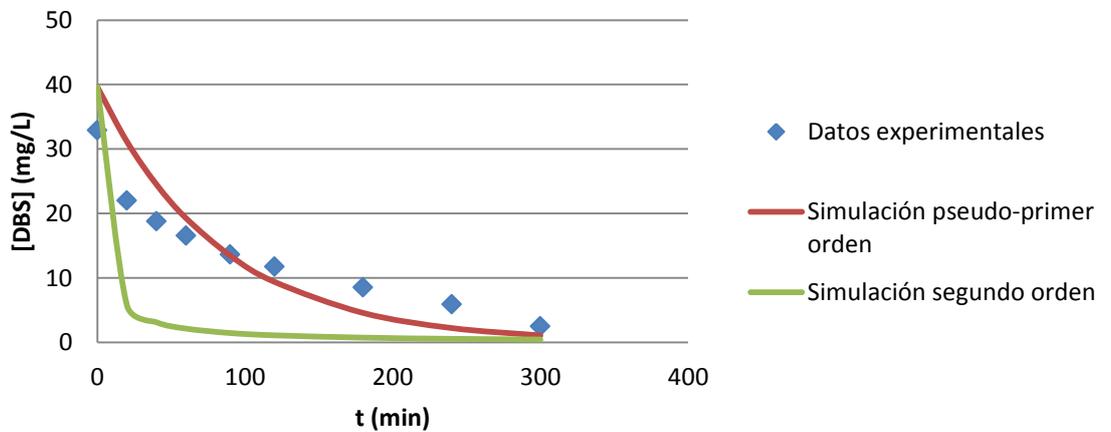


Figura 3.17. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[TiO_2]=3$  g/L y  $[DBS]_0=50$  mg/L.

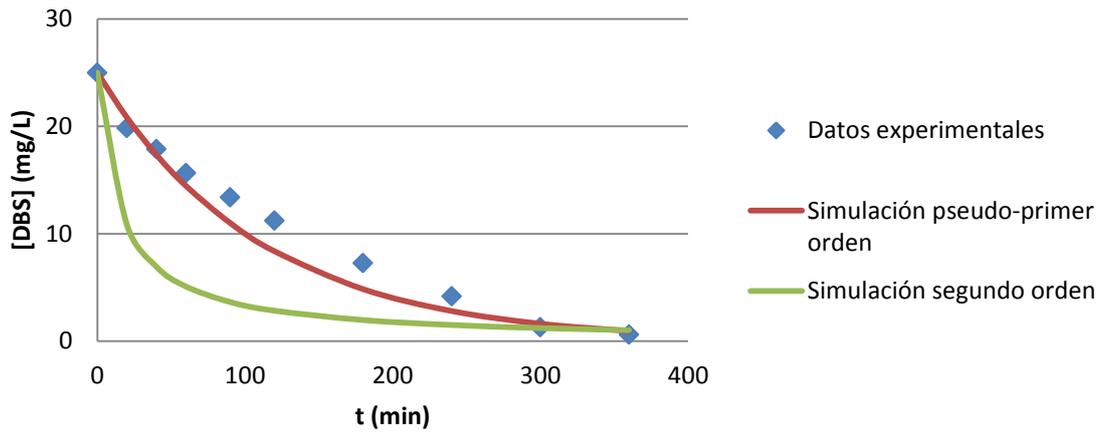


Figura 3.18. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[TiO_2] = 5 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0 = 50 \text{ mg/L}$ .

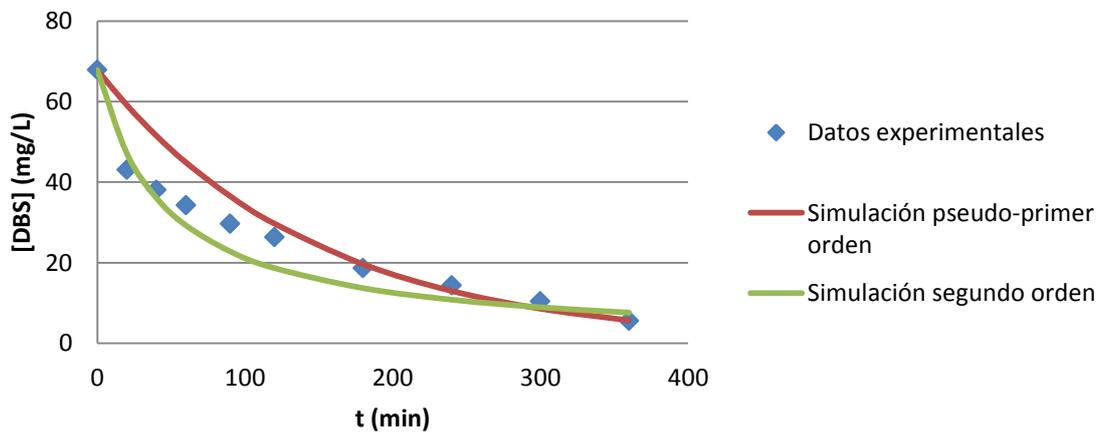


Figura 3.19. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[TiO_2] = 5 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0 = 100 \text{ mg/L}$ .

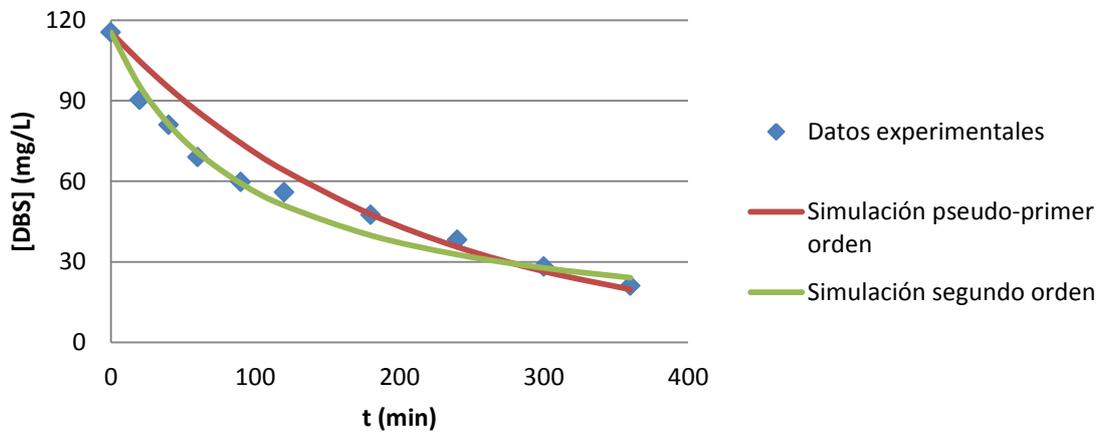


Figura 3.20. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[TiO_2] = 5 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0 = 150 \text{ mg/L}$ .

Se observa que, en general, los experimentos realizados con concentraciones iniciales de DBS bajas (50 y 100 mg/L) se describen mejor con un modelo cinético de pseudo-primer orden que con uno de segundo orden.

No obstante, puede comprobarse que cuando la concentración inicial de DBS empleada es mayor (150 mg/L) los datos experimentales obtenidos se ajustan mejor al modelo cinético de segundo orden, sobre todo durante los tiempos iniciales de iluminación. El ajuste de la fotodegradación a una cinética de segundo orden viene justificado por la formación de dímeros al aumentar la concentración de DBS en la disolución. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta la de concentración micelar crítica (CMC), que es la mínima concentración en la que ocurre la micelación del surfactante (formación de micelas). A concentraciones superiores que ésta coexisten en equilibrio monómeros y micelas. La salinidad, la longitud de la cadena de hidrocarburo, el tipo de surfactante y la temperatura de la disolución en la que se encuentra el surfactante puede variar el valor que toma la CMC.

Acudiendo a la bibliografía (Zhu et al. 2008) se comprueba que la CMC del DBS en las condiciones de trabajo empleadas toma un valor en torno a 1 mM (349 mg/L). De ahí que cuando se tienen concentraciones más cercanas a 349 mg/L, como es el caso de cuando se tiene  $[DBS]_0=150$  mg/L, la reacción se ajuste mejor a una cinética de segundo orden que de pseudo-primer.

### 3.1.3.2. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

Este modelo estima tanto la contribución de la adsorción como la de los fenómenos de oxidación en las reacciones fotocatalíticas. Por tanto, el ajuste a una cinética de pseudo-primer o segundo orden únicamente se usa para tener un enfoque general de la degradación del DBS mientras que el modelo de Langmuir-Hinshelwood proporciona una visión más detallada.

La ecuación característica del mismo se muestra a continuación:

$$\frac{-dC}{dt} = \frac{K_{ads} \cdot k \cdot C}{1 + K_{ads} \cdot C} \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Donde:

$K_{ads}$ =Coeficiente de adsorción (L/mg).

$k$ =Constante cinética (mg/(L·min)).

$C$ =Concentración de DBS (mg/L).

Existen tres métodos diferentes para obtener los parámetros característicos del modelo: velocidades iniciales, aproximación a pseudo-primer orden y ecuación integrada.

- Empleando datos de concentraciones y velocidades iniciales.

La ecuación 3.7 muestra la forma de obtener la velocidad inicial.

$$r_0 = \frac{K_{ads} \cdot k \cdot C_0}{1 + K_{ads} \cdot C_0} \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

Donde:

$K_{ads}$ =Coeficiente de adsorción (L/mg).

$k$ =Constante cinética (mg/(L·min)).

$C_0$ =Concentración inicial de DBS (mg/L).

$r_0$ =Velocidad inicial (mg/(L·min)).

Esta opción se desestima debido al importante error cometido asociado al cálculo de las velocidades iniciales.

- Aproximando el modelo a pseudo-primer orden.

Se parte de la hipótesis de que la expresión de Langmuir-Hinshelwood se puede aproximar a una cinética de pseudo-primer orden, teniéndose recogida la expresión correspondiente en la ecuación 3.8.

$$\frac{K_{ads} \cdot k \cdot C}{1 + K_{ads} \cdot C_{ads}} = k_{app} \cdot C \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

Donde:

$K_{ads}$ =Coeficiente de adsorción (L/mg).

$k$ =Constante cinética (mg/(L·min)).

$C$ =Concentración de DBS (mg/L).

$k_{app}$ = Constante cinética aparente (mg/(L·min)).

Reagrupando los términos y linealizando, se obtiene la ecuación 3.9.

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k \cdot K_{ads}} + \frac{C_{ads}}{k} \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

Los valores de  $k_{app}$  son los obtenidos anteriormente del ajuste de los datos experimentales a un modelo de pseudo-primer orden (apartado 3.1.3.1).

Si se representa  $1/k_{app}$  frente a  $C_{ads}$  para las diferentes concentraciones iniciales de DBS empleadas y para una concentración de catalizador determinada, se obtienen los valores de las constantes  $K_{ads}$  y  $k$ . Repitiendo este proceso para todas las concentraciones de  $TiO_2$  usadas se obtienen los resultados recogidos en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Parámetros del modelo de Langmuir-Hinshelwood obtenidos mediante la aproximación a pseudo-primer orden.

[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	[DBS] <sub>0</sub> (mg/L)	K <sub>ads</sub> (L/mg)	k (mg/(L·min))	r <sup>2</sup>	σ
0,5	50	0,0626	0,694	0,699	0,544
	110				0,837
	150				0,355
2	50	0,00441	2,15	0,479	0,751
	100				0,957
	150				0,896
5	50	0,0131	0,954	0,987	0,245
	100				0,811
	150				0,553

Los valores de desviación obtenidos se encuentran comprendidos en todos los casos entre 0,25 y 0,96. Es decir, según esto la desviación es demasiado grande para considerar que este modelo representa satisfactoriamente el sistema. Además si se tiene en cuenta el coeficiente de regresión lineal ( $r^2$ ) se tiene que únicamente es aceptable para el caso en el que se tiene [TiO<sub>2</sub>]=5 g/L, teniéndose también cuando se trabaja con esta [TiO<sub>2</sub>] los valores más bajos de desviación, lo que implica que para este caso la aproximación realizada tenga mayor validez que en los otros dos.

Teniendo en cuenta todo lo anterior puede afirmarse que la aproximación del modelo de Langmuir-Hinshelwood a pseudo-primer orden no tiene igual validez para todo el rango de las concentraciones empleadas en el presente trabajo.

Las representaciones gráficas a las que hay que recurrir para la obtención de las constantes características del modelo se encuentran en el Anexo II del trabajo.

Se ha considerado que únicamente existe una K<sub>ads</sub> para cada [TiO<sub>2</sub>] empleada. Esto se debe a que se trabaja a [DBS]<sub>0</sub> suficientemente altas para que se esté trabajando en condiciones de equilibrio de adsorción. Para llegar a esta conclusión se recurre a las isotermas de adsorción de Langmuir-Hinshelwood correspondientes (Sánchez et al., 2011).

- Empleando la ecuación integrada de la expresión de Langmuir-Hinshelwood.

Este método debería ser el más preciso de los tres que existen, al no asumir ninguna simplificación de partida.

El primer paso consiste en integrar la ecuación 3.6, teniendo en cuenta que a  $t=0$  se cumple que  $C=C_{ads}$  y que a  $t=t$  se tiene que  $C=C$ , obteniéndose la ecuación 3.10.

$$t = \left( \frac{-1}{K_{ads} \cdot k} \right) \cdot \ln \left( \frac{C}{C_{ads}} \right) - \frac{1}{k} \cdot (C - C_{ads}) \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

Donde:

$K_{ads}$ =Constante de adsorción (L/mg).

$k$ =Constante cinética (mg/(L·min)).

$C$ =Concentración de DBS para un tiempo dado (mg/L).

$C_{ads}$ =Concentración en el equilibrio (mg/L).

$t$ = Tiempo (min).

Con la herramienta informática Aspen Custom Modeler, de Aspen Technologies, se ajustan los datos experimentales de cada concentración inicial de DBS y cada concentración de  $TiO_2$  empleadas a la ecuación 3.10, obteniéndose un valor de  $K_{ads}$  y de  $k$ . Dichos valores se muestran en la Tabla 3.5.

Se observa que para una misma concentración de catalizador el valor de las  $K_{ads}$  es del mismo orden, por lo que podría asumirse que se tiene una media para cada concentración empleada. Que pueda hacerse esta simplificación se debe a las mismas razones que se dieron en el caso del modelo de Langmuir-Hinshelwood aproximado a pseudo-primer orden. Por tanto, para los cálculos posteriores se trabajará con las  $K_{ads}$ , que se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.5. Parámetros del modelo de Langmuir-Hinshelwood obtenidos mediante la expresión integrada de su ecuación característica.

[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	[DBS] <sub>0</sub> (mg/L)	K <sub>ads</sub> (L/mg)	k (mg/(L·min))	σ
0,5	50	0,048	1,01	0,455
	110	0,109	1,07	0,449
	150	0,00925	1,02	0,392
1	50	0,0273	1,06	0,474
2	50	0,00564	2,03	0,601
	100	0,00896	2,12	0,519
	150	0,00501	2,11	0,821
3	50	0,00746	1,52	0,466
5	50	0,00851	1,00	0,249
	100	0,0133	1,05	0,692
	150	0,00893	1,04	0,649

Tabla 3.6. Valores simplificados de las K<sub>ads</sub>.

[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	[DBS] <sub>0</sub> (mg/L)	K <sub>ads</sub> (L/mg)
0,5	50	0,0554
	110	
	150	
1	50	0,0273
2	50	0,00654
	100	
	150	
3	50	0,00746
5	50	0,0103
	100	
	150	

Además, puede comprobarse que el ajuste de los datos no es muy bueno, estando comprendida la desviación entre 0,25 y 0,82.

No obstante, para la mayoría de los datos experimentales que se tienen, mediante este método se ajustan mejor que en el caso de la aproximación del modelo de Langmuir-Hinshelwood a pseudo-primer orden.

El valor de la  $k$  debería de disminuir a medida que se emplea una mayor  $[DBS]_0$ , puesto que la degradación del surfactante será más lenta. En los datos obtenidos no puede apreciarse esta tendencia porque prácticamente la  $k$  es la misma para las tres  $[DBS]_0$  empleadas y porque hay que considerar el error experimental.

De la Figuras 3.21 a la 3.31 se representan los datos experimentales y los datos simulados obtenidos al aplicar el modelo de Langmuir-Hinshelwood (los obtenidos tanto asumiendo la aproximación a pseudo-primer orden como empleando la ecuación integrada).

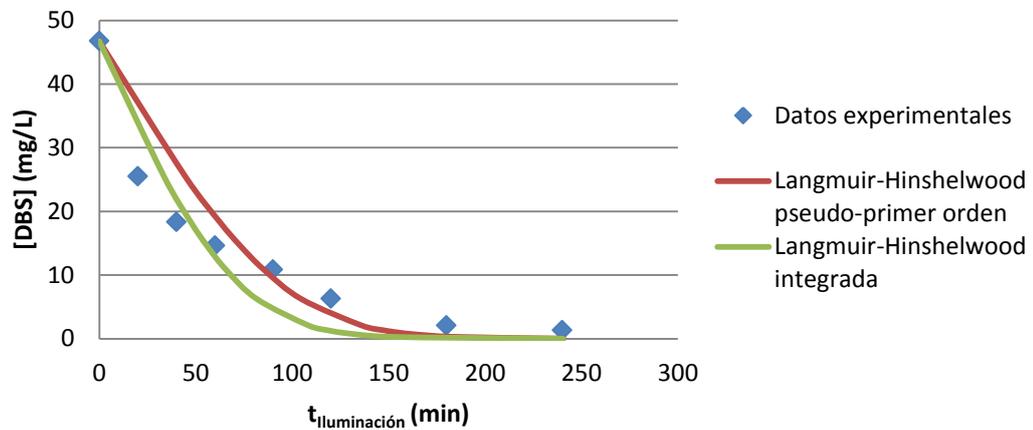


Figura 3.21. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[TiO_2]=0,5$  g/L y  $[DBS]_0=50$  mg/L.

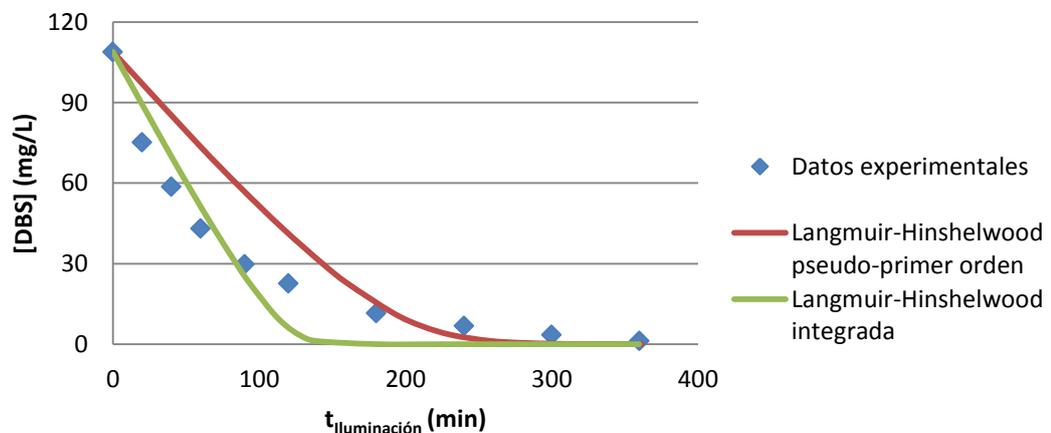


Figura 3.22. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[TiO_2]=0,5$  g/L y  $[DBS]_0=110$  mg/L.

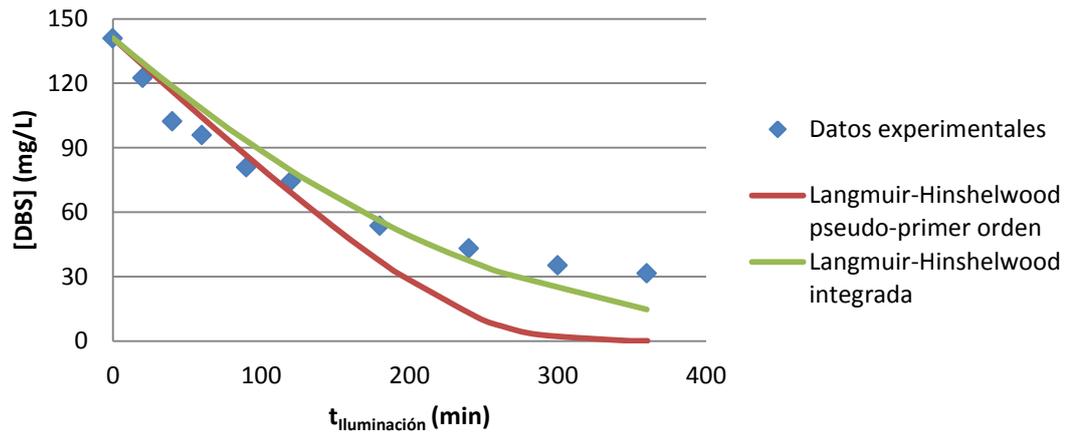


Figura 3.23. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[TiO_2]=0,5 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0=150 \text{ mg/L}$ .

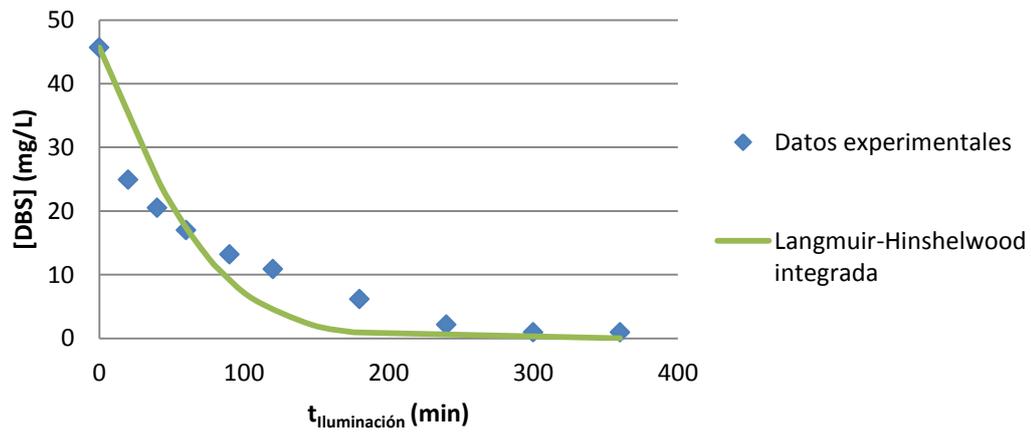


Figura 3.24. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[TiO_2]=1 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0=50 \text{ mg/L}$ .

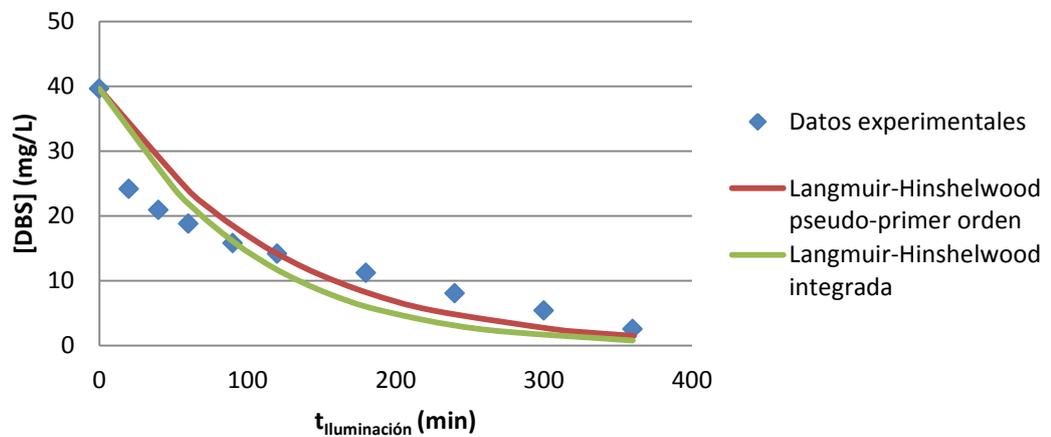


Figura 3.25. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[TiO_2]=2 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0=50 \text{ mg/L}$ .

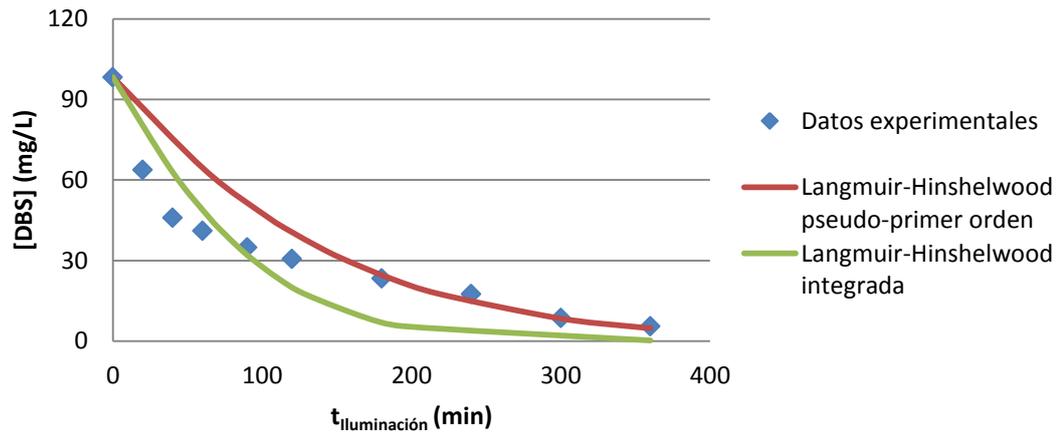


Figura 3.26. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[TiO_2]=2 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0=100 \text{ mg/L}$ .

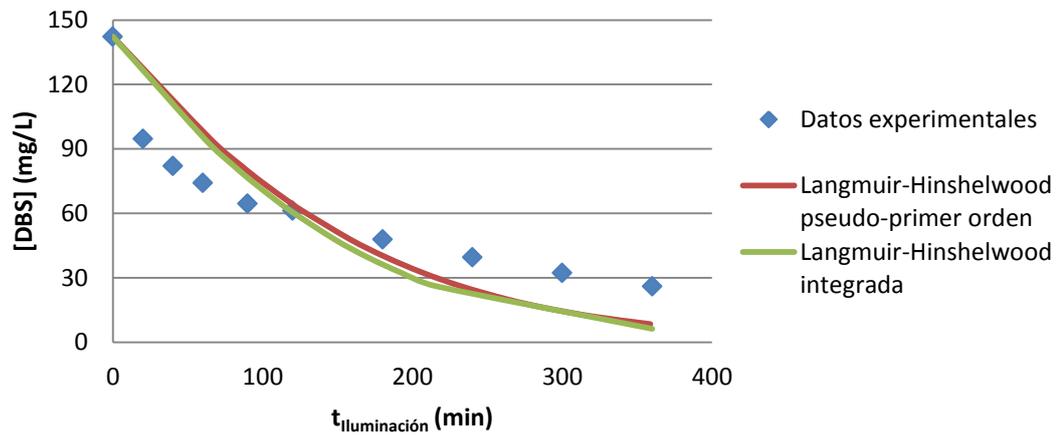


Figura 3.27. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[TiO_2]=2 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0=150 \text{ mg/L}$ .

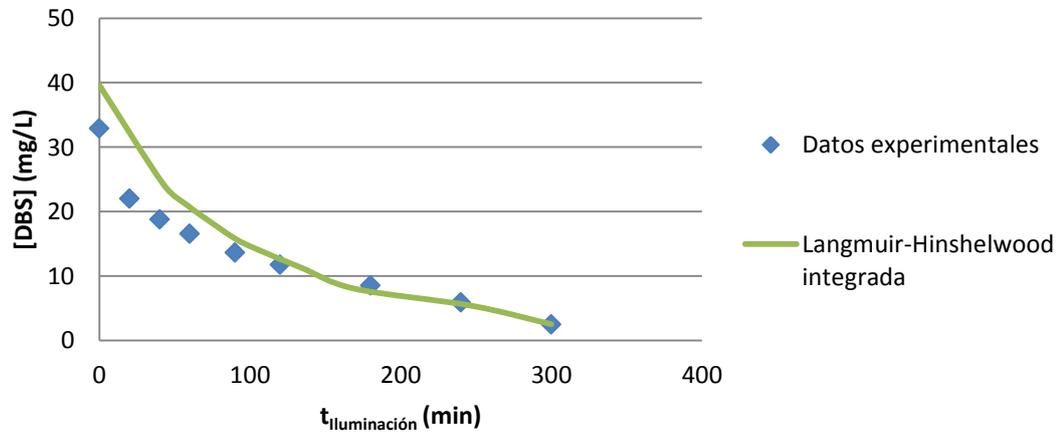


Figura 3.28. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[TiO_2]=3 \text{ g/L}$  y  $[DBS]_0=50 \text{ mg/L}$ .

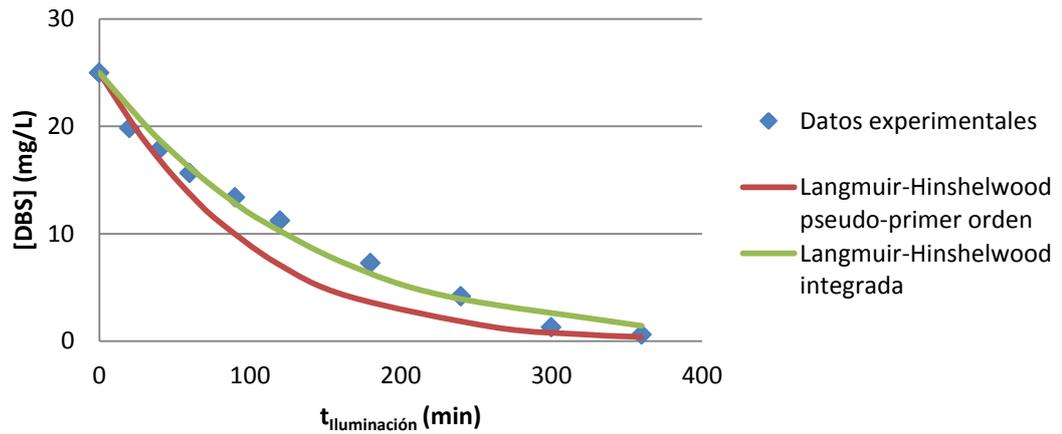


Figura 3.29. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[\text{TiO}_2]=5 \text{ g/L}$  y  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$ .

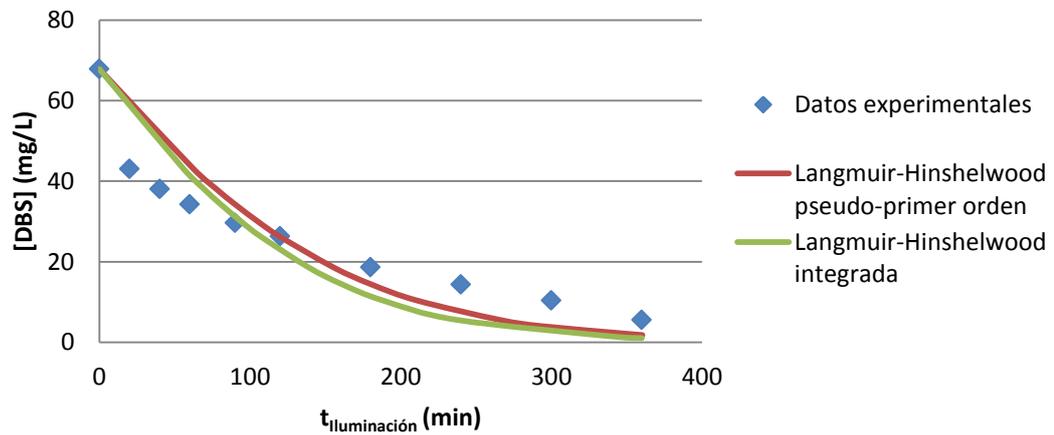


Figura 3.30. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[\text{TiO}_2]=5 \text{ g/L}$  y  $[\text{DBS}]_0=100 \text{ mg/L}$ .

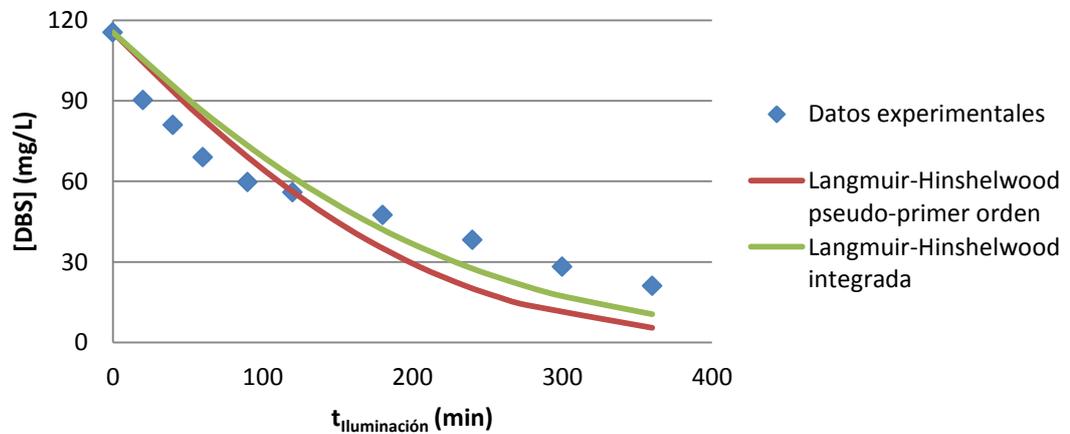


Figura 3.31. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[\text{TiO}_2]=5 \text{ g/L}$  y  $[\text{DBS}]_0=150 \text{ mg/L}$ .

### 3.2. SISTEMA CON DIODOS EMISORES DE LUZ

Para aplicar la fotocatalisis heterogénea en este sistema se sigue el proceso experimental desarrollado en el apartado 2.1.3.

En este apartado del trabajo se estudia la influencia sobre el proceso la intensidad de radiación, que es directamente proporcional al consumo energético y al número de LEDs empleados.

Como al trabajar con el sistema experimental de la lámpara de mercurio se observa que la concentración óptima de  $\text{TiO}_2$  está entre 0,5 y 1 g/L, por tanto, se decide trabajar en este sistema con  $[\text{TiO}_2]=1$  g/L. Además, al conocerse que esté sistema experimental tiene menor potencia de iluminación que el de la lámpara de mercurio, se decide emplear la menor concentración inicial de DBS de con las que se ha trabajado en este último, es decir, se emplea una  $[\text{DBS}]_0=50$  mg/L.

#### 3.2.1. Influencia de la intensidad de la radiación

Para la determinación de la influencia del número de LEDs empleados se mantienen constante la concentración inicial de surfactante ( $[\text{DBS}]_0=50$ mg/L) y la concentración de catalizador ( $[\text{TiO}_2]=1$  g/L).

Cabe mencionar que cada tira de LEDs, como se dijo en el apartado 2.1.2.2, consta de 18 unidades LEDs.

En el estudio se mide la evolución con el tiempo de iluminación de la concentración de DBS, el pH, la temperatura y el oxígeno disuelto de la disolución.

La Figura 3.32 muestra la variación de la concentración de DBS en forma adimensional para los diferentes experimentos realizados.

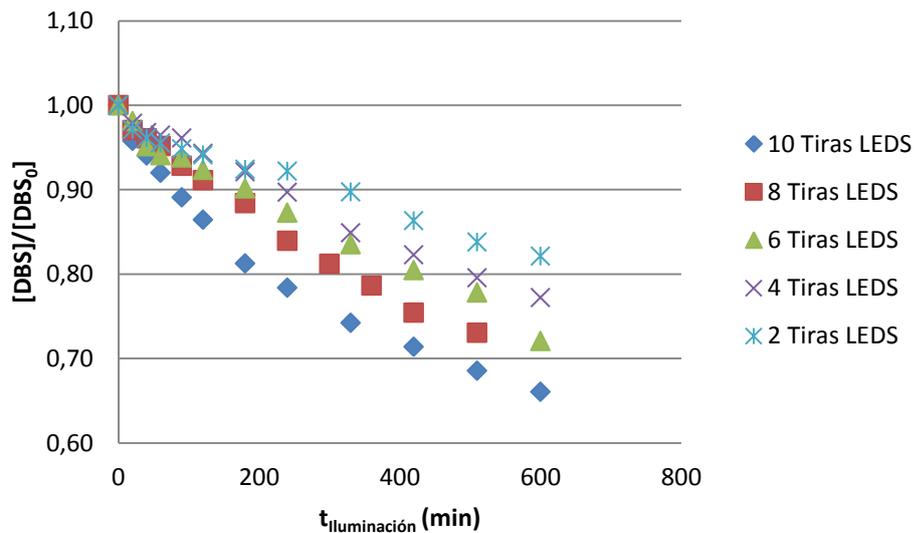


Figura 3.32. Variación de  $[DBS]/[DBS]_0$  con el tiempo de iluminación, para  $[DBS]_0=50\text{mg/L}$  y  $[TiO_2]=1\text{ g/L}$ .

Se aprecia que para un mismo tiempo de iluminación se alcanza una mayor eliminación del DBS a medida que se aumenta el número de tiras de LEDs empleadas. Es decir, a medida que aumenta la potencia de iluminación, al tenerse un mayor flujo de iluminación, se obtiene un mayor grado de eliminación.

También se observa que los porcentajes de eliminación alcanzados son pequeños, lo cual implica que para conseguir la eliminación total del DBS mediante la utilización de este sistema experimental en las condiciones del presente trabajo, en caso de que fuera posible, habría que tenerlo funcionando un tiempo bastante superior a 10 horas.

El mayor porcentaje de eliminación alcanzado a los 510 minutos de iluminación es del 35,3 % cuando se emplean 10 tiras de LEDs (180 LEDs).

Como puede comprobarse en la Figura 3.33, comparando estos porcentajes con la intensidad aplicada se observa que existe una relación lineal entre ambas, lo cual corrobora que a medida que se emplea un mayor número de LEDs se obtiene un mayor porcentaje de eliminación del DBS.

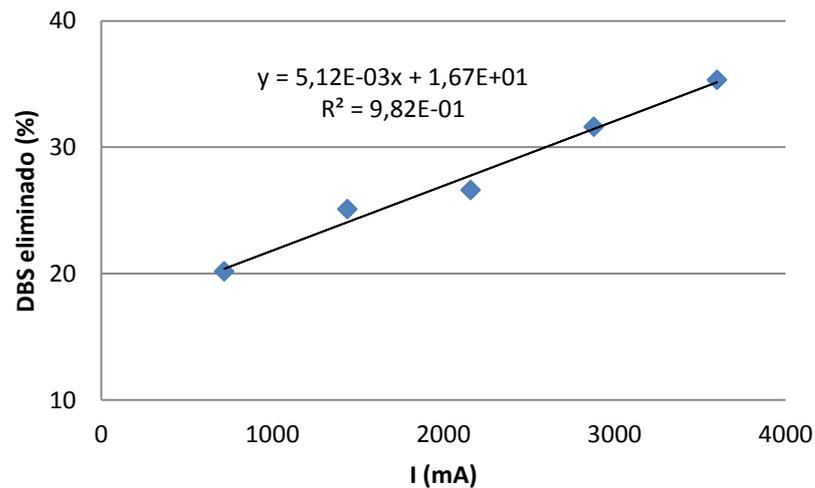


Figura 3.33. Porcentaje de eliminación de DBS alcanzado para diferentes números de tiras de LEDs empleadas para un tiempo de iluminación fijo ( $t = 510$  min), siendo  $[DBS]_0 = 50$  mg/L y  $[TiO_2] = 1$  g/L.

Como se ha dicho anteriormente, para estudiar la posible eliminación de un contaminante orgánico en agua es importante conocer el grado de mineralización. Su estudio no se ha podido realizar en este sistema experimental debido a problemas técnicos con el aparato que permite medir el COT, por tanto, habrá que realizarlo en estudios futuros para comprobar la efectividad del sistema en la mineralización del DBS.

Como se ha dicho anteriormente se miden otras variables como es el pH, mostrándose su variación con el tiempo en la Figura 3.34.

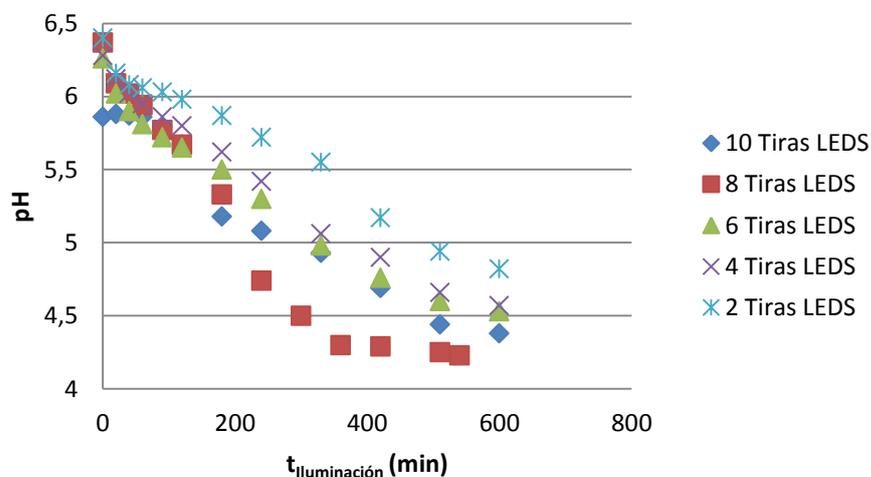


Figura 3.34. Variación del pH de la disolución con el tiempo de iluminación, siendo  $[DBS]_0 = 50$  mg/L y  $[TiO_2] = 1$  g/L.

Se puede ver que el pH se reduce aproximadamente un 25 % en todos los casos, excepto en el caso en que se emplean 8 tiras de LEDs, teniéndose una reducción del pH cercana al 35 %. Esto último simplemente es una pequeña desviación debida al error experimental asociado a la medida de esta variable. En todos los casos el valor inicial de pH está comprendido aproximadamente entre 5,9 y 6,4 y el final entre 4,2 y 4,8. Al igual que ocurría en el sistema experimental de la lámpara de mercurio, el pH se acidifica debido a la formación de intermedios ácidos.

Otra de las variables que se mide es la temperatura de la disolución, llevándose a cabo todos los experimentos en un rango de  $24 \pm 7$  °C. Su variación con el tiempo de iluminación se encuentra recogida en la Figura 3.35.

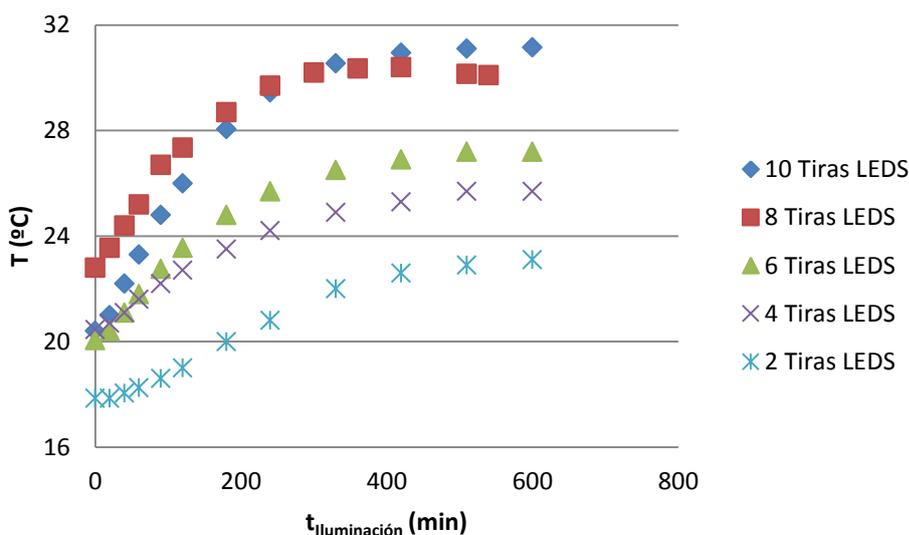


Figura 3.35. Variación de la temperatura de la disolución con el tiempo de iluminación, siendo  $[DBS]_0=50$  mg/L y  $[TiO_2]=1$  g/L.

Se observa que a medida que aumenta el tiempo de iluminación también lo hace la temperatura, haciéndolo de forma más significativa durante los primeros 300 minutos para posteriormente permanecer prácticamente estable. Si bien, no puede observarse un aumento proporcional a la iluminación, ya que hay diversos factores, tales como la agitación del sistema y la temperatura ambiente, que influyen en este aumento.

La temperatura es una variable que no influye de forma significativa en la fotocatalisis heterogénea, pero es recomendable que sea constante para el estudio cinético. Debido a esto se emplea un ventilador para intentar su variación sea lo menor posible. No obstante, en futuros experimentos es recomendable comenzar los experimentos una vez que la temperatura en el sistema experimental se estabilice o añadir un sistema de refrigeración adecuado.

El OD también juega un papel muy importante en la reacción fotocatalítica, puesto que asegura la presencia de suficientes eliminadores de electrones para atrapar el electrón excitado de la banda de conducción y evitar la recombinación. Para asegurar que se tiene suficiente OD y que no resulta un paso limitante en la degradación del DBS se controla durante los experimentos (midiéndose en continuo) y se intenta mantenerlo lo más elevado posible mediante la introducción en continuo de aire en el sistema con un compresor.

La Figura 3.36 muestra la variación con el tiempo de iluminación del OD de la disolución.

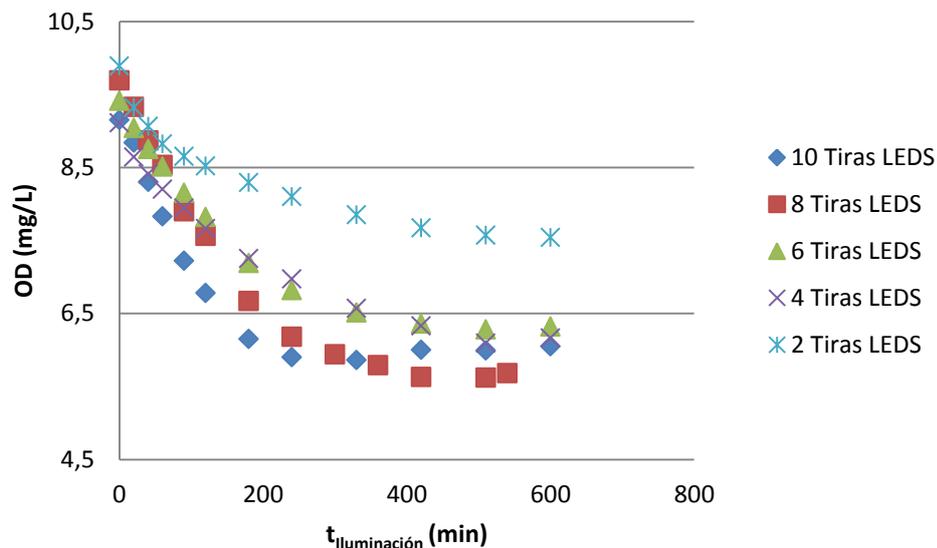


Figura 3.36. Variación del oxígeno disuelto con el tiempo de iluminación, siendo  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ .

Como puede visualizarse, en todos los experimentos realizados se produce una disminución de la cantidad de oxígeno que hay presente en la disolución, pero siempre se mantiene próxima al valor de saturación de O<sub>2</sub> para la temperatura a la que se trabaja. Esto se comprueba comparando los valores de OD de los experimentos con los valores de la Tabla 3.7. Por tanto, se puede afirmar que no ha habido defecto de O<sub>2</sub> durante el proceso de fotocátalisis.

En la Tabla 3.7 se muestran los valores de saturación del O<sub>2</sub> para las temperaturas de trabajo.

**Tabla 3.7. Valores de saturación del O<sub>2</sub> en agua en el rango de temperaturas de trabajo (Goyenola, 2007).**

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Concentración O<sub>2</sub> (mg/L)</b>
17	9,37
18	9,18
19	9,01
20	8,84
21	8,68
22	8,53
23	8,38
24	8,25
25	8,11
26	7,99
27	7,86
28	7,75
29	7,64
30	7,53
31	7,42

### 3.2.2. Estudio cinético del proceso

En el proceso de diseño y de optimización de este nuevo sistema experimental, el conocimiento de la cinética de degradación del DBS junto con la determinación de sus correspondientes parámetros cinéticos, es una etapa necesaria.

#### 3.2.2.1. Modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden

Para ajustar los datos experimentales de la concentración del DBS a una cinética de pseudo-primer y de segundo orden, se emplean las ecuaciones 3.1 y 3.2, respectivamente.

La obtención de los parámetros cinéticos es idéntica a la mostrada en el apartado 3.1.3.1. Teniéndose en el Anexo II las figuras que representan el  $\ln(C_{ads}/C)$  y  $(1/C)-(1/C_{ads})$  frente al tiempo y la explicación de la obtención de  $k_{app}$  y  $k_2$  para todas las concentraciones de DBS y de catalizador empleadas.

En la Tabla 3.8 se muestran los valores cinéticos obtenidos, para  $[TiO_2]=1$  g/L.

Tabla 3.8. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primer y segundo orden.

[DBS] <sub>0</sub> (mg/L)	Tiras de LEDs	I (mA)	Pseudo-primer orden			Segundo orden		
			$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	σ	$k_2$ (L/(mg·min))	r <sup>2</sup>	σ
49,5	10	3600	$7,95 \cdot 10^{-4}$	0,906	0,0435	$2,03 \cdot 10^{-5}$	0,951	0,0317
48,6	8	2880	$6,50 \cdot 10^{-4}$	0,984	0,0144	$1,62 \cdot 10^{-5}$	0,995	0,00857
49,2	6	2160	$5,35 \cdot 10^{-4}$	0,974	0,0164	$1,31 \cdot 10^{-5}$	0,980	0,0146
49,5	4	1440	$4,52 \cdot 10^{-4}$	0,990	0,00901	$1,08 \cdot 10^{-5}$	0,994	0,00715
49,1	2	720	$3,48 \cdot 10^{-4}$	0,925	0,0168	$8,07 \cdot 10^{-6}$	0,944	0,0156

En este caso tanto el modelo de pseudo-primer orden como el de segundo se ajustan muy bien a los datos experimentales ( $r^2$  mayores de 0,90 y desviaciones menores de 0,044 en todos los experimentos).

Se observa que, para una concentración fija de DBS inicial y de  $\text{TiO}_2$ , a medida que aumenta el número de LEDs empleados también lo hacen  $k_{\text{app}}$  y  $k_2$ , es decir, son directamente proporcionales a la intensidad. Teniendo en cuenta esto se comprueba que en las condiciones de operación del trabajo se está en una zona en la que la intensidad es proporcional a la velocidad de reacción.

Las Figuras 3.37 y 3.38 recogen, respectivamente, la relación de  $k_{\text{app}}$  y  $k_2$  con la intensidad de iluminación.

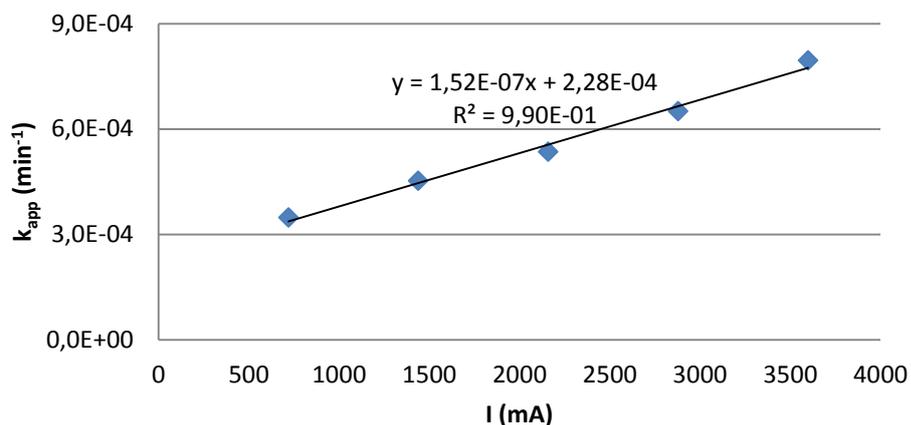


Figura 3.37. Relación de la  $k_{\text{app}}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) con la intensidad (mA).

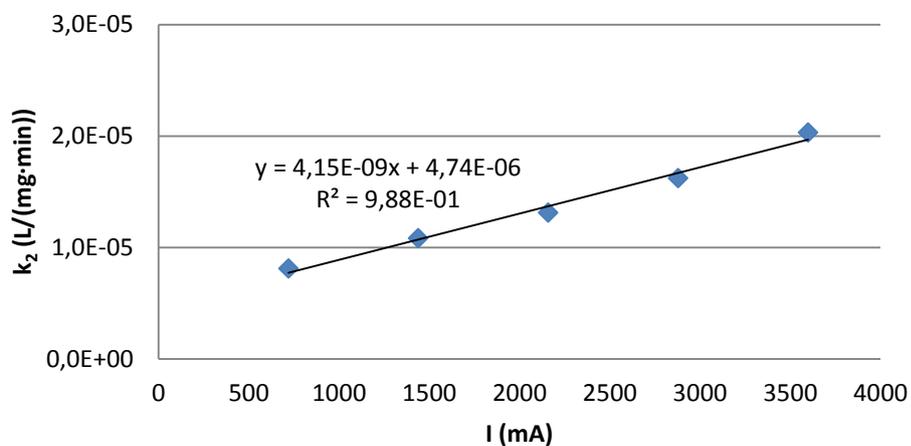


Figura 3.38. Relación de la  $k_2$  ( $\text{L}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ ) con la intensidad (mA).

Los valores de intensidad se obtuvieron multiplicando el número de tiras de LEDs empleadas por el número de LEDs que hay en cada una (18) y por la intensidad de cada LED (20 mA).

La existencia de una zona en la que se cumpla dicho comportamiento ha sido demostrada por otros autores (Blesa y Sánchez, 2004), como puede comprobarse en la Figura 3.39.

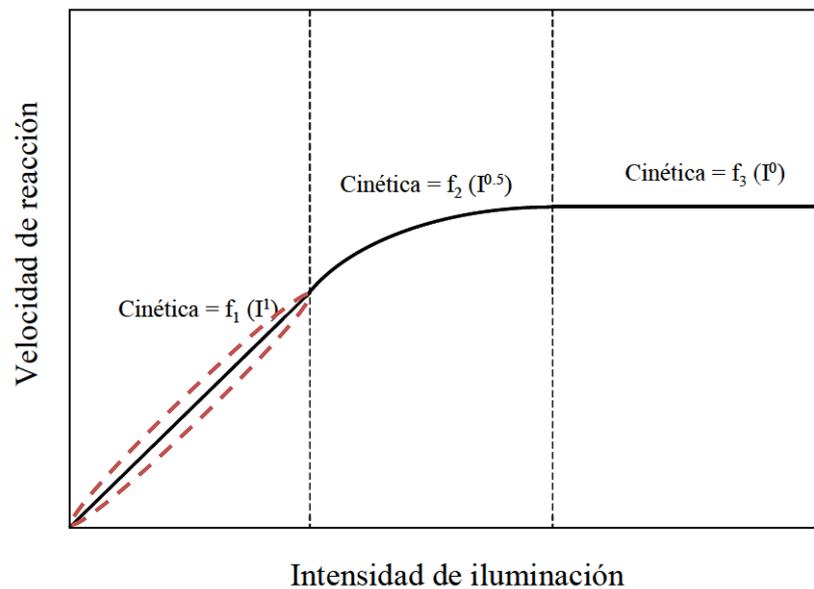


Figura 3.39. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación (Blesa y Sánchez, 2004).

De la Figura 3.40 a 3.44 se muestra la comparación de los datos experimentales con las cinéticas de pseudo-primer y de segundo orden.

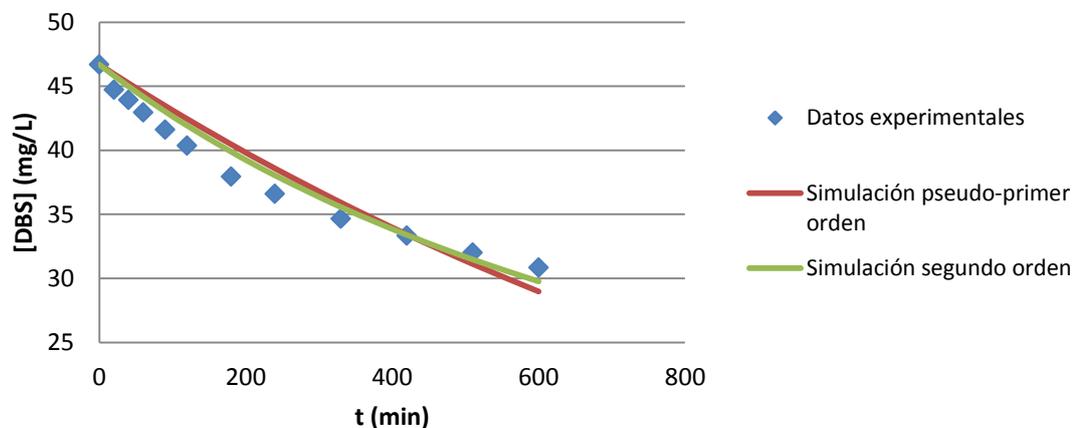


Figura 3.40. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y 10 tiras de LEDs.

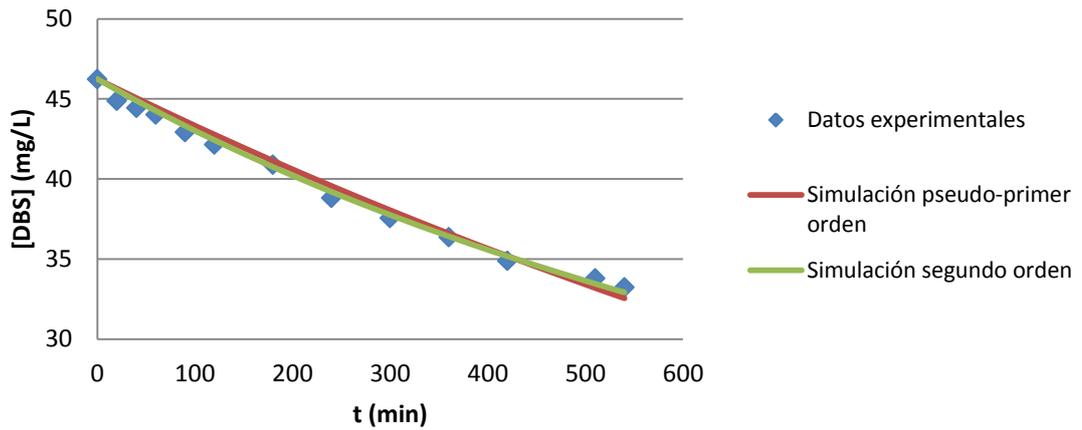


Figura 3.41. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y 8 tiras de LEDs.

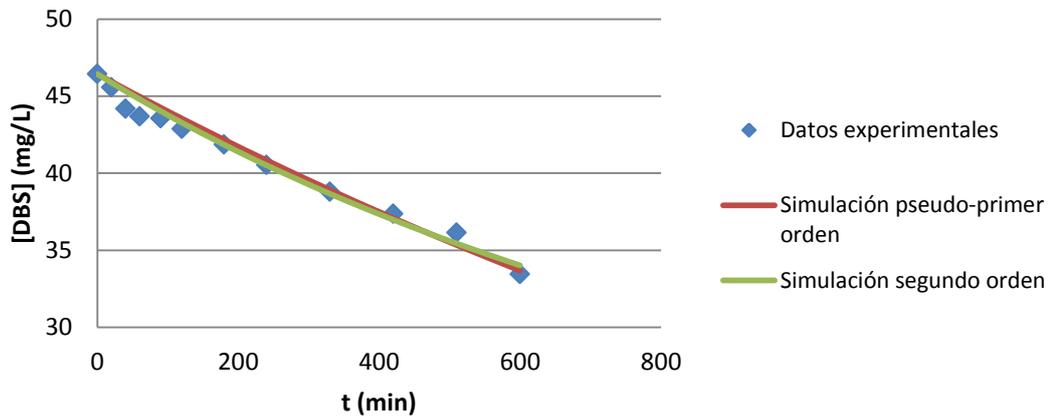


Figura 3.42. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y 6 tiras de LEDs.

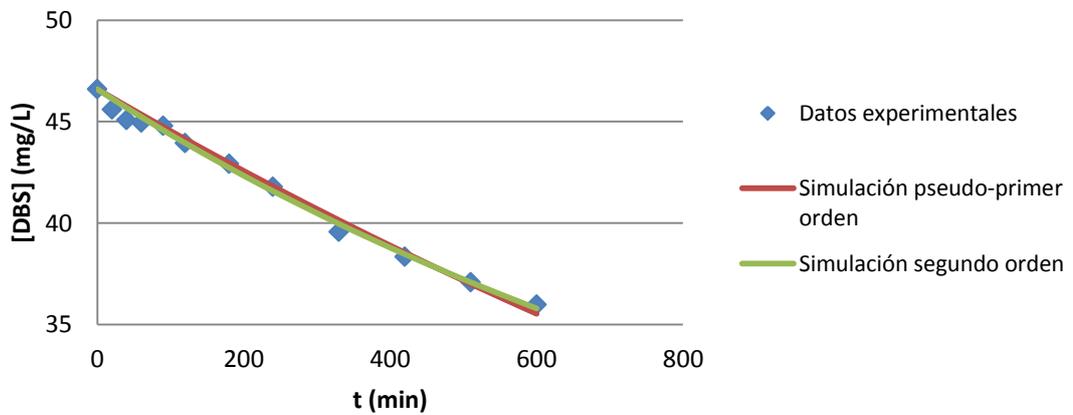


Figura 3.43. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y 4 tiras de LEDs.

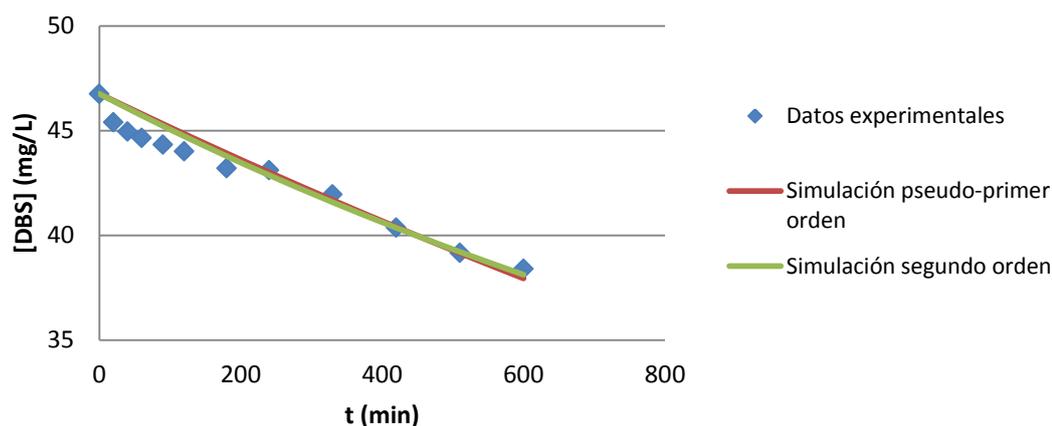


Figura 3.44. Modelo cinético de pseudo-primer y segundo orden para  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y 2 tiras de LEDs.

### 3.2.2.2. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

Como se ha dicho anteriormente, este modelo tiene en cuenta tanto la adsorción de los compuestos sobre la superficie del catalizador como la reacción, siendo la ecuación 3.6 la característica del mismo. Para obtener sus parámetros característicos se emplea la ecuación integrada, resultando la forma de operar idéntica a la del sistema experimental con lámpara.

Se parte de la hipótesis de que la  $K_{\text{ads}}$  es constante para la cantidad de catalizador empleado, tomándose el valor de ésta que se obtuvo en el caso de la lámpara,  $K_{\text{ads}}=0,0273 \text{ L/mg}$ . La Tabla 3.9 recoge los resultados obtenidos.

Tabla 3.9. Resultados del modelo de Langmuir-Hinshelwood obtenido mediante la ecuación integrada.

$[\text{TiO}_2]$ (g/L)	$[\text{DBS}]_0$ (mg/L)	Tiras de LEDs	$I$ (mA)	$K_{\text{ads}}$ (L/mg)	$k$ (mg/L·min)	$\sigma$
1	49,5	10	3600	0,0273	0,0620	0,758
	48,6	8	2880		0,0519	0,470
	49,2	6	2160		0,0439	0,551
	49,5	4	1440		0,0392	0,460
	49,1	2	720		0,0332	0,974

Se observa que la  $k$  disminuye a medida que se emplea menor número de LEDs, esto se debe a que a medida que se aplica menos intensidad la velocidad de la fotocatalisis heterogénea disminuye.

La desviación que muestran los datos es muy variable, estando comprendida en todos los casos entre 0,46 y 0,97.

De la Figura 3.45 a la 3.49 se recogen los datos experimentales y los simulados.

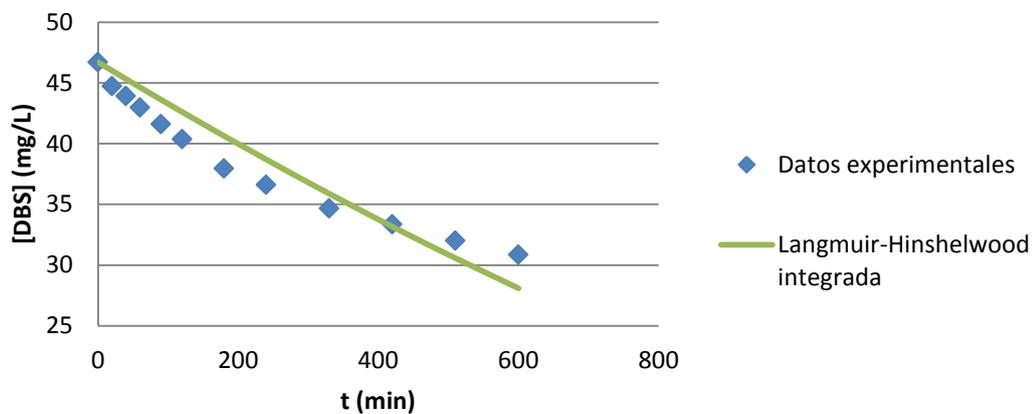


Figura 3.45. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y 10 tiras de LEDs.

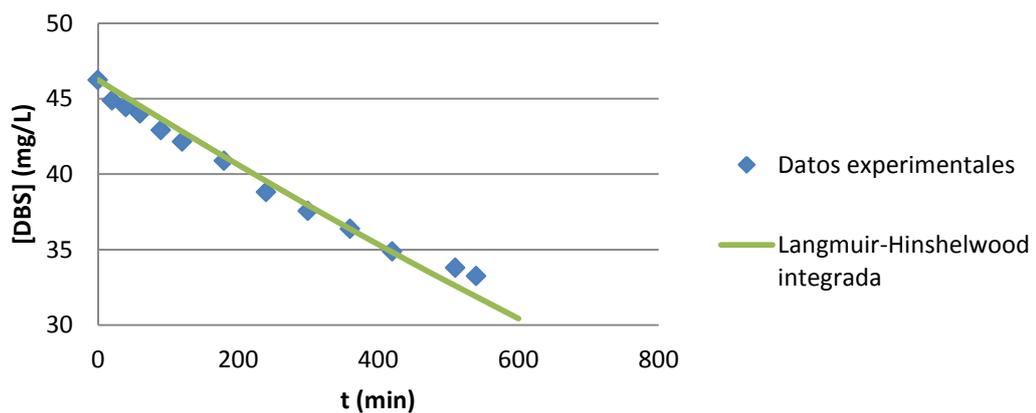


Figura 3.46. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y 8 tiras de LEDs.

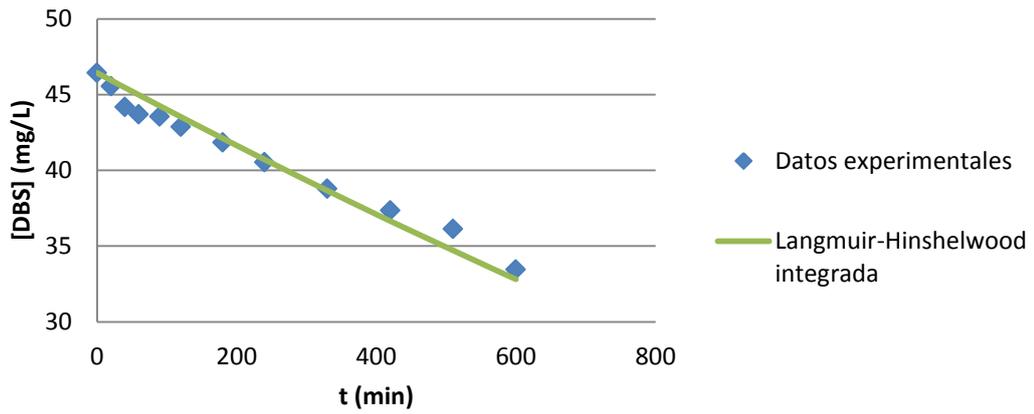


Figura 3.47. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y 6 tiras de LEDs.

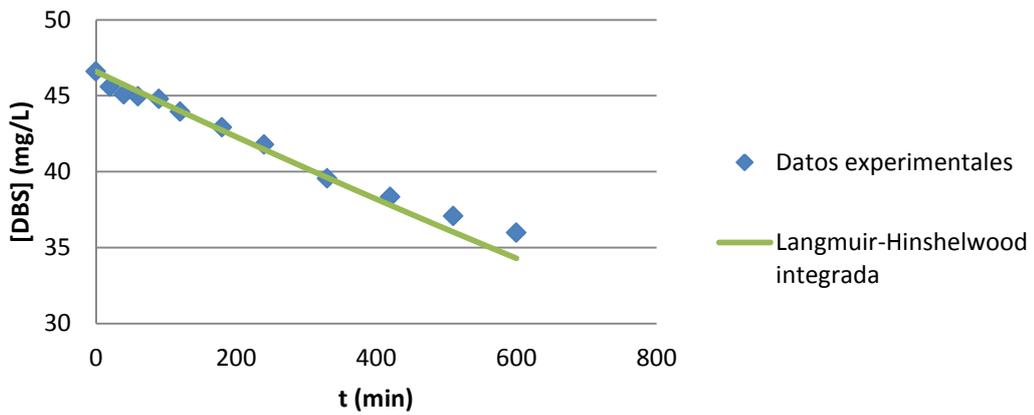


Figura 3.48. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y 4 tiras de LEDs.

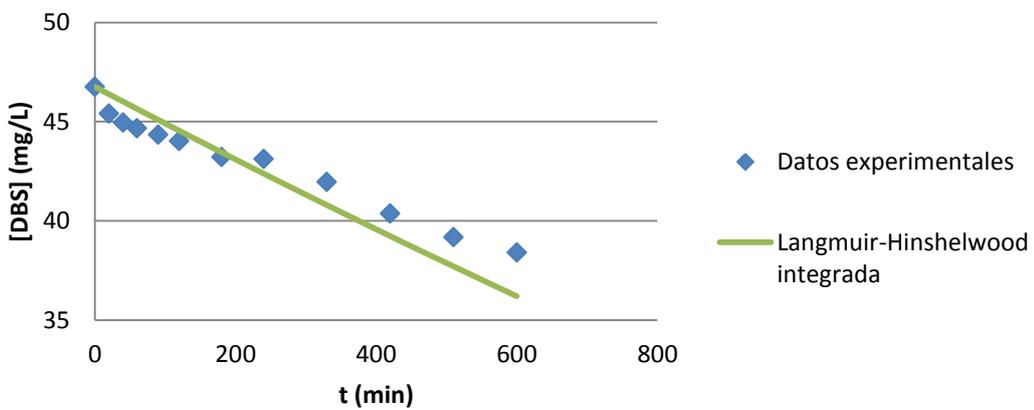


Figura 3.49. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y 2 tiras de LEDs.

Dada la influencia observada entre la cinética del proceso y la intensidad de radiación aplicada, al trabajar con una misma  $[DBS]_0$  se propone poner la  $k$  en función de la intensidad de radiación, obteniéndose la relación que se muestra en la ecuación 3.11.

$$k \left( \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right) = 9,76 \cdot 10^{-6} \cdot I \text{ (mA)} + 2,50 \cdot 10^{-2} \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

Dicha relación se obtiene de representar las  $k$  obtenidas frente a la intensidad, como puede verse en la Figura 3.50.

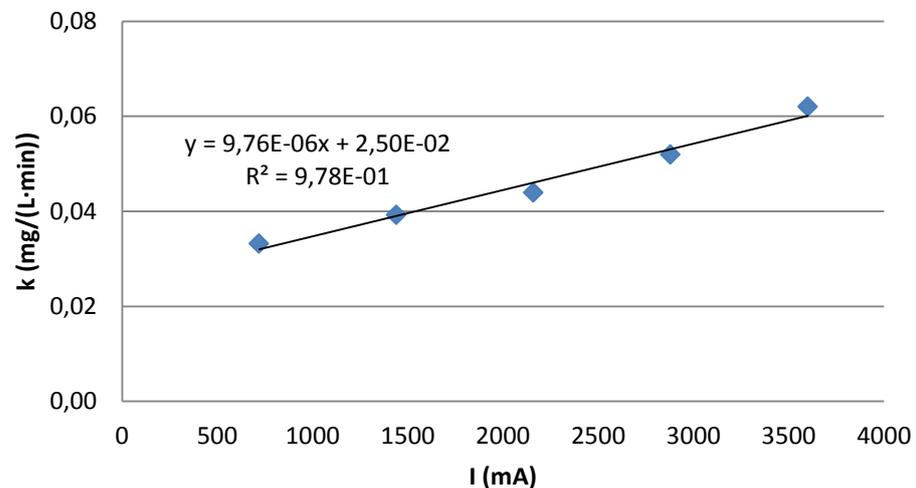


Figura 3. 50. Representación de  $k$  (mg/(L·min)) frente a  $I$  (mA).

Ha habido varios autores que han propuesto modelos cinéticos que tienen en cuenta la influencia de la intensidad de la radiación (Ollis, 2005; Meng et al. 2001; Wang et al. 2001). No se ha alcanzado un acuerdo en cuanto a un modelo cinético representativo, pero todos coinciden en la influencia de la intensidad en la cinética del proceso.

### 3.3. COMPARACIÓN DE AMBOS SISTEMAS

#### 3.3.2.1. Estudio de la eliminación del DBS

Para comparar ambos sistemas experimentales se analizan los resultados obtenidos para  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ . En el caso del sistema experimental con LEDs se toman los datos obtenidos para cuando se emplean 10 tiras de LEDs, puesto que en esta situación, como se ha visto en el apartado 3.2.1, es en la que se obtiene un mayor porcentaje de eliminación de DBS. La Figura 3.51 muestra la comparación entre ambos sistemas.

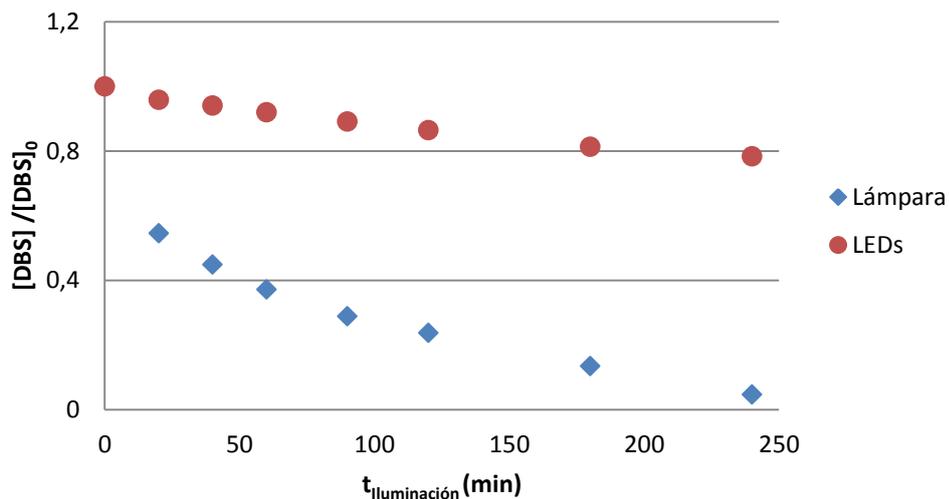


Figura 3.51. Eliminación del DBS con el tiempo de iluminación para los dos sistemas experimentales, siendo  $[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}$  y  $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$ .

Se observa que en las condiciones de trabajo la eficiencia alcanzada con el sistema experimental de la lámpara de mercurio en la eliminación del DBS para un mismo tiempo de iluminación es mucho mayor que la del sistema con LEDs. Para un tiempo de 240 minutos el porcentaje de eliminación alcanzado en el sistema con la lámpara es cercano al 99 %, mientras que en el otro es cercano al 20 %, es decir, el primer sistema tiene una eficiencia de eliminación para dicho tiempo casi 5 veces superior en las condiciones de trabajo.

En la Figura 3.52 se presenta la variación con el tiempo de iluminación del pH de la disolución en ambos sistemas experimentales.

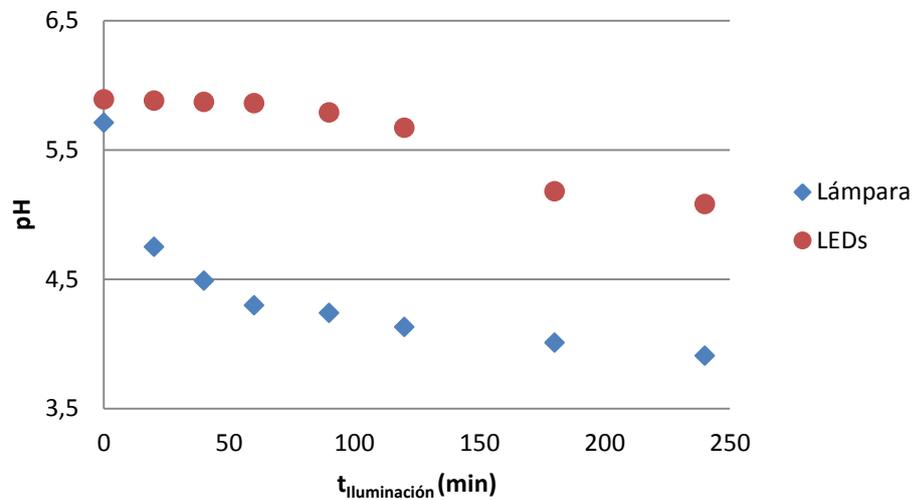


Figura 3.52. Variación del pH de la disolución con el tiempo de iluminación para los dos sistemas experimentales, siendo  $[DBS]_0=50$  mg/L y  $[TiO_2]=1$  g/L.

En el caso del sistema con la lámpara la disminución del pH es cercana al 30 % para un tiempo de iluminación de 240 minutos, mientras que para el sistema con LEDs es aproximadamente del 15 %. Esto se debe a que en el primero, al alcanzarse una mayor eliminación del DBS, hay una mayor concentración de compuestos intermedios de carácter ácido que acidifican en mayor grado el medio.

### 3.3.2. Estudio cinético

Como se ha comentado con anterioridad en ambos sistemas experimentales la degradación del DBS puede ajustarse aceptablemente para modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden.

Se comparan los resultados obtenidos para  $[DBS]_0=50$  mg/L y  $[TiO_2]=1$  g/L, puesto que son con las únicas concentraciones que se ha trabajado en ambos sistemas.

En el caso del reactor de LEDs se emplean los valores cinéticos obtenidos de cuando se trabaja con 10 tiras de LEDs, puesto que será en estas condiciones cuando se tenga una mayor degradación, siendo , por tanto, esta situación la más similar de las que se ha trabajado en el sistema con LEDs a la de la lámpara.

En las Tablas 3.10 y 3.11 se recogen los valores de las constantes cinéticas obtenidas para estos modelos en ambos sistemas.

**Tabla 3.10. Comparación de los resultados obtenidos para el modelo de pseudo-primero orden en ambos sistemas experimentales.**

Sistema	[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	[DBS] <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	σ
Lámpara	1	50	1,20·10 <sup>-2</sup>	0,962	0,486
LEDs			7,95·10 <sup>-4</sup>	0,906	0,0435

Se aprecia que el valor de la k<sub>app</sub> es dos órdenes de magnitud superior en el sistema experimental con la lámpara.

Además se observa que es difícil determinar en que sistema experimental el modelo cinético de pseudo-primero orden se ajusta mejor, puesto que se tiene una desviación mucho mayor en el sistema con la lámpara pero también su r<sup>2</sup> resulta superior que el del sistema con LEDs.

**Tabla 3.11. Comparación de los resultados obtenidos para el modelo de segundo orden en ambos sistemas experimentales.**

Sistema	[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	[DBS] <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>2</sub> (L/(mg·min))	r <sup>2</sup>	σ
Lámpara	1	50	2,45·10 <sup>-3</sup>	0,797	0,534
LEDs			2,03·10 <sup>-5</sup>	0,951	0,0317

Se tiene que la k<sub>2</sub> es dos órdenes de magnitud superior en el sistema de la lámpara.

Se observa que el modelo cinético de segundo orden se ajusta mejor en el caso del sistema con LEDs, teniéndose un r<sup>2</sup> de 0,95 y una desviación

de aproximadamente 0,032, mientras que el sistema experimental con la lámpara posee un  $r^2$  de 0,78 y una desviación de 0,53.

No obstante, en ambos sistemas experimentales la degradación del DBS también puede ajustarse al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

Se comparan los resultados obtenidos para  $[\text{DBS}]_0=50$  mg/L y  $[\text{TiO}_2]=1$  g/L, empleándose en el sistema de LEDs los valores cinéticos obtenidos cuando se trabaja con 10 tiras de LEDs.

En la Tabla 3.12 se muestran los valores de las constantes características del modelo de Langmuir-Hinshelwood obtenidas en ambos sistemas mediante la utilización de la ecuación integrada.

**Tabla 3.12. Comparación de los resultados obtenidos para el modelo de Langmuir-Hinshelwood a partir de la ecuación integrada en ambos sistemas experimentales.**

Sistema	$[\text{TiO}_2]$ (g/L)	$[\text{DBS}]_0$ (mg/L)	$K_{\text{ads}}$ (L/mg)	k (mg/(L·min))	$\sigma$
Lámpara	1	50	0,0273	1,06	0,474
LEDs				0,0466	0,798

Se aprecia que la k es de dos órdenes de magnitud superior en el sistema experimental de la lámpara. Además, en este sistema el ajuste al modelo de Langmuir-Hinshelwood a partir de la ecuación integrada es mejor que en el sistema con LEDs.

Se observa que los datos experimentales son más reproducibles en el reactor con LEDs y, por tanto, la descripción cinética del proceso presenta mejores resultados. Si bien, en las condiciones de operación del trabajo se tiene una eliminación del DBS más rápida en el sistema con el reactor con lámpara que en el sistema con LEDs.

## **4. CONCLUSIONES**

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

- Sistema experimental con lámpara

La fotocatalisis heterogénea consigue en un tiempo de iluminación de 360 minutos porcentajes de eliminación del DBS entre el 77 y el 98 % para concentraciones de catalizador comprendidas entre 0,5 y 5 g/L y concentraciones iniciales de DBS de 50, 100 y 150 mg/L. Además obtiene la mineralización del DBS entre el 40 % y el 85 %, para una concentración de catalizador de 0,5 g/L y una concentración inicial de dicho surfactante de 50 mg/L.

El modelado cinético del proceso puede llevarse a cabo ajustando la eliminación del DBS a un modelo cinético de pseudo-primer orden, segundo orden o Langmuir-Hinshelwood.

- El ajuste a un modelo de pseudo-primer orden tiene una desviación comprendida entre el 11 y el 52 %, por tanto, no es muy bueno.

- Ajustando la degradación del DBS a un modelo cinético de segundo orden la desviación obtenida se encuentra entre el 5 y el 88 %. Es decir, esta hipótesis tiene validez en un rango de las condiciones experimentales en las que se trabajan en este sistema experimental.

- El modelo de Langmuir-Hinshelwood, ya sea empleando el método de aproximación a pseudo-primer orden o la ecuación integrada, posee desviaciones muy elevadas (entre el 25 y el 96 %).

- Sistema experimental con LEDs

El mayor porcentaje de eliminación de DBS conseguido en las condiciones de operación del trabajo es del 35,3 % a los 510 minutos de iluminación, teniéndose cuando se emplea el mayor número de LEDs posible (10 tiras de LEDs, es decir, 180 LEDs). Es decir, en este sistema

se necesitan tiempos mucho mayores que en el sistema experimental de la lámpara de mercurio para conseguir menores porcentajes de eliminación en las condiciones de operación del trabajo.

Se observa una relación lineal entre el porcentaje de eliminación alcanzado y la intensidad de iluminación que se muestra en la ecuación 4.1.

$$\% \text{ DBS eliminado} = 5,12 \cdot 10^{-3} \cdot I \text{ (mA)} + 16,7 \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

El modelado cinético del proceso también puede llevarse a cabo ajustando la eliminación del DBS a un modelo cinético de pseudo-primer orden, segundo orden o Langmuir-Hinshelwood. Destacando que en el último caso se tiene en cuenta la influencia de la intensidad de radiación en la constante cinética del proceso.

- Con el modelo de pseudo-primer orden se obtiene un ajuste aceptable con desviaciones menores del 5 % en todos los casos. Además se aprecia la existencia de una relación lineal entre la  $k_{app}$  y la intensidad de iluminación, la cual se muestra en la ecuación 4.2.

$$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 1,52 \cdot 10^{-7} \cdot I \text{ (mA)} + 2,28 \cdot 10^{-4} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

- Para el modelo cinético de segundo orden el ajuste es aún mejor, teniéndose desviaciones inferiores al 4 %. También se observa una relación lineal entre la  $k_2$  y la intensidad de iluminación, mostrándose en la ecuación 4.3.

$$k_2 \left( \frac{\text{L}}{\text{mg} \cdot \text{min}} \right) = 4,15 \cdot 10^{-9} \cdot I \text{ (mA)} + 4,74 \cdot 10^{-6} \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

- El modelo de Langmuir-Hinshelwood, empleando el método la ecuación integrada, posee desviaciones muy elevadas (entre el 46 y el 98 %). Además se observa una relación lineal entre la intensidad de iluminación aplicada en los experimentos y  $k$ , la cual se recoge en la ecuación 4.4.

$$k \left( \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right) = 9,76 \cdot 10^{-6} \cdot I \text{ (mA)} + 2,50 \cdot 10^{-2} \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

Aunque este sistema experimental conlleve un ahorro energético considerable al consumir menor potencia que el otro sistema, hay que continuar estudiando el proceso para lograr una optimización de la energía pero consiguiendo unos porcentajes de eliminación similares a los del sistema de la lámpara.

# **5. BIBLIOGRAFÍA**

- Alonso, E. 2008. *Evaluación de la biodegradabilidad de lixiviados de vertedero pretratados mediante el proceso foto-fenton*. Trabajo Fin de Carrera, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, Universidad de Cantabria.
- Amat, A.M., Arques, A., López, F., Seguí, S., Miranda, M.A. 2004. *Abatement of Industrial Sulfonic Pollutants by Ozone and UV Radiation*. *Environmental Engineering Science*, 21 (4), 485-492.
- Andrezzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. 1999. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Bandala, E., Peláez, M.A., Salgado, M.J., Torres, L. 2008. *Degradation of sodium dodecyl sulphate in water using solar driven Fenton-like oxidation processes*. *Journal of Hazardous Materials* 151, 578-584.
- Beltrán, F.J., García J.F., Álvarez P.M. 2000. *Sodium Dodecylbenzenesulfonate Removal from Water and Wastewater. 2. Kinetics of the Integrated Ozone-Activated Sludge System*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2221-2227.
- Bernabé, V. 2007. *Caracterización y determinación de surfactantes y otros componentes en productos de limpieza con aplicación en control de calidad de formulaciones industriales*. Tesis doctoral, Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia.
- Blesa, M. A., Sánchez, B. 2004. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. CIEMAT, Madrid.
- Casanova, L.M., Little, V., Frye, R.J., Gerba, C.P., 2001. *A survey of the microbial quality of recycled household graywater*. *Journal of the American Water Resources Association*, 37 (5), 1313-1319.

- Chen, P.H., Jenq, C.H. 1998. *Kinectics of photocatalytic oxidation of trace organic compounds over titanium dioxide*. Environmental International, 8 (34), 871-879.
- Chen, Q., Song, J.M., Pan, F., Xia, F.L., Yuan, J.Y. 2009. *The kinetics of photocatalytic degradation of aliphatic carboxylic acids in an UV/TiO<sub>2</sub> suspension system*. Environmental Technology, 11(30), 1103-1109.
- Clemente J. 2008. *Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Valencia.
- Consejo de Europa, 1968. *Carta del Agua*. Estrasburgo.
- Dallas S., Ho G. 2005. *Subsurface flow reedbeds using alternative media for the treatment of domestic greywater in Monteverde, Costa Rica*. Water Science and Technology, 10 (51).
- Dixon, A. M., Butler, D., Fewkes, A. 1999. *Water saving potential of domestic water reuse systems using greywater and rainwater in combination*. Water Science Technology, 39 (5), 25–32.
- Edser, C. 2006. *Latest market analysis*. Focus on surfactants, an international newsletter monitoring technical and commercial developments for all surface active agents, 5, 1-2.
- Environmental Remediation Resources [Sitio web]. Disponible en: <http://www.erraus.com.au/products/remediation/surfactants/Surfactants.html> [Consulta: 10/07/2012].
- Evonik Industries [Sitio web]. Disponible en: <http://corporate.evonik.com> [Consulta: 13/06/2012].

- Friedler, E. 2004. *Quality of individual domestic grey water streams and its implication for on-site treatment and reuse possibilities*. Environmental Technology, 25 (9), 997-1008.
- Fuentes C.L., De Román, A.L. 1980. *Los surfactantes: clase, propiedades y usos con herbicidas*. Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), Colombia.
- García, J. 2007. *Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal*. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona.
- 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.
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H. 2008. *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 9, 1-12.
- Gerba, C.P., Straub, T.M., Rose, J.B., Karpiscak, M.M., Foster, K.E., Brittain, R.G. 1995. *Water quality study of graywater treatment systems*. Water Resources, 1 (31), 109-116.
- Glaze, W.H., Lay, Y., Kang, J.W. 1995. *Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 34, 2314 – 2323.

- González, R. 2009. *Eliminación de dodecibencenosulfonato (DBS) presente en aguas grises empleando procesos avanzados de oxidación*. Trabajo Fin de Carrera, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, Universidad de Cantabria.
- Goyenola, G. 2007. Guía para la utilización de las Valijas Viajeras-Oxígeno disuelto. Red de Monitoreo Ambiental Participativo de Sistemas Acuáticos.
- Harhay M. 2011. *Water Stress and Water Scarcity: A Global Problem*. American Journal of Public Health, 101(8), 1348-1349.
- Hidaka, H., Kubota, H., Grätzel, M., Pelizzetti, E., Serpone, N. 1986. *Photodegradation of surfactants II: Degradation of sodium dodecylbenzene sulphonate catalysed by titanium dioxide particles*. Journal of Photochemistry, 35, 219-230.
- Hidaka, H., Yamada, S., Suenaga, S., Kubota, H., Serpone, N., Pelizzetti, Grätzel, M. 1989. *Photodegradation of surfactants V: Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure*. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 47, 103-112.
- Iglesias, A., Garrote, L., Flores, F., Moneo, M. 2007. *Challenges to Manage the Risk of Water Scarcity and Climate Change in the Mediterranean*. Water Resources Management, 21, 775-778
- Instituto Nacional de Estadística [Sitio web], 2012. *Encuesta sobre el Suministro y Saneamiento del Agua*. Disponible en: <http://www.ine.es/prensa/np724.pdf> [Consulta: 07/09/2012].

- Jefferson, B., Palmer, A., Jeffrey, P., Stuetz, R., Judd, S. 2004. *Grey water characterisation and its impact on the selection and operation of technologies for urban reuse*. Water Science & Technology, Vol. 50, 2, 157–164.
- Jeppersen, B., Solley, D. 1996. *Model Guidelines for Domestic Greywater Reuse for Australia*. Research Report 107. Urban Research Association of Australia, Brisbane City Council.
- Karsa, D.R., Porter, M.R. 1995. *Biodegradability of surfactants*. Chapman & Hall, Londres, Inglaterra.
- Lahora, A. 2003. *Ecología, manejo y conservación de los humedales*. Editorial Paracuellos. Almería.
- Lapkin, A.A., Boddub, V., Aliev, G.Z., Goller, B., Polisski, S., Kovalev, D. 2008. *Photo-oxidation by singlet oxygen generated on nanoporous silicon in a LED-powered reactor*. Chemical Engineering Journal 136, 331-336.
- Levine, L. H., Richards, J.T. 2011. *Feasibility of Ultraviolet Light Emitting Diodes as an Alternative Light Source for Photocatalysis*. Journal of the Air & Waste Management Association, 61(9), 932-940.
- Lizama, C., Bravo, C., Caneo, C., Ollino, M. 2005. *Photocatalytic Degradation of Surfactants with Immobilized TiO<sub>2</sub>: Comparing Two Reaction Systems*. Environmental Technology, 26 (8), 909-914.
- Martínez, L.C., Huerte, E., 2011. *Tecnología M.B.R. para reutilización de agua depurada en riego de zonas verdes*. AEMA - Agua, Energía y Medio Ambiente, Servicios Integrales, S.L. La Rioja.
- Matsuura,t.; Smith, J.M. 1970. *Kinetics of photocomposition of dodecyl benzene sulfonate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 9 (2), 252-260.

- 
- Méndez, J.D. 2008. *Eliminación del surfactante dodecilbencenosulfonato sódico de las aguas mediante adsorción en carbonos activados, ozonización catalizada y fotooxidación*. Tesis doctoral, Departamento de Química, Universidad de Granada.
  - Méndez, J.D., Sánchez, M., Rivera, J., Bautista, M.I., Ferro, M.A. 2005. *Ozonation in aqueous phase of sodium dodecylbenzenesulphonate in the presence of powdered activated carbon*. Carbon, 43 (14), 3031-3034.
  - Méndez, J.D., Sánchez, M., Rivera, J., Bautista, M.I. 2009. *Effectiveness of different oxidizing agents for removing sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous systems*. Water Research 43, 1621-1629.
  - Méndez, J.D., Sánchez, M., Rivera, J., Ferro, M.A., Bautista, M.I. 2008. *Behavior of two different constituents of natural organic matter in the removal of sodium dodecylbenzenesulfonate by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>-based advanced oxidation processes*. Journal of Colloid and Interface Science, 325, 432-439.
  - Meng, Y., Huang, X., Wu, Y., Wang, X., Qian, Y. 2011. *Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities*. Environmental Pollution 117 (2002) 307–313.
  - Naciones Unidas [Sitio web]. Disponible en: <http://www.un.org/> [Consulta: 19/06/2012].
  - Naldoni, A., Schiboula, A., Bianchi, C.L., Bremner, D.H. 2011. *Mineralisation of surfactants using ultrasound and the advanced fenton process*. Water, Air, and Soil Pollution, 215 (1-4), 487-495.
  - Natarajan, T., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H., Tayade, R. 2011. *Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye*. Chemical Engineering Journal, 169, 126–134.

- New South Wales (NSW) Department of Primary Industries, Office of water [Sitio web], Australia. 2007. *Guidelines for greywater reuse*. Disponible en: <http://www.water.nsw.gov.au/Urban-water/Recycling-water/Greywater/Greywater/default.aspx> [Consulta: 28/06/2012].
- O'Shea, K.E., Dionysiou, D.D. 2012. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 3, 2112–2113.
- Ollis, D.F. 2005. *Kinetics of Liquid Phase Photocatalyzed Reactions: An Illuminating Approach*. Journal of Physical Chemistry B, 109, 2439-2444.
- Olsen, E. 1990. *Métodos ópticos de análisis*. Editorial Reverté, S.A., Barcelona.
- Ottoson, J., Stenström, TA. 2003. *Faecal contamination of greywater and associated microbial risks*. Water Research, 3 (37), 645-655.
- Parsons, S. 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, Londres, Inglaterra.
- Patterson, R.A. 2006. *Consideration of soil sodicity when assessing land application of wastewater or greywater*. *Septic Safe Environmental Health and Protection Guidelines*. Laboratorios Lanfax.
- Primo, O. 2008. *Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicaciones, Universidad de Cantabria.
- Rajeshwar, K. 1995. *Photoelectrochemistry and the environment*. Journal of Applied Electrochemistry, 25 (12), 1067-1082.
- Ramos, R., Sepúlveda, R., Villalobos, F. 2003. *El agua en el medio ambiente: Muestreo y análisis*. Editorial Plaza y Valdés S.A., Méjico.

- Ríos, F. 2010. *Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales aniónicos y no iónicos*. Trabajo Fin de Máster, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.
- Rivera, J., Mendez, J., Sanchez, M., Ferro, M.A. 2006. *Removal of the surfactante sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Water Research, 40, 1717-1725.
- Rivero, M. J., Domínguez, S., Pérez, M.A., Ortiz, I. 2012. *Feasibility of a UV-LED reactor for dodecylbenzenesulphonate photocatalytic degradation*. Sexto congreso sobre Procesos Avanzados de Oxidación, Goslar, Alemania.
- Rivero, M.J. 2011. *Metodología en la intensificación de procesos ambientales: Aplicación al tratamiento de aguas grises*. Master en Ingeniería Química "Producción y consumo sostenible". Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, Universidad de Cantabria.
- Rodríguez, J. 2011. *Reutilizar el agua*. CENEAM (Centro Nacional de Educación Ambiental) [Sitio web]. Disponible en: <http://www.mma.es/ceneam> [Consulta: 19/06/2012].
- Rose, J.B., Sun, G., Gerba C.P., Sinclair, N.A. 1991. *Microbial quality and persistence of enteric pathogens in graywater from various household sources*. Water Research, 1 (25), 37-42.
- Salager, J.L., Fernández, A. 2004. *Surfactantes*. Cuaderno FIRP S301-PP, Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes.

- Sánchez, M. 2007. *Efectos Biológicos de los Sulfonatos de Alquilbenceno Lineales (LAS) en Suelo Agrícola: Biotransformación y Estudios de Biodiversidad*. Tesis Doctoral, Instituto del Agua, Departamento de Microbiología, Universidad de Granada.
- Sánchez, M., Rivero M.J., Ortiz I. 2010. *Photocatalytic oxidation of grey water over titanium dioxide suspensions*. *Desalination* 262, 141-146.
- Sánchez, M., Rivero, M. J., Ortiz, I. 2011. *Kinetics of dodecylbenzenesulphonate mineralisation by TiO<sub>2</sub> photocatalysis*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, 515–521.
- 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.
- Sanz, J., Lombraña, J. I., De Luis, A., Varona, F. 2003. *UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> chemical oxidation for high loaded effluents: A degradation kinetic study of LAS surfactant wastewaters*. *Environmental Technology*, 24 (7), 903-911.
- Schmitt, T.M. 2001. *Analysis of surfactants*. Editorial Marcel Dekker, Inc. Nueva York.
- Scott, M.J., Jones, M.N. 2000. *The biodegradation of surfactants in the environment*. *Biochimica et Biophysica Acta-Biomenbranes*, 1508, 235-251.
- Serpone, N. 1995. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 38, 369.
- Shiklomanov I.A., Rodda J. 2003. *World water resources at the beginning of the 21st century*. UNESCO, Cambridge.

- Sibila, M.A. 2008. *Evaluación de la biodegradabilidad y ecotoxicidad de tensioactivos en el medio acuático marino*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz.
- Sigma- Aldrich [sitio web]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com> [Consulta: 13/06/2012].
- Silva, M., García, J. 2006. *Técnico especialista en laboratorio de Atención Primaria*. Editorial Mad, S.L., Sevilla.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. 1997. *Expresión: Fundamentos de Química Analítica*. Editorial Reverté, S.A., Barcelona.
- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 1998. 20<sup>th</sup> edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, Estados Unidos.
- Surendran, S., Wheatley, A. 1998. *Grey-Water Reclamation for Non-Potable Re-Use*. *Water and Environment Journal*, 12 (6), 406–413.
- 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.
- Toepfer, B., Gora, A., Li Puma, G. 2006. *Photocatalytic oxidation of multicomponent solutions of herbicides: Reaction kinetics analysis with explicit photon absorption effects*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68, 171-180.
- U.S. Environmental Protection Agency. 2004. *Guidelines for Water Reuse*.

- Wang, Z., Liu, J., Dai, Y., Dong, W., Zhang, S., Chen. 2011. *Dimethyl Sulfide Photocatalytic Degradation in a Light-Emitting-Diode Continuous Reactor: Kinetic and Mechanistic Study*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 7977–7984.
- Wiszniowski, J., Robert, D., Surmaez-Gorska, K., Miksch, K., Weber, J.V. 2006. *'Landfill leachate treatment methods: A review'*. Environmental Chemistry Letters, 4, 51-61.
- Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M. 2012. *Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water*. Water Research 46, 2815-2827.
- Yocum, D. 2008. *Manual de Diseño: Humedal Construido para el Tratamiento*. Bren School of Environmental Science and Management, Universidad de California, Estados Unidos.
- Ysún, M.T. 2009. *Reutilización de aguas grises: grupo de viviendas en el municipio de Victoria de Acentejo*. Tesis Doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Cataluña.
- Zhu, X., Nanny, M. A., Butler, E.C. 2008. *Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia in model gray waters*. Water Research, 42, 2736-2744.

## **6. ANEXOS**

## ANEXO I: ACTINOMETRÍA

Las actinometrías son experimentos basados en el seguimiento de la reacción de fotodegradación de un compuesto capaz de absorber radiación UV con el tiempo de exposición y cuyo rendimiento cuántico es bien conocido (Primo, 2008). Es decir, permite estimar la cantidad de radiación UV que incide en el reactor.

Antes de comenzar los experimentos en el sistema con la lámpara de mercurio, se realizó un estudio actinométrico para comprobar que el flujo de fotones que incide en el interior del reactor, variable que va a influir sobre la eficacia del proceso de oxidación, sea similar al que se tenía en los experimentos realizados anteriormente por otros usuarios de la misma.

Se ha empleado la reacción de fotólisis del peróxido de hidrógeno como referencia para este estudio actinométrico.

Obteniendo el balance de masa en estado no estacionario en el reactor a dicho compuesto se obtiene la ecuación 6.1:

$$V \cdot \left( \frac{dC}{dt} \right) = r_{\text{Fotólisis}} \quad (\text{Ecuación 6.1})$$

Donde:

V = Volumen del reactor.

C = Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a tiempo t.

La velocidad de la reacción fotolítica ( $r_{\text{Fotólisis}}$ ) a su vez viene expresada por la ecuación 6.2:

$$r_{\text{Fotólisis}} = - \sum_{\lambda} \phi_{\lambda} \cdot I_{\lambda} \cdot t \quad (\text{Ecuación 6.2})$$

Donde:

$\phi_{\lambda}$  = Rendimiento cuántico del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a una longitud de onda dada.

$I_{\lambda}$  = Radiación absorbida a esa misma longitud de onda.

Estableciendo la condición límite de  $C=C_0$  para  $t=0$  e incorporando la ecuación 6.2 en la ecuación 6.1, esta se puede integrar dando lugar a la ecuación 6.3:

$$V \cdot (C - C_0) = - \sum_{\lambda} \phi_{\lambda} \cdot I_{\lambda} \cdot t \quad (\text{Ecuación 6.3})$$

Teniendo en cuenta que  $N = V \times C$ , se obtiene la ecuación 6.4:

$$N_0 - N = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda} \cdot I_{\lambda} \cdot t \quad (\text{Ecuación 6.4})$$

Se asume que el rendimiento cuántico del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es constante en las diferentes longitudes de onda de emisión de la lámpara UV (máxima absorbancia a 366 nm), puesto que así se pueden simplificar considerablemente los cálculos. En el caso del peróxido de hidrógeno éste es conocido, tomando un valor de 0,5 mol/einstein (Primo, 2008). Por lo tanto, tras introducir dicha simplificación, a partir de la pendiente de la gráfica  $N_0 - N$  frente al tiempo de exposición a la radiación  $t$  se puede calcular la pendiente ( $\phi \cdot I_{\text{total}}$ ). De aquí se obtiene, finalmente, el flujo de radiación UV en el reactor.

La actinometría se realiza en el mismo reactor en el que se hacen los experimentos de fotocatalisis heterogénea.

A continuación se muestran los pasos del procedimiento experimental:

- Se prepara la disolución cogiendo un volumen de 43 mL de peróxido de hidrógeno 0,5 M y se enrasa en un matraz de 1L con agua desionizada.
- Se enciende el baño termostático y se mantiene constante la temperatura a 20°C.
- Se cubre el reactor con papel de aluminio y se conecta la lámpara 2 minutos antes de empezar el experimento.
- Se vierte el reactor un volumen de disolución de 0,75 L.
- Se cogen muestras en los distintos intervalos de tiempo y se valoran mediante iodometría.

La Figura 6.1 muestra los resultados obtenidos en la actinometría.

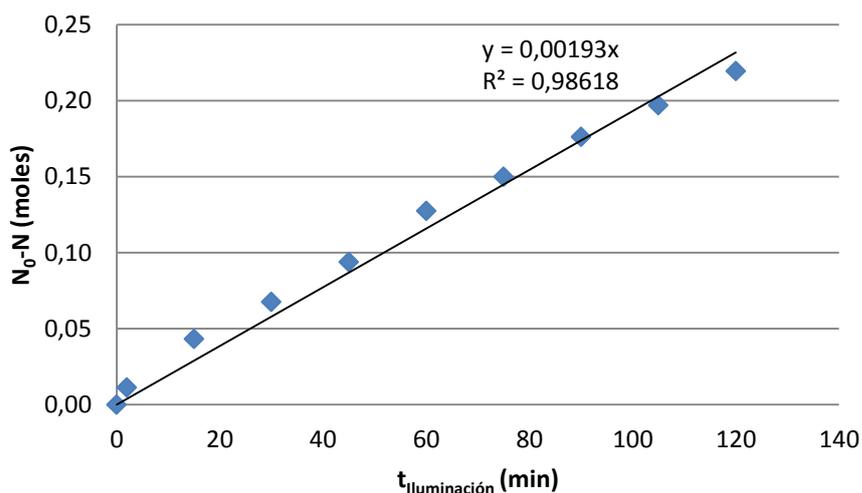


Figura 6.1. Resultados de la actinometría.

A partir de la pendiente de la misma se obtuvo el flujo de radiación, el cual resultó ser  $I_{\text{total}} = 6,43 \times 10^{-5}$  einstein/s. Este valor es muy próximo al calculado por los usuarios anteriores de la lámpara (Alonso, 2008), por lo que se puede concluir que la pérdida de intensidad en la lámpara es despreciable.

La Tabla 6.1 recoge con mayor detalle los resultados de la actinometría.

Tabla 6.1. Resultados en detalle de la actinometría.

<b>t<sub>iluminación</sub></b> <b>(min)</b>	<b>Concentración</b> <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg/L)</b>	<b>Molaridad H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> <b>(mol/l)</b>	<b>N<sub>0</sub>-N (moles)</b>
0	0,00	0,00	7,26
2	3400	0,100	7,20
15	25500	0,750	6,71
30	51000	1,50	6,15
45	76500	2,25	5,59
60	102000	3,00	5,03
75	127500	3,75	4,47
90	153000	4,50	3,90
105	178500	5,25	3,34
120	204000	6,00	2,76

## ANEXO II: RESULTADOS EXPERIMENTALES

### ❖ Sistema experimental con lámpara de mercurio

De la Tablas 6.2 a la 6.12 se muestran los resultados obtenidos para este trabajo en los experimentos realizados con fotocátalisis en el sistema experimental con lámpara de mercurio.

En cada una de dichas tablas se recogen el número de muestra, el tiempo de iluminación al que se coge la muestra, la concentración de DBS, la medida de COT y el pH de la disolución.

- Experimento con lámpara de mercurio 1

$$[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2]=0,5 \text{ g/L}$$

Tabla 6.2. Resultados experimento con lámpara de mercurio 1.

Muestra	$t_{\text{iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	COT (mg/L)	pH
1	0	46,7	21,6	6,64
2	20	25,5	21,5	4,67
3	40	18,3	22,9	4,4
4	60	14,6	16,1	4,25
5	90	10,8	20,0	4,07
6	120	6,26	17,7	3,97
7	180	2,07	11,3	3,94
8	240	1,32	6,28	3,96
9	300	1,13	3,44	4,06
10	360	0,97	2,87	4,22

- Experimento con lámpara de mercurio 2

$$[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$$

Tabla 6.3. Resultados experimento con lámpara de mercurio 2.

Muestra	$t_{\text{iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	COT (mg/L)	pH
1	0	45,7	24,2	5,71
2	20	24,9	19,3	4,75
3	40	20,5	20,2	4,49
4	60	17,0	19,7	4,3
5	90	13,2	18,4	4,24
6	120	10,9	18,2	4,13
7	180	6,16	15,8	4,01
8	240	2,16	11,6	3,91
9	300	0,968	6,73	3,91
10	360	0,936	4,56	3,97

- Experimento con lámpara de mercurio 3

$$[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2]=2 \text{ g/L}$$

Tabla 6.4. Resultados experimento con lámpara de mercurio 3.

Muestra	$t_{\text{iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	COT (mg/L)	pH
1	0	39,6	23,9	5,72
2	20	24,2	23,6	5,02
3	40	20,9	19,1	4,81
4	60	18,8	19,9	4,74
5	90	15,8	17,2	4,52
6	120	14,1	19,3	4,43
7	180	11,2	16,4	4,37
8	240	8,04	18,3	4,23
9	300	5,40	17,2	4,19
10	360	2,54	14,2	4,16

- Experimento con lámpara de mercurio 4

$$[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2]=3 \text{ g/L}$$

Tabla 6.5. Resultados experimento con lámpara de mercurio 4.

Muestra	$t_{\text{iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	COT (mg/L)	pH
1	0	32,9	20,0	5,82
2	20	22,0	17,7	5,21
3	40	18,8	16,5	4,91
4	60	16,6	16,4	4,75
5	90	13,6	15,2	4,64
6	120	11,7	14,4	4,54
7	180	8,55	13,8	4,34
8	240	5,91	14,4	4,24
9	300	2,52	9,83	4,13
10	360	0,871	6,09	4,23

- Experimento con lámpara de mercurio 5

$$[\text{DBS}]_0=50 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2]=5 \text{ g/L}$$

Tabla 6.6. Resultados experimento con lámpara de mercurio 5.

Muestra	$t_{\text{iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	COT (mg/L)	pH
1	0	25,0	13,5	5,34
2	20	19,8	15,4	4,94
3	40	17,9	14,4	4,81
4	60	15,6	13,7	4,66
5	90	13,4	13,5	4,62
6	120	11,2	12,8	4,46
7	180	7,27	12,7	4,32
8	240	4,17	10,6	4,18
9	300	1,30	7,79	4,11
10	360	0,600	3,99	4,39

- Experimento con lámpara de mercurio 6

$$[\text{DBS}]_0 = 110 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g/L}$$

Tabla 6.7. Resultados experimento con lámpara de mercurio 6.

Muestra	$t_{\text{iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	pH
1	0	109	6,49
2	20	75,2	5,17
3	40	58,6	4,59
4	60	43,1	4,21
5	90	29,8	3,94
6	120	22,6	3,82
7	180	11,6	3,65
8	240	6,80	3,58
9	300	3,46	3,57
10	360	1,27	3,61

- Experimento con lámpara de mercurio 7

$$[\text{DBS}]_0 = 100 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2] = 2 \text{ g/L}$$

Tabla 6.8. Resultados experimento con lámpara de mercurio 7.

Muestra	$t_{\text{iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	pH
1	0	98,3	6,11
2	20	63,7	4,99
3	40	45,9	4,57
4	60	41,0	4,41
5	90	34,9	4,22
6	120	30,7	4,14
7	180	23,4	4,02
8	240	17,5	3,94
9	300	8,62	3,82
10	360	5,55	3,77

- Experimento con lámpara de mercurio 8

$$[\text{DBS}]_0=100 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2]=5 \text{ g/L}$$

Tabla 6.9. Resultados experimento con lámpara de mercurio 8.

Muestra	$t_{\text{Iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	pH
1	0	67,8	5,52
2	20	43,0	5,13
3	40	38,1	4,82
4	60	34,3	4,77
5	90	29,7	4,54
6	120	26,3	4,39
7	180	18,6	4,26
8	240	14,4	4,16
9	300	10,4	4,07
10	360	5,59	3,94

- Experimento con lámpara de mercurio 9

$$[\text{DBS}]_0=150 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2]=0,5 \text{ g/L}$$

Tabla 6.10. Resultados experimento con lámpara de mercurio 9.

Muestra	$t_{\text{Iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	pH
1	0	141	6,27
2	20	123	6,01
3	40	102	4,81
4	60	96,0	4,87
5	90	81,0	4,59
6	120	74,5	4,36
7	180	53,7	4,14
8	240	43,1	3,97
9	300	35,4	3,85
10	360	31,5	3,76

- Experimento con lámpara de mercurio 10

$$[\text{DBS}]_0=150 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2]=2 \text{ g/L}$$

Tabla 6.11. Resultados experimento con lámpara de mercurio 10.

Muestra	$t_{\text{iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	pH
1	0	142	6,36
2	20	94,7	5
3	40	82,2	4,98
4	60	74,1	4,82
5	90	64,5	4,55
6	120	61,2	4,38
7	180	47,9	4,09
8	240	39,6	3,99
9	300	32,3	3,84
10	360	26,1	3,77

- Experimento con lámpara de mercurio 11

$$[\text{DBS}]_0=150 \text{ mg/L}, [\text{TiO}_2]=5 \text{ g/L}$$

Tabla 6.12. Resultados experimento con lámpara de mercurio 11.

Muestra	$t_{\text{iluminación}}$ (min)	[DBS] (mg/L)	pH
1	0	115	6,1
2	20	90,3	5,53
3	40	81,0	5,49
4	60	69,0	5,16
5	90	59,7	4,89
6	120	55,9	4,66
7	180	47,5	4,32
8	240	38,2	4,03
9	300	28,3	3,95
10	360	21,0	3,82

- Modelado cinético

En este apartado se van a mostrar las gráficas empleadas para la obtención de las constantes cinéticas para los diferentes modelos empleados.

- Modelo cinético de primer orden

Como se ha especificado en el apartado 3.1.3.1 del trabajo, la constante cinética característica del modelo de primer orden es la  $k_{app}$  ( $\text{min}^{-1}$ ). Para calcularla se hace una representación gráfica del  $\ln(C_{ads}/C)$  frente al tiempo de iluminación (min), para una cantidad dada de  $\text{TiO}_2$ , y se ajustan los resultados a una recta, lo cual se recoge en las Figuras 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 y 6.6. A partir de la pendiente de dicha recta se obtiene la  $k_{app}$  ( $\text{min}^{-1}$ ), correspondiéndose directamente su valor con el de esta constante.

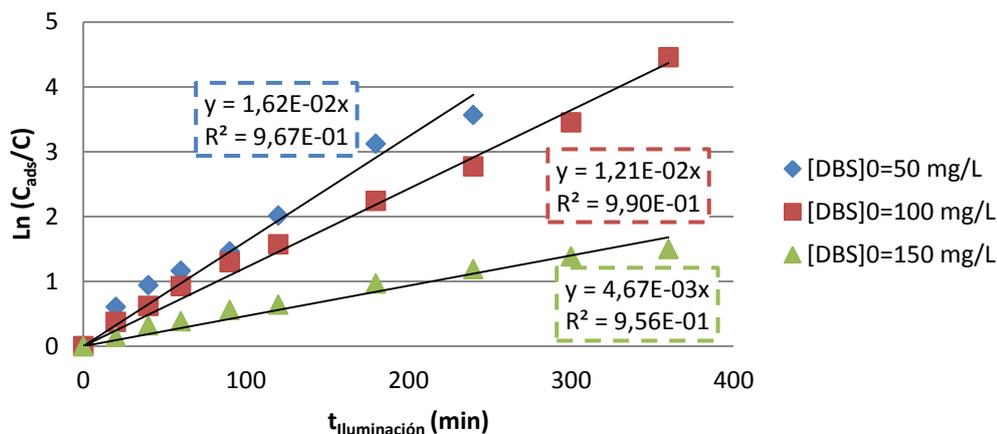


Figura 6.2. Representación empleada para la obtención de  $k_{app}$ , para  $[\text{TiO}_2]=0,5$  g/L.

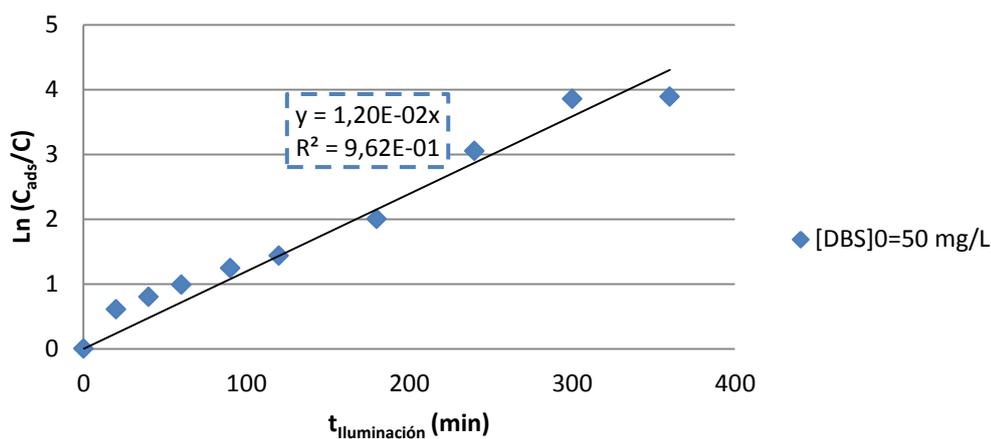


Figura 6.3. Representación empleada para la obtención de  $k_{app}$ , para  $[TiO_2] = 1$  g/L.

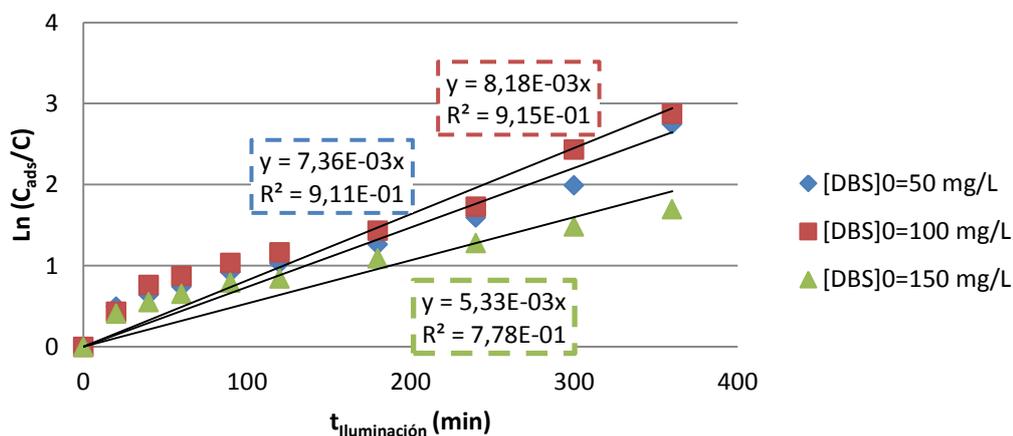


Figura 6.4. Representación empleada para la obtención de  $k_{app}$ , para  $[TiO_2] = 2$  g/L.

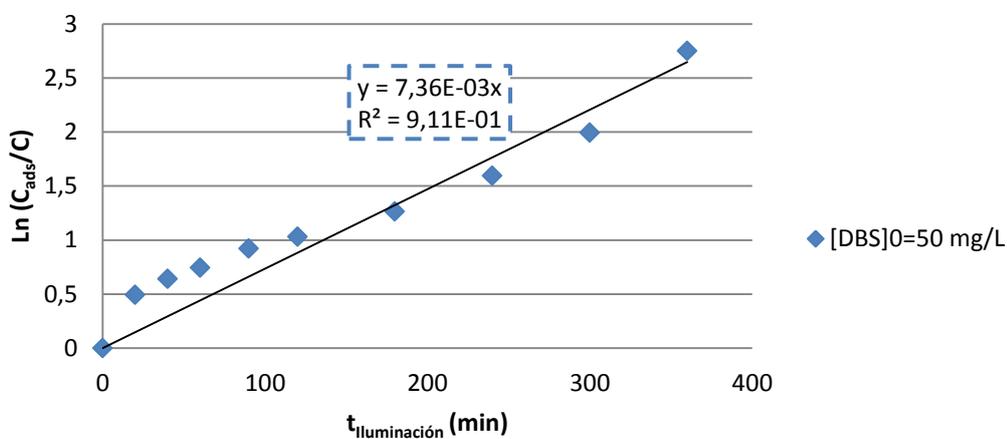


Figura 6.5. Representación empleada para la obtención de  $k_{app}$ , para  $[TiO_2] = 3$  g/L.

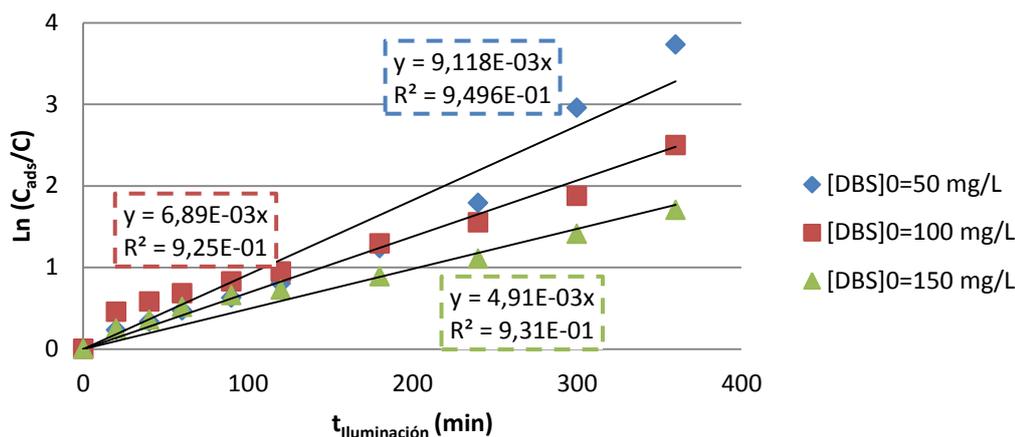


Figura 6.6. Representación empleada para la obtención de  $k_{app}$ , para  $[TiO_2]=5$  g/L.

- Modelo cinético de segundo orden

La constante cinética característica del modelo de segundo orden es la  $k_2$  (L/(mg·min)), como ya se ha indicado en el apartado 3.1.3.1 del trabajo. Para calcularla se hace una representación gráfica de  $(1/C)-(1/C_{ads})$  (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)). Las representaciones empleadas se encuentran en las Figuras 6.7, 6.8, 6.9, 6.10 y 6.11.

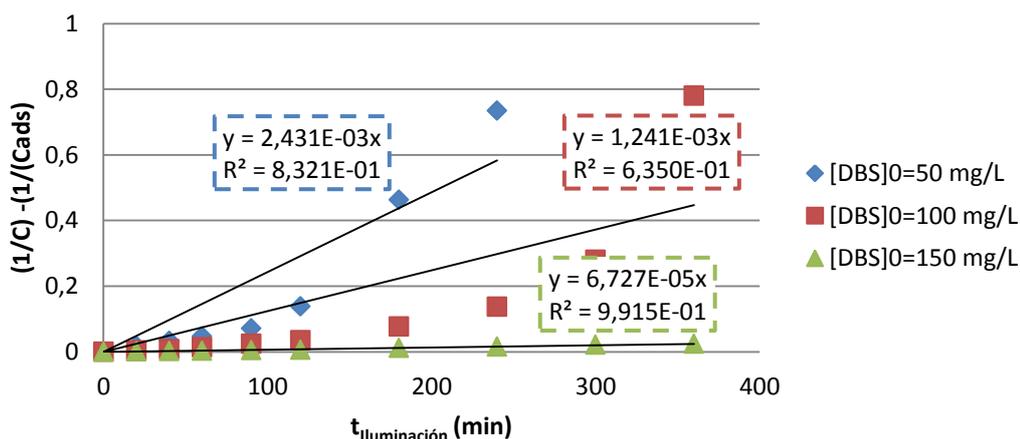


Figura 6.7. Representación empleada para la obtención de la  $k_2$ , para  $[TiO_2]=0,5$  g/L.

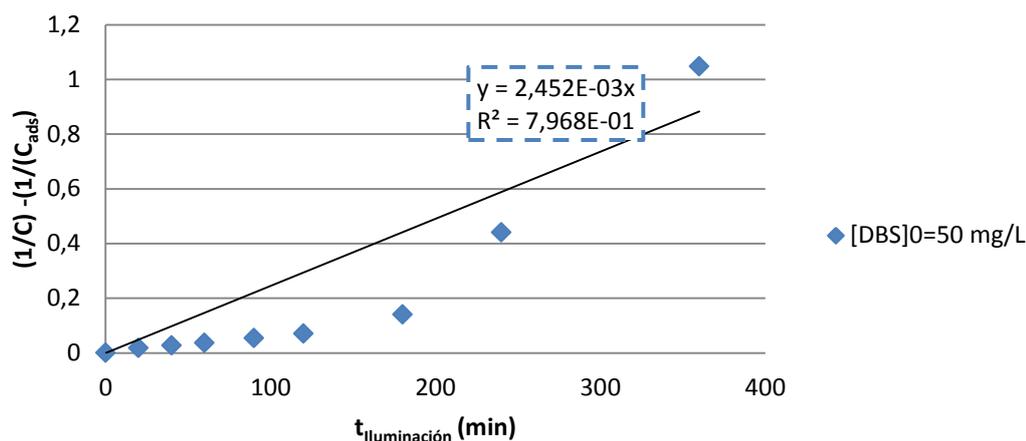


Figura 6.8. Representación empleada para la obtención de la  $k_2$ , para  $[TiO_2]=1 \text{ g/L}$ .

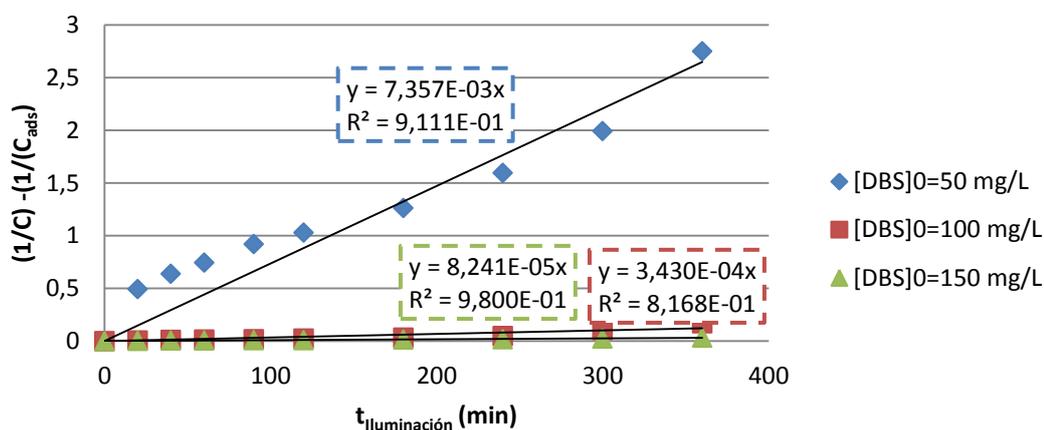


Figura 6.9. Representación empleada para la obtención de la  $k_2$ , para  $[TiO_2]=2 \text{ g/L}$ .

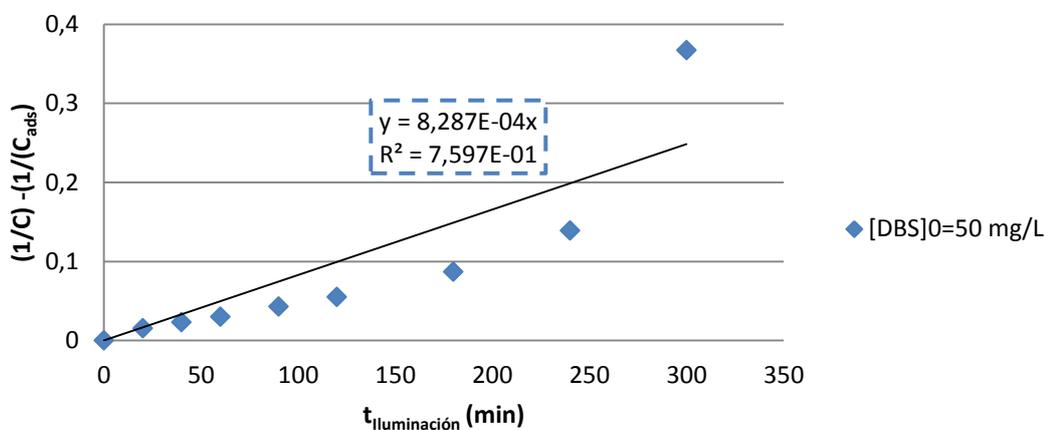


Figura 6.10. Representación empleada para la obtención de la  $k_2$ , para  $[TiO_2]=3 \text{ g/L}$ .

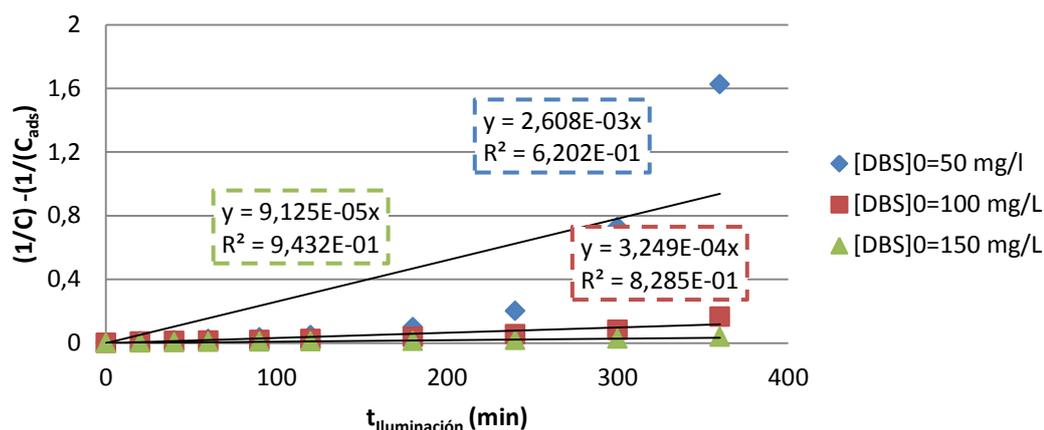


Figura 6.11. Representación empleada para la obtención de  $k_2$ , para  $[TiO_2]=5$  g/L.

#### - Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

Para poder obtener los parámetros característicos del modelo aproximándolo a pseudo-primer orden hay que representar  $1/k_{app}$  (min) frente a  $C_{ads}$  (mg/L) para las diferentes concentraciones iniciales de DBS empleadas y para una concentración de catalizador determinada. Dichas representaciones se encuentran en las Figuras 6.12, 6.13 y 6.14.

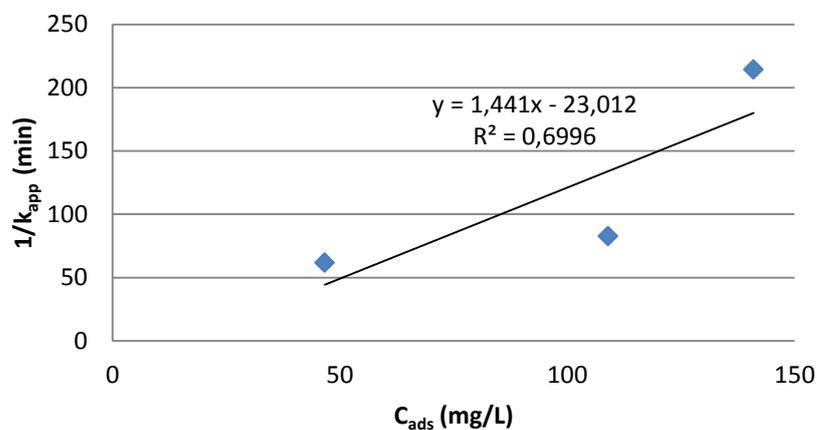


Figura 6.12. Representación empleada para la obtención de  $k$  y  $K_{ads}$  para  $[TiO_2]=0,5$  g/L.

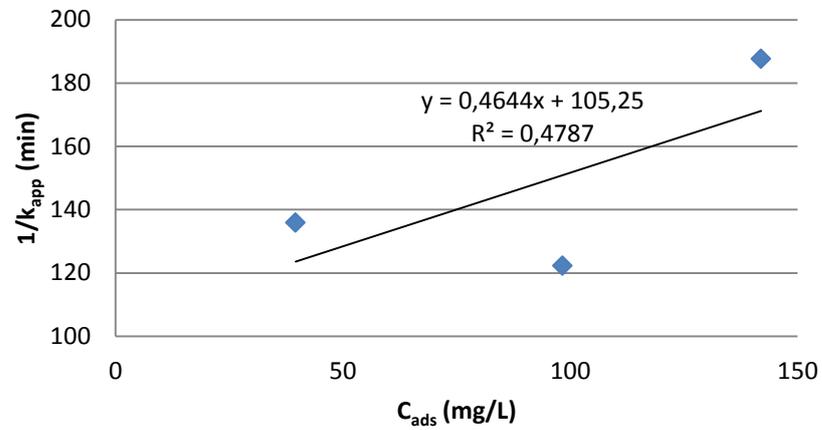


Figura 6.13. Representación empleada para la obtención de  $k$  y  $K_{ads}$  para  $[TiO_2]=2$  g/L.

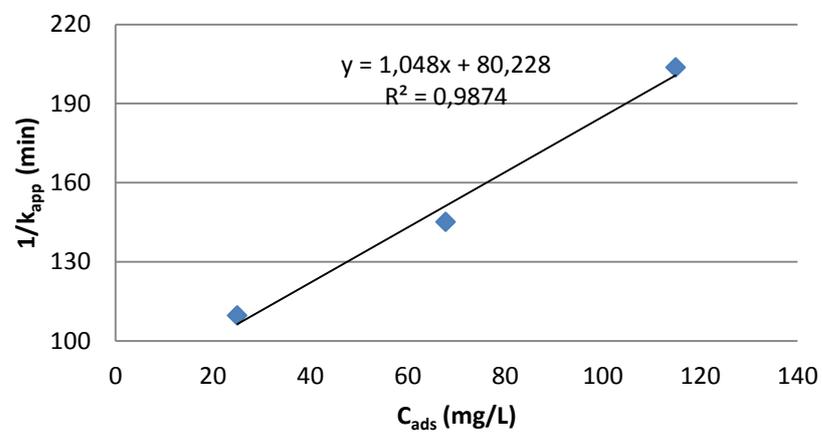


Figura 6.14. Representación empleada para la obtención  $k$  y  $K_{ads}$  para  $[TiO_2]=5$  g/L.

❖ Fotocatálisis heterogénea en el sistema con LEDs

De la Tabla 6.13 a la 6.17 se recogen los resultados obtenidos para este trabajo en los experimentos realizados con fotocátalisis heterogénea en el sistema experimental con LEDs.

- Experimento con LEDs 1

$[DBS]_0=49,5$  mg/L,  $[TiO_2]=1$  g/L, 10 Tiras de LEDs

Tabla 6.13. Resultados experimento con LEDS 1.

Muestra	$t_{iluminación}$ (min)	[DBS] (mg/L)	OD (mg/L)	pH	T (°C)
1	0	46,7	9,15	5,86	20,4
2	20	44,7	8,84	5,88	21,0
3	40	43,9	8,30	5,87	22,2
4	60	42,9	7,83	5,86	23,3
5	90	41,6	7,22	5,79	24,8
6	120	40,4	6,78	5,67	26,0
7	180	37,9	6,15	5,18	28,1
8	240	36,6	5,90	5,08	29,5
9	330	34,7	5,86	4,93	30,6
10	420	33,3	6,00	4,69	30,9
11	510	32,0	5,99	4,44	31,1
12	600	30,8	6,05	4,38	31,2

- Experimento con LEDs 2

[DBS]<sub>0</sub>=48,6 mg/L, [TiO<sub>2</sub>]=1 g/L, 8 Tiras de LEDs

Tabla 6.14. Resultados experimento con LEDs 2.

Muestra	t <sub>iluminación</sub> (min)	[DBS] (mg/L)	OD (mg/L)	pH	T (°C)
1	0	46,2	9,69	6,37	22,8
2	20	44,9	9,33	6,09	23,6
3	40	44,4	8,87	6,02	24,4
4	60	44,0	8,53	5,94	25,2
5	90	42,9	7,90	5,77	26,7
6	120	42,1	7,56	5,67	27,4
7	180	40,9	6,67	5,33	28,7
8	240	38,8	6,18	4,74	29,7
9	300	37,6	5,94	4,5	30,2
10	360	36,4	5,79	4,3	30,4
11	420	34,9	5,63	4,29	30,4
12	510	33,8	5,62	4,25	30,2
13	540	33,2	5,68	4,23	30,1

- Experimento con LEDs 3

[DBS]<sub>0</sub>=49,2 mg/L, [TiO<sub>2</sub>]=1 g/L, 6 Tiras de LEDs

Tabla 6.15. Resultados experimento con LEDs 3.

Muestra	t <sub>iluminación</sub> (min)	[DBS] (mg/L)	OD (mg/L)	pH	T (°C)
1	0	46,4	9,41	6,26	20,1
2	20	45,6	9,04	6,02	20,4
3	40	44,2	8,75	5,90	21,1
4	60	43,7	8,51	5,81	21,8
5	90	43,6	8,15	5,72	22,8
6	120	42,9	7,82	5,65	23,6
7	180	41,9	7,19	5,50	24,8
8	240	40,5	6,82	5,30	25,7
9	330	38,8	6,51	4,98	26,5
10	420	37,4	6,36	4,76	26,9
11	510	36,1	6,28	4,60	27,2
12	600	33,5	6,32	4,53	27,2

- Experimento con LEDs 4

[DBS]<sub>0</sub>=49,5 mg/L, [TiO<sub>2</sub>]=1 g/L, 4 Tiras de LEDs

Tabla 6.16. Resultados experimento con LEDs 4.

Muestra	t <sub>iluminación</sub> (min)	[DBS] (mg/L)	OD (mg/L)	pH	T (°C)
1	0	46,6	9,11	6,28	20,5
2	20	45,6	8,64	6,12	20,7
3	40	45,1	8,41	6,02	21,1
4	60	44,9	8,2	5,95	21,6
5	90	44,8	7,94	5,86	22,2
6	120	43,9	7,66	5,8	22,7
7	180	42,9	7,25	5,62	23,5
8	240	41,8	6,97	5,42	24,2
9	330	39,6	6,57	5,06	24,9
10	420	38,3	6,33	4,9	25,3
11	510	37,1	6,09	4,66	25,7
12	600	36,0	6,16	4,57	25,7

- Experimento con LEDs 5

[DBS]<sub>0</sub>=49,1 mg/L, [TiO<sub>2</sub>]=1 g/L, 2 Tiras de LEDs

Tabla 6.17. Resultados experimento con LEDs 5.

Muestra	t <sub>iluminación</sub> (min)	[DBS] (mg/L)	OD (mg/L)	pH	T (°C)
1	0	46,8	9,89	6,40	17,9
2	20	45,4	9,32	6,16	17,9
3	40	44,9	9,06	6,08	18,1
4	60	44,7	8,82	6,06	18,3
5	90	44,3	8,65	6,03	18,6
6	120	44,0	8,52	5,98	19,0
7	180	43,2	8,29	5,87	20,0
8	240	43,1	8,10	5,72	20,8
9	330	42,0	7,85	5,55	22,0
10	420	40,4	7,67	5,17	22,6
11	510	39,2	7,57	4,94	22,9
12	600	38,4	7,54	4,82	23,1

- Modelado cinético

En este apartado se recogen las gráficas necesarias para el cálculo de las constantes cinéticas de los diferentes modelos empleados.

- Modelo cinético de primer orden

Para calcular la  $k_{app}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) se sigue el mismo procedimiento que en el caso del sistema experimental con lámpara de mercurio.

La Figura 6.15 representa el  $\ln(C_{ads}/C)$  frente al tiempo de iluminación (min).

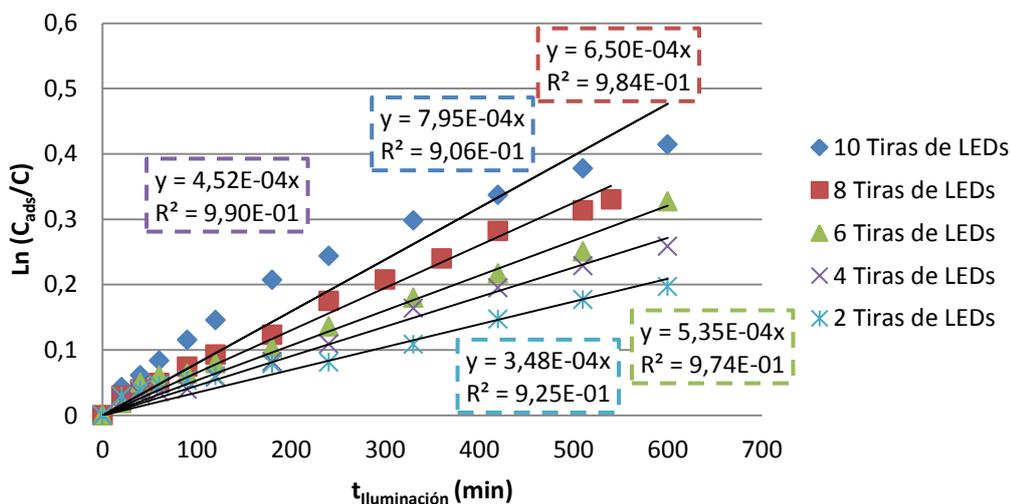


Figura 6.15. Representación empleada para la obtención de  $k$ , para  $[DBS]_0=50 \text{ mg/L}$  y  $[TiO_2]=1 \text{ g/L}$ .

- Modelo cinético de segundo orden

La constante cinética característica del modelo de segundo orden,  $k_2$  ( $L/(mg \cdot min)$ ), se obtiene de la misma manera que en el sistema experimental con lámpara. La representación empleada es la Figura 6.16.

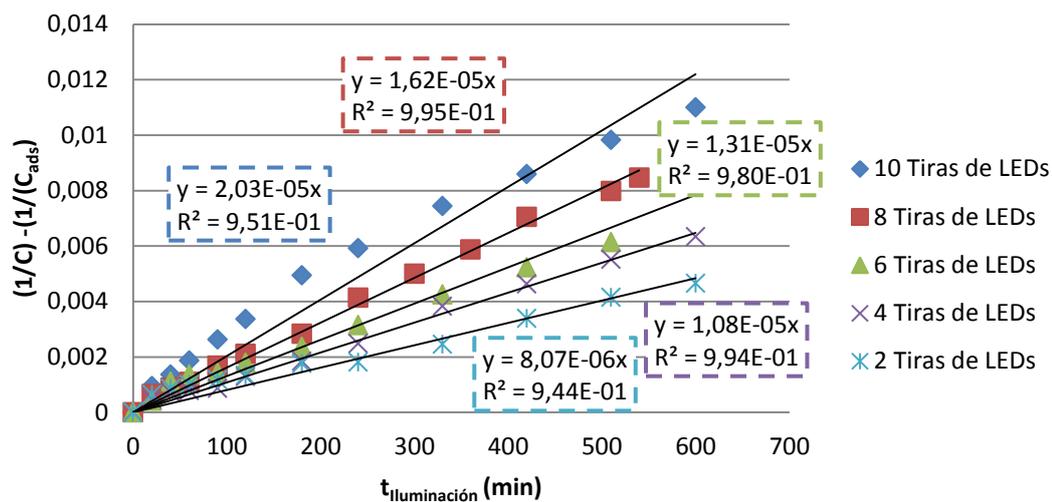


Figura 6.16. Representación empleada para la obtención de  $k_2$ , para  $[DBS]_0=50$  mg/L y  $[TiO_2]=1$  g/L.