

Descontaminación fotocatalítica de aguas post-cosecha de productos hortofrutícolas contaminadas por fungicidas



Dunia Esther Santiago García
Las Palmas de Gran Canaria, 2015



D^a MARÍA ISABEL PADILLA LEÓN, SECRETARIA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR, ÓRGANO RESPONSABLE DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN OCEANOGRAFÍA, DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA.

CERTIFICA

Que el Consejo de Doctores del Programa de Doctorado en Oceanografía, en su sesión de fecha 20 de julio de 2015, tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, de la tesis doctoral titulada:

“Descontaminación Fotocatalítica de Aguas Post-Cosecha de Productos Hortofrutícolas Contaminadas por Fungicidas.”

presentada por la doctoranda: **D^a Dunia Esther Santiago García**
dirigida por Doctor D. José Miguel Doña Rodríguez
y por Dr. D. Francisco Javier Araña Mesa

Y para que así conste, a efectos de lo previsto en el Artº 6 del Reglamento para la elaboración, tribunal defensa y evaluación de tesis doctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo el presente en Las Palmas de Gran Canaria, a veinte de julio de dos mil quince.

PÁGINA 1 / 1				
	FIRMADO POR	FECHA FIRMA	ID. FIRMA	
	ISABEL PADILLA LEÓN	21/07/2015 10:22:57		

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento: Química

Programa de doctorado: Oceanografía

Título de la Tesis

**DESCONTAMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS POST-COSECHA DE
PRODUCTOS HORTOFRUTÍCOLAS, CONTAMINADAS POR FUNGICIDAS**

Tesis doctoral presentada por D^a Dunia Esther Santiago García

Dirigida por el Dr. D. José Miguel Doña Rodríguez

y por el Dr. D. Francisco Javier Araña Mesa



Dr. D. J.M. Doña-Rodríguez,



Dr. D. J. Araña-Mesa,



La doctoranda

Las Palmas de Gran Canaria, a 29 de Julio de 2013

MENCIÓN DE DOCTORADO EUROPEO

Esta tesis cumple los criterios para la obtención de la mención *Doctorado Europeo* una vez presentados los siguientes requisitos:

1. Estancia predoctoral realizada en otros países europeos:

Laboratório de Catálise e Materiais. Universidade do Porto. Oporto, Portugal.

Tres meses en el año 2014.

Becada por el *Plan de Formación de Personal Investigador*, de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

2. Esta tesis está avalada por los siguientes informes de idoneidad realizados por dos doctores de otros centros de investigación europeos:

- Dr. D. Adrián M.T. Silva. Investigador principal FCT. Laboratório de Catálise e Materiais. Faculdade de Engenharia da Univeridade do Porto (FEUP).

- Dra. Dña. Luisa M. Pastrana Martínez. Investigadora. Laboratório de Catálise e Materiais. Faculdade de Engenharia da Univeridade do Porto (FEUP).

3. La defensa de tesis y el texto se han realizado parcialmente en dos idiomas europeos:

Español e inglés.

4. Entre los miembros del tribunal se encuentra un doctor procedente de un centro de educación superior europeo:

- Dr. D. Raúl Quesada Cabrera. Investigador. University College London.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, por haberme concedido la beca de postgrado que ha permitido la realización de esta tesis doctoral.

A mis directores de tesis, Dr. D. José Miguel Doña Rodríguez y Dr. D. Francisco Javier Araña Mesa, por poner a mi disposición todo aquello que necesité durante mi formación y por su apoyo, enseñanzas, reuniones y revisiones, que me han enriquecido profesionalmente.

Al Dr. D. Óscar Manuel González Díaz, por su apoyo, asesoramiento y cercanía a lo largo de todo mi recorrido académico, desde que éramos estudiantes de Ingeniería Química hasta la actualidad.

A Ezequiel Henríquez Cárdenes, por sus ánimos, colaboración y entusiasmo.

A todos los miembros del *grupo FEAM* de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, en cuyo seno ha tenido lugar el desarrollo de este trabajo. Con especial gratitud a mis compañeros y amigos Elisenda Pulido Melián, Rocío Espino Estévez y Alejandro Ortega Méndez, por sus consejos, ayuda, simpatía y energía.

A los miembros del *Laboratório de Catálise e Materiais* por su aceptación y amabilidad, en especial a mi supervisor, el Dr. D. Adrián M.T. Silva. A Luisa Pastrana-Martínez, Sergio Morales-Torres y Marina Enterría González, por su amistad y alegría.

A las cooperativas agrícolas que han colaborado conmigo incondicionalmente.

Y principalmente a todas las personas que en algún momento me han brindado su apoyo, en especial a mi madre, a mi padre y a Óliver.

A mis padres

“El agua es la fuerza conductora de toda naturaleza”

Leonardo da Vinci

RESUMEN

El motivo de esta Tesis doctoral surge como consecuencia de la necesidad de las cooperativas agrícolas de tratar las aguas residuales generadas en el proceso post-cosecha de la fruta. Esta agua, resultante del lavado de la fruta, contiene fungicidas que son añadidos para prevenir la podredumbre de los alimentos.

En este trabajo se trataron las mencionadas aguas residuales mediante técnicas de oxidación avanzada con el fin de eliminar los contaminantes y, a su vez, mejorar la calidad del agua, pudiendo reutilizarla para riego.

La memoria de Tesis doctoral ha sido dividida en cinco secciones generales, que son: introducción, objetivos, metodología, resultados y conclusiones.

Los resultados se han expuesto en los *Capítulos 4 a 8*, siguiendo el siguiente esquema:

- Estudio de la degradación de imazalil por fotocátalisis heterogénea y estudio del efecto de la matriz acuosa sobre el proceso.
- Estudio de la degradación de imazalil mediante procesos homogéneos: Fenton y foto-Fenton.
- Síntesis de nuevos catalizadores magnéticos a base de TiO_2 . Caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica.
- Estudios a escala piloto. Diseño y evaluación económica de un sistema de tratamiento a nivel industrial.

En general, se optimizaron las condiciones de operación para asegurar la viabilidad técnica de todos los procesos estudiados, empleando para ello distintas matrices acuosas.

Así, la elección de la técnica más adecuada para el tratamiento de las aguas residuales que nos ocupa depende del estudio económico realizado, en el que se contemplaron diversos factores, como los costes de instalación, operación, energéticos. etc.

SUMMARY

The motivation of this PhD Thesis arises from the need to treat wastewater from the fruit post-harvest process that takes place in agro-industrial facilities. This wastewater results from the washing of fruit and contains fungicides that are added to prevent fruit from rotting.

In this work, the abovementioned wastewater was treated using advanced oxidation techniques in order to remove contaminants and, in turn, improve water quality and enable to reuse the treated water for irrigation.

The PhD Thesis document has been divided into five general sections: introduction, objectives, materials and methods, results and conclusions.

The results are discussed in *Chapters 4-8*, following this scheme:

- Imazalil degradation by heterogeneous photocatalysis and influence of the water matrix on the process.
- Imazalil degradation by homogeneous processes: Fenton and photo-Fenton.
- Synthesis of new magnetic TiO₂-based catalysts. Characterization and evaluation of the photocatalytic activity.
- Pilot scale studies. Design and economic assessment of a treatment system in industry.

Operating conditions were optimized to ensure the technical feasibility of all the studied processes for different aqueous matrices.

Thus, the choice of the most suitable technique for the treatment of agro-industrial wastewater depended on the economic study, in which many factors, such as installation costs, operation costs, energy costs, etc., were taken into account.

Índice

Índice	I
1 Introducción	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 El plátano en Canarias	4
1.3 Proceso post-cosecha del plátano	5
1.4 Pudrición de corona en el plátano	8
1.5 Fungicidas utilizados en la post-cosecha del plátano	10
1.6 Alternativa a los fungicidas convencionales para el control de enfermedades post-cosecha	12
1.7 Imazalil: características generales	13
1.8 Aguas residuales agrícolas	15
1.9 Legislación sobre aguas residuales	16
1.10 Técnicas avanzadas de oxidación	18
1.11 Fotocatálisis heterogénea con TiO_2	20
1.11.1 Características generales de los catalizadores basados en TiO_2	23
1.11.2 Factores que influyen en el proceso	26
1.12 Procesos homogéneos: Fenton y foto-Fenton	32
1.12.1 Factores que influyen en el proceso	33
1.13 Aplicaciones a nivel comercial	36
1.14 Referencias	42
2 Objetivos generales de la tesis doctoral	55
3 Metodología	59
3.1 Reactivos	59
3.2 Técnicas de síntesis	59
3.2.1 Reactor hidrotermal	60
3.2.2 Reactor para síntesis tipo sol-gel	60

3.2.3	Ultrasonificación.....	61
3.2.4	Reactor para fotodeposición.....	61
3.2.5	Estufa de vacío	62
3.2.6	Horno.....	62
3.3	Técnicas analíticas e instrumentales.....	63
3.3.1	Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ).....	63
3.3.2	Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).....	64
3.3.3	Técnicas para la medida del carbono orgánico total (COT) y carbono inorgánico (IC)	65
3.3.4	Estudios de toxicidad.....	66
3.3.5	Determinación de aniones inorgánicos mediante cromatografía iónica, IC.....	70
3.3.6	Medida de la DBO ₅	71
3.3.7	Demanda química de oxígeno, DQO.	73
3.3.8	Sólidos totales en suspensión.	75
3.3.9	Bacterias heterótrofas en agua.....	76
3.3.10	Determinación de hierro disuelto.	77
3.3.11	Determinación de peróxido de hidrógeno.....	78
3.3.12	Determinación de aluminio disuelto.....	78
3.3.13	Determinación de intermedios de degradación por LC-MS.....	79
3.3.14	Estudio de FTIR.....	80
3.3.15	Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (DRS). Band-gap.....	81
3.3.16	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	81
3.3.17	Análisis termogravimétrico	82
3.3.18	Medidas de superficie específica, BET.	82
3.3.19	Difracción de rayos X (DRX).....	83
3.3.20	Determinación del pH de cero carga de los catalizadores	84
3.4	Técnicas experimentales	85
3.4.1	Estudios de adsorción	85

3.4.2	Estudios de actividad.....	85
3.4.3	Ensayos de sedimentación	90
3.5	Referencias.....	91
4	Estudio de la degradación de imazalil por fotocátalisis heterogénea	95
4.1	Introducción	95
4.2	Fotólisis del imazalil	96
4.3	Caracterización de los catalizadores	97
4.4	<i>Screening</i> de fotocatalizadores	99
4.4.1	Estudios preliminares: adsorción	99
4.4.2	Degradación y mineralización	102
4.5	Estudios de adsorción: aplicación de los modelos de Langmuir y de Freundlich	108
4.6	Efecto del pH	110
4.7	Optimización de la carga de catalizador	112
4.8	Efecto de la concentración inicial de imazalil	113
4.9	Estudios de toxicidad	115
4.10	Estudio del mecanismo de reacción.....	117
4.11	Vías para la degradación de imazalil	122
4.12	Empleo de coadyuvantes en la oxidación	124
4.13	Conclusiones.....	126
4.14	Referencias.....	127
5	Efecto de la matriz acuosa sobre el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales contaminadas con imazalil	139
5.1	Introducción	139
5.2	Caracterización del agua a tratar	141
5.2.1	Cooperativa de fruta número 1.....	141
5.2.2	Cooperativa de fruta número 5.....	142
5.2.3	Muestreo y análisis del agua residual a tratar	143
5.3	Degradación fotocatalítica de imazalil en agua sintética (SW)	145

5.4	Efecto de los aniones	147
5.4.1	Efecto de iones cloruro	150
5.4.2	Efecto de iones sulfato	153
5.4.3	Efecto de iones bicarbonato	156
5.4.4	Efecto de iones nitrato	157
5.4.5	Estudios de FTIR	159
5.5	Efecto de los cationes.....	160
5.5.1	Efecto del aluminio disuelto.....	163
5.6	Modificación del mecanismo de reacción: ácidos carboxílicos.....	168
5.7	Tratamiento de agua residual agro-industrial.....	170
5.8	Conclusiones.....	172
5.9	Referencias.....	173
6	Estudio de la degradación de imazalil por procesos homogéneos: Fenton y foto-Fenton.	185
6.1	Introducción	185
6.2	Eliminación de imazalil en agua destilada mediante el proceso Fenton	186
6.2.1	Efecto de la temperatura sobre el proceso Fenton	189
6.3	Eliminación de imazalil en agua destilada mediante el proceso foto-Fenton	191
6.4	Eliminación de imazalil en agua sintética mediante los procesos Fenton y foto-Fenton	193
6.4.1	Efecto general del pH y la fuerza iónica	194
6.4.2	Efecto del pH y la fuerza iónica sobre el proceso foto-Fenton	196
6.4.3	Efecto del pH y la fuerza iónica sobre el proceso Fenton	198
6.5	Identificación de intermedios de reacción.....	200
6.6	Eliminación de imazalil en agua residual agro-industrial mediante los procesos Fenton y foto-Fenton	204
6.7	Estudio de la concentración inicial de imazalil.....	206
6.7.1	Diseño factorial de experimentos a dos niveles.....	207
6.7.2	Diseño factorial de experimentos a tres niveles	211

6.8	Conclusiones.....	220
6.9	Referencias.....	221
7	Síntesis y caracterización de catalizadores	229
7.1	Introducción	229
7.1.1	Catalizadores GO-TiO ₂	229
7.1.2	Materiales magnéticos.....	231
7.2	Síntesis de catalizadores	232
7.2.1	Síntesis de GO-TiO ₂	232
7.2.2	Síntesis de nano-partículas magnéticas (MNPs)	233
7.2.3	Síntesis de TiO ₂ magnético	235
7.3	Caracterización de los catalizadores	235
7.3.1	Catalizadores GO-TiO ₂	235
7.3.2	Catalizadores magnéticos.....	239
7.4	Fotoactividad de los catalizadores	247
7.4.1	Catalizadores GO-EST	247
7.4.2	Catalizadores magnéticos.....	248
7.5	Actividad en agua residual sintética.....	253
7.6	Procesos de foto-Fenton heterogéneo con materiales magnéticos.....	257
7.7	Reutilización de los catalizadores.....	260
7.8	Conclusiones.....	261
7.9	Referencias.....	261
8	Diseño de un sistema para el tratamiento de agua residual agro-industrial contaminada con imazalil.....	275
8.1	Introducción	275
8.2	Pretratamiento del agua residual	276
8.2.1	Eliminación de sólidos en suspensión	276
8.2.2	Eliminación de microorganismos	278
8.3	Estudios a escala piloto. Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	278

8.3.1	Reutilización de los catalizadores.....	281
8.3.2	Sedimentabilidad de los catalizadores.....	282
8.4	Estudios a escala piloto. Fenton y foto-Fenton.....	285
8.4.1	Post-tratamiento: ajuste de pH y decantación	287
8.5	Dimensionado del proceso. Fenton	289
8.5.1	Pretratamiento.....	291
8.5.2	Adición de reactivos	293
8.5.3	Etapas de reacción	297
8.5.4	Post-tratamiento	302
8.6	Dimensionado del proceso. Fotocatálisis heterogénea y foto-Fenton con luz solar.....	303
8.6.1	Pretratamiento.....	306
8.6.2	Adición de reactivos	307
8.6.3	Etapas de reacción	308
8.6.4	Post-tratamiento	312
8.7	Fotocatálisis heterogénea y foto-Fenton con luz UV-C.....	313
8.8	Control de los procesos.....	315
8.9	Estudio económico y comparativa entre procesos.	317
8.10	Conclusiones.....	322
8.11	Referencias.....	323
9	Conclusiones generales.....	329
	General conclusions	331
10	Anexo: contribuciones científicas	335

CAPÍTULO 1

Introducción



1 Introducción

1.1 Antecedentes

Las plagas destruyen anualmente cerca del 35% de las cosechas de todo el mundo (Banerjee, 1999). Por ello, el control de las plagas permite optimizar el rendimiento de las tierras de uso agrícola.

El término "plaguicida" comprende todos los productos químicos utilizados para destruir las plagas o controlarlas. En la agricultura, se utilizan habitualmente herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas y rodenticidas. Sin embargo, entre las prácticas agrarias que comprometen la seguridad de los alimentos y contribuyen al deterioro del medio ambiente destaca el uso de los plaguicidas.

Los primeros plaguicidas orgánicos se comenzaron a utilizar intensivamente en la década de 1950, aunque los primeros plaguicidas datan del año 1800 (Stephenson & Solomon, 2007). Desde entonces, se han sintetizado miles de compuestos, muchos de los cuales se encuentran en la actualidad prohibidos en la Unión Europea por haberse descubierto que provocan efectos nocivos para la salud. Así, el marcado carácter lipofílico de los plaguicidas permite su acumulación en el organismo, de modo que exposiciones pequeñas pero continuas pueden resultar en efectos biológicos adversos, entre los que destacan su capacidad cancerígena y mutágena, así como sus efectos disruptores endocrinos (Colborn, Fund, & Lagos, 2002).

Para la población general, los alimentos son una importante vía de exposición a este tipo de sustancias, aunque existen pocos estudios acerca del grado de exposición en la dieta y los niveles acumulados en las personas (Porta *et al.*, 2002).

En cuanto al impacto medioambiental provocado por el uso de plaguicidas se encuentran la generación de organismos resistentes, la persistencia ambiental de residuos tóxicos y la contaminación de recursos hídricos con efectos nocivos para la flora y fauna.

La magnitud del problema es tal que varios estudios realizados a lo largo de los últimos años han detectado la presencia de plaguicidas en aguas subterráneas, superficiales, marinas y de grifo en España (Ferrer Márquez & Romano Mozo, 2005). A modo de ejemplo, en un estudio realizado en Almería en el año 2001, se encontraron residuos de plaguicidas en 25 de 31 pozos, siendo la concentración de estos compuestos superior a la legalmente permitida en tres

de los casos (Frenich et *al.*, 2000). Del mismo modo, en Estados Unidos se han encontrado plaguicidas en las aguas subterráneas de 43 de los estados (Ongley, 1997). En el caso particular de Canarias, los estudios indican contaminación en los acuíferos con concentraciones muy superiores a las consideradas aceptables (Muñoz Carpena et *al.*, 1998).

Por otra parte, al ser los plaguicidas, por lo general, sustancias no biodegradables, éstos no pueden ser eliminados de las aguas mediante técnicas de depuración convencional, requiriéndose para ello el uso de tratamientos terciarios adaptados a las necesidades particulares de cada caso. Entre las tecnologías de descontaminación encontramos las técnicas avanzadas de oxidación, las cuales permiten, entre otras aplicaciones, tratar aguas que contengan contaminantes recalcitrantes, a fin de eliminarlos o degradarlos.

1.2 El plátano en Canarias

El plátano es el cultivo más importante de las Islas Canarias. Su amplia distribución territorial en el archipiélago, unida a su importancia en términos económicos, convierte al plátano en un factor de capital importancia social y económica para numerosas comarcas de las islas.

La producción se reparte entre las distintas islas en la proporción mostrada en la Figura 1.1 (año 2012). En su conjunto, esto supone el 53.27% de las hectáreas cultivadas en Canarias, según datos de la Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación de Canarias.

Gran parte de la producción total es exportada hacia la España Peninsular (90.30%) y los restantes países de la Unión Europea (0.04%). El 0.76% de la producción es desechada debido, sobre todo, a necesidades mercantiles. Los datos mencionados son para el año 2012, aunque la tendencia ha sido similar con el paso del tiempo.

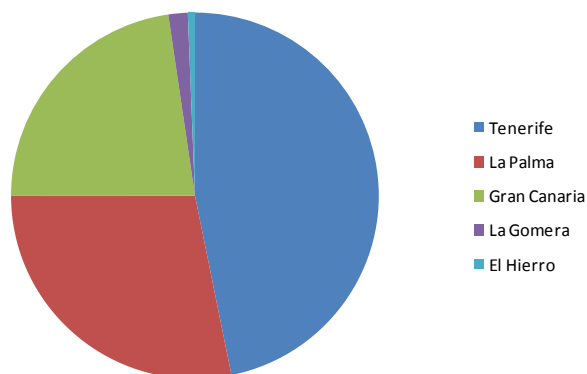


Figura 1.1. Distribución de la producción de plátanos por islas. Año 2012. *Fuente:* Asociación de Organizadores de Productores de Plátanos de Canarias (ASPROCAN).

A pesar de que el principal motor económico de Canarias se encuentra en el sector servicios, principalmente en el turismo (75.26% del PIB en 2012 según el Instituto Canario de Estadística -ISTAC- frente al 1.38% del sector primario: agricultura, ganadería y pesca), cabe destacar que en la isla de la Palma el sector de producción de plátanos tiene mayor importancia relativa en relación a los otros sectores económicos (González de Cossio, 2008).

A nivel nacional, de acuerdo con las cifras de la Federación Española de Asociaciones de Productores Exportadores de Frutas, Hortalizas, Flores y Plantas Vivas (Fepex), la exportación de plátano supone sólo el 1.33% del total de exportaciones de frutas frescas, considerando su posición arancelaria. Es más, el plátano es la tercera fruta más importada en nuestro país, con un 12.60% de la importación total de frutas frescas, lo que indica que la balanza comercial para esta fruta es negativa. Por otra parte, cabe destacar que el 89.40% de las exportaciones de frutas españolas tiene como destino el mercado europeo.

Existen varios tipos de plátano, entre los que destaca el subgrupo *Cavendish*, con una contribución del 47% de la producción mundial, de acuerdo con datos proporcionados por CIRAD (Agricultural Research for Development). Éste es el tipo de plátano cultivado en Canarias.

El principal productor mundial de plátano *Cavendish* es la India, seguida de Ecuador, China, Colombia y Costa Rica. Estos 5 países juntos representan más de la mitad de la producción mundial (Arias et al., 2004).

La exportación mundial de plátanos se estima en torno al 4% del total de frutas y hortalizas exportadas anualmente, de acuerdo con la División de Estadística de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAOSTAT), siendo Ecuador el mayor exportador mundial. La exportación de plátanos a nivel mundial de España supone sólo un 0.76% del total, según *Trade Statistics for International Business Development*, TRADEMAP (datos del año 2011).

1.3 Proceso post-cosecha del plátano

Antes de que la fruta sea comercializada, ésta debe pasar un proceso post-cosecha, en el que se clasifica, se lava y se empaqueta. Este proceso se describe detalladamente a continuación.

La fruta llega a la empaquetadora desde los cultivos en forma de piñas que son colgadas en un cable riel a la espera de ser procesadas. Estos racimos colgados pueden ser llevados a un túnel

de lavado previo al desmanillado. El desmanillado es la separación de las manos de plátanos del tallo o raquis mediante un cuchillo curvo o “podona” (COPLACA, 2004b). En este proceso hay que extremar los cuidados para evitar cortes de cuchillo que afecten a los dedos de los plátanos.

A continuación se depositan las manos de plátanos sobre una cinta transportadora. Se recomienda colocarlos con la concavidad hacia abajo, de forma que el contacto entre la mano y la cinta se produzca en la punta de los dedos. Las manillas sobre la cinta pasan a través de una cámara donde reciben un lavado con agua a presión, o bien pasan a unas cubas de lavado.

Para prevenir la aparición de enfermedades post-cosecha durante el transporte y almacenamiento de la fruta, es necesaria la utilización de un fungicida, que se puede aplicar en las cubas de lavado mencionadas, o bien después, en lo que sería un tercer lavado de la fruta. En este último caso, entre la sección de lavado y la de aplicación de fungicida debe existir una turbina de aire a presión que elimine el exceso del agua de lavado (COPLACA, 2004a).



Figura 1.2. Distintas fases del proceso post-cosecha del plátano.

Una vez lavada y tratada la fruta, ésta se clasifica y empaqueta en cajas de cartón. Antes de la comercialización, la fruta es introducida en una cámara frigorífica y tratada con *Azethyl* (etileno en nitrógeno) para su maduración (Lobo et al., 1998).



Figura 1.3. Maduración del plátano.

Las normas europeas referentes a la calidad y comercialización del plátano se rigen por el Reglamento (CE) 1333/2011 por el que se fijan las normas de comercialización para los plátanos, el Reglamento (CE) 2257/94 por el que se fijan las normas de calidad para los plátanos y sus posteriores modificaciones, y el reglamento (CE) 2898/95 por el que se establecen disposiciones relativas al control de la aplicación de las normas de calidad en el sector del plátano.

Además de las normativas de obligado cumplimiento mencionadas, muchas cooperativas agrícolas de Canarias han optado por desarrollar un programa de certificaciones voluntarias para garantizar la calidad y seguridad alimentaria, acreditándose en las normas UNE 155000 sobre la producción controlada de frutas y hortalizas frescas, y UNE 155202 sobre la producción controlada del plátano, específicamente.

El agua a emplear en la post-cosecha de frutas debe cumplir con el Real Decreto 140/2003, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Asimismo, el agua residual generada tras el proceso post-cosecha debe cumplir los criterios establecidos en el Decreto 33/2015 por el que se aprueba el Plan Hidrológico Insular de Gran Canaria, antes de su vertido al alcantarillado. En dicho documento se especifica que la concentración de pesticidas (entre los que se encuentran los fungicidas post-cosecha habitualmente empleados) no debe exceder de $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Atendiendo al *art.* 8 del Real Decreto 509/1996, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas, los vertidos de las aguas residuales industriales en los sistemas de alcantarillado, sistemas colectores o en las instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas deben ser objeto del tratamiento previo que sea necesario para garantizar que los vertidos de las instalaciones de tratamiento no tengan efectos nocivos sobre el medio ambiente y no impidan que las aguas receptoras cumplan los objetivos de calidad según la normativa vigente.

Por todo ello, se hace necesario aplicar un tratamiento adecuado a las aguas residuales procedentes de la industria post-cosecha del plátano.

1.4 Pudrición de corona en el plátano

La *pudrición de corona* es la enfermedad de mayor importancia en la post-cosecha del plátano (COPLACA, 2004b). En general, todas las podredumbres que se desarrollan durante el transporte, maduración y almacenamiento de los plátanos podrían controlarse satisfactoriamente si se tomaran seriamente en cuenta algunos factores para minimizar los daños.

La enfermedad se produce por la acción de un conjunto de especies fúngicas, como *Alternaria alternata*, *Nigrospora oryzae*, *Fusarium spp.*, *Penicillium spp.*, *Cladosporium spp.* o *Verticillium theobromae* (Cartaya Díaz et al., 2011), y algunas bacterias que son responsables de la aparición de podredumbres frecuentemente asociadas a la corona pero que, en casos muy avanzados, también pueden llegar a afectar a los pedicelos y a los dedos (Muirhead & Jones, 2000).



Figura 1.4. Corona podrida, en mano verde y mano madura.

Esta enfermedad se caracteriza porque los organismos implicados necesitan para iniciar el ataque heridas y daños en la piel de los frutos, así como condiciones ambientales propicias para su desarrollo.

Por tanto, el control de la podredumbre de corona debe realizarse con la aplicación de buenas prácticas sanitarias, que van desde la eliminación de las fuentes de inóculo hasta el manejo lo más cuidadoso posible de la fruta, evitando daños por golpes, roces, etc. La adecuada limpieza de las zonas y equipos de trabajo también se hace imprescindible.



Figura 1.5. Manejo de la fruta incorrecto (imágenes superiores) y correcto (imágenes inferiores) para asegurar la calidad de la misma.

Entre las buenas prácticas que se recomiendan para la minimización del riesgo de podredumbre se encuentran las siguientes:

- Evitar la acumulación de restos vegetales en la zona de manipulación de la fruta, ya que pueden actuar como focos de dispersión de esporas fúngicas.
- Evitar la exposición de la fruta al sol (Rodríguez Lupiáñez, 1967).
- Utilizar túneles de lavado, que limpien eficazmente la suciedad (restos orgánicos, polvo, esporas, etc.) que traen los racimos del campo antes de su procesado en el almacén.
- Mantener el agua de lavado de la fruta lo más limpia posible. Con renovaciones diarias del caldo fungicida en las cascadas, el último agua que está en contacto con la fruta será lo más potable posible, garantizando siempre la salubridad del producto.
- Si se dispone de más de una etapa de lavado, deben emplearse circuitos independientes para la recirculación del agua, y a ser posible cerrados.
- Colocar las manos con las coronas hacia arriba antes de aplicar el caldo fungicida, para facilitar la exposición de los cortes, tal como se muestra en la Figura 1.6 (COPLACA, 2004b).
- El número de renovaciones del agua de los equipos de lavado dependerá del grado de suciedad del agua, que variará en función del nivel de limpieza de la fruta que llega al almacén, de la eficacia del tren de lavado y de la cantidad de fruta procesada.

- Disponer de un plan de limpieza y desinfección, empleando siempre productos autorizados en la industria alimentaria.
- Embolsar la fruta envasada ha demostrado ser una técnica efectiva contra la pudrición de corona, tal como se aprecia en la Figura 1.6 (Perera González et al., 2012).
- Llevar la fruta empaquetada a la temperatura de conservación lo antes posible.



Figura 1.6. Aplicación manual de caldo fungicida (izquierda) y empaquetado de la fruta (derecha).

Sin embargo, y a pesar de estas medidas preventivas, es necesario, en la mayoría de los casos emplear fungicidas químicos para asegurar la calidad del producto.

1.5 Fungicidas utilizados en la post-cosecha del plátano

Siempre se deben utilizar fungicidas de eficacia probada, debidamente testados en cuanto a dosis y grado de efectividad por los fabricantes y que además cuenten con la autorización pertinente. Existe un número reducido de principios activos disponibles para su uso como fungicidas en la post-cosecha del plátano. Según el *Registro de Productos Fitosanitarios* del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (con fecha de actualización enero de 2015), los formulados autorizados actualmente en España para evitar la podredumbre de corona en la post-cosecha del plátano son los siguientes:

- Imazalil
- Tiabendazol

Hasta hace unos años, el tiabendazol era el fungicida más empleado debido a su elevada eficacia y bajo coste. En la actualidad, sin embargo, el producto más empleado es el imazalil, debido a que el límite máximo residual (LMR) de imazalil permitido en la fruta es mayor que el autorizado para el tiabendazol. En concreto, el acuerdo de retirada del tiabendazol en el sector del plátano en Canarias fue consecuencia de la entrada en vigor del Reglamento (CE) 149/2008

por el que se modificó el Reglamento (CE) 296/2005, en el que se estipulan los LMR para los productos vegetales.

El imazalil se emplea en su forma soluble (a pH ácido, disuelto en ácido sulfúrico). La dosis a aplicar, considerando que el fungicida normalmente se comercializa con una concentración de 7.5% p/v, es de 500 mL por cada 100 litros de agua de lavado, según lo especificado por los fabricantes. Se recomienda que el caldo fungicida resultante sea renovado diariamente, ya que la concentración de imazalil disminuye a medida que se procesa la fruta, debido a su absorción en los plátanos tratados. El imazalil comercial empleado en los estudios experimentales de esta tesis doctoral es el denominado Fruitgard-IS-7.5.

Se recomienda además la adición de sulfato de aluminio al agua del tanque del fungicida, ya que actúa como cicatrizante de las heridas de la fruta y como agente precipitador de suciedades (Kader & Pelayo-Zaldivar, 2011). La dosis suele ser de 1000 gramos por cada 100 litros de agua (COPLACA, 2004b).

La aplicación del fungicida se puede llevar a cabo de varias maneras. Los métodos más actuales son el sistema de pulverización o el de cascada, como se muestra en la Figura 1.7 (Allende & Gil, 2014).

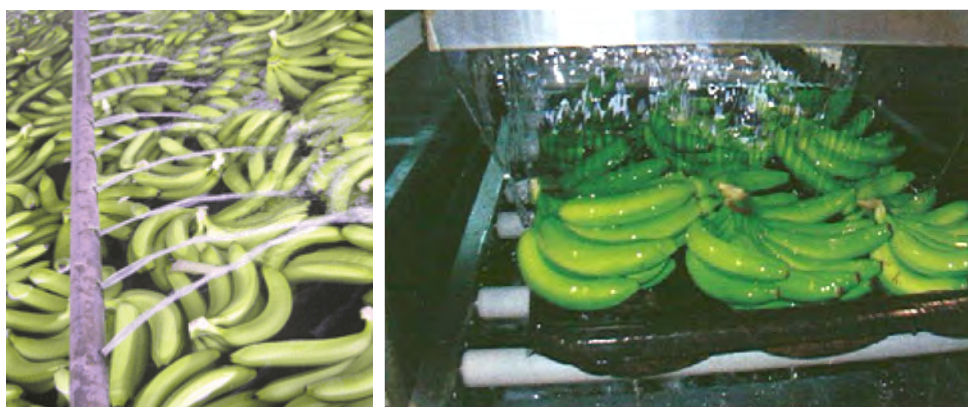


Figura 1.7. Pulverización de caldo fungicida (izquierda) o aplicación en cascada (derecha).

Ambos sistemas pueden resultar efectivos en el tratamiento de la fruta procesada. Sin embargo, presentan ciertas desventajas.

Por ejemplo, el uso de los equipos de pulverización aumenta el riesgo de escape de la nube de caldo fungicida hacia la zona donde se encuentra el personal, y, además, se requiere de una

adecuada limpieza y mantenimiento de las boquillas de pulverización para el correcto funcionamiento.

Los sistemas en cascada son más sencillos y requieren de poco mantenimiento. Sin embargo, se debe vigilar que el sistema no se ensucie para garantizar la continuidad de las cortinas de fungicida. Las bandejas donde se coloca la fruta deben estar apropiadamente desinfectadas para que no se conviertan en un foco de contaminación microbiana.

1.6 Alternativa a los fungicidas convencionales para el control de enfermedades post-cosecha

Actualmente existe una tendencia generalizada para limitar en lo posible la aplicación de productos químicos de síntesis en agricultura, siendo incluso éstos objeto de numerosas restricciones en varios países. Algunos estados han establecido unos *Límites Máximos de Residuos* (LMR) en los productos hortofrutícolas bastante restrictivos, en muchos casos por debajo de los recomendados por el *Codex Alimentarius* (FAO/OMS). Se exige la limitación del uso de estos productos por razones toxicológicas y ambientales.

La aplicación de la dosis recomendada de imazalil para el tratamiento de plátanos implica que la concentración de fungicida superará, durante los 15 días posteriores, el LMR permitido en fruta por la legislación, es decir, $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. De acuerdo con ello, la comercialización de la fruta no podría efectuarse hasta pasado dicho tiempo. La curva de disipación estudiada para la presencia de este compuesto en plátanos indica que se necesitarían 33 días para la eliminación del 50% del producto (Cartaya Delgado, 2011). Para evitar superar el LMR de imazalil en la fruta, muchas cooperativas emplean la mitad de la dosis recomendada, obteniendo buenos resultados de conservación.

Toda esta concienciación ha hecho que los productores busquen una tecnología respetuosa con el medio ambiente. A ello hay que añadir la dificultad de encontrar nuevos principios activos que reemplacen a los que han sido o vayan siendo eliminados del mercado.

En este sentido, las cooperativas plataneras han establecido colaboraciones con centros de investigación para la búsqueda, ensayo y puesta a punto de métodos alternativos que resulten efectivos en el control de plagas y enfermedades. En los últimos años se han estudiado algunas alternativas al control químico en la post-cosecha de plátanos, como son la utilización de agua caliente, atmósferas controladas, irradiaciones, aplicaciones de algunas sustancias naturales, etc., encontrándose muchas de ellas aún en fase de estudio (Perera González et al., 2004). Sin

embargo, los resultados, a pesar de ser aceptables en algunos casos, no son equiparables al empleo de imazalil (Abd-Alla et *al.*, 2014; Cartaya Díaz et *al.*, 2011; Perera González et *al.*, 2012).

En los últimos años se ha despertado un creciente interés por el empleo de ozono en la post-cosecha del plátano, como alternativa al uso de fungicidas. No obstante, es una tecnología costosa respecto a otros productos químicos que hay en el mercado, si bien se evita problemas de toxicidad derivados de los productos químicos tradicionalmente usados.

El ozono reduce de manera importante gran cantidad de patógenos, ya que actúa como desinfectante, y en la actualidad hay estudios en desarrollo para el lavado de plátanos para prevenir la pudrición de corona (Canarias, 2014).

El empleo de ozono en la post-cosecha de distintas frutas ha sido reportado desde hace años como una técnica eficaz, siempre que se aplique el ozono en concentraciones tal que no dañe la fruta, y bajo condiciones estrictas de seguridad (O'Donnell et *al.*, 2012; Bataller Venta et *al.*, 2010; Xu, 1999).

1.7 Imazalil: características generales

Como se comentó en la *Sección 1.5*, el imazalil es el principio activo más ampliamente utilizado en la post-cosecha del plátano.

El imazalil es un fungicida imidazólico que inhibe la síntesis de ergosterol, afectando de esa manera a la permeabilidad de la pared celular del hongo (Janssen, 2012). Su estructura molecular se muestra en la Figura 1.8.

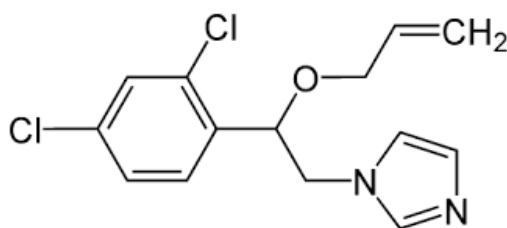


Figura 1.8. Estructura del imazalil.

El número CAS para este fungicida, empleado en su forma soluble, es 83918-57-4, según el Reglamento CE 1272/2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas.

El imazalil está clasificado como un compuesto tóxico agudo de categoría IV, sensibilizador cutáneo de categoría I y crónico para el medio acuático de categoría I. Al encontrarse clasificado de categoría IV, el peligro se define para concentraciones superiores al 1% en peso. Las clasificaciones de categoría I se refieren a concentraciones del contaminante inferiores al 0.1% en peso.

Los pictogramas que deben figurar en los envases de imazalil, acorde a lo descrito, son los que se muestran en la Figura 1.9.



Figura 1.9. Pictogramas para la clasificación del imazalil.

Por otra parte, las indicaciones de peligro son frases que, asignadas a una clase o categoría de peligro, describen la naturaleza de los peligros de una sustancia o mezcla peligrosa, incluyendo, cuando proceda, el grado de peligro (INSHT, 2010). Son las denominadas frases H y P, que describen los peligros y los consejos de prudencia, respectivamente. Las frases H para el imazalil se indican a continuación:

- H302: Nocivo en caso de ingestión
- H317: Puede provocar una reacción alérgica en la piel
- H400: Muy tóxico para los organismos acuáticos
- H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos

Centrándonos en los efectos que un vertido de imazalil pudiera provocar sobre el medio ambiente acuático, se destaca que los criterios para clasificar una sustancia en la categoría I de toxicidad aguda están definidos en base a los datos de toxicidad aguda acuática (CE_{50} o CL_{50}), mientras que los relativos a la toxicidad crónica combinan dos tipos de información, a saber, datos de toxicidad aguda y datos del comportamiento de la sustancia en el medio ambiente (datos sobre biodegradabilidad y bioacumulación), de acuerdo con lo especificado en el Reglamento CE 1272/2008. En la Tabla 1.1 se indican los criterios para la clasificación de una sustancia como crónica para el medio acuático de categoría I.

Tabla 1.1. Criterios para la clasificación del imazalil como sustancia crónica para el medio acuático.

Peligro: Categoría:	Crónico para el medio ambiente acuático Crónico I
96 h CL ₅₀ para peces	$\leq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ y/o}$
48 h CE ₅₀ para crustáceos	$\leq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ y/o}$
72 ó 96 h CER ₅₀ para algas o plantas acuáticas	$\leq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
y que la sustancia no sea degradable rápidamente o que el factor de bioconcentración (FBC) determinado por vía experimental ≥ 500 (o, en su defecto, el $\log K_{ow} \geq 4$).	

CL₅₀ es la concentración, obtenida por estadística, de una sustancia de la que puede esperarse que produzca la muerte, durante la exposición o en un plazo definido después de ésta, del 50% de los animales expuestos a dicha sustancia durante un periodo determinado. CE₅₀ es la concentración que produce efectos negativos apreciables en un 50% de la población de ensayo en un tiempo determinado.

Cabe destacar que el imazalil (a pH ácido) es una sustancia estable en medio acuoso, incluso a elevada temperatura. Su solubilidad en agua disminuye a medida que aumenta el pH, siendo su pKa de 6.5. La solubilidad a pH 7 es de 224 mg·L⁻¹. Es estable a la hidrólisis, y presenta buena difusión desde el agua al suelo, siendo su persistencia en este último medio muy elevada (9% de degradación en 115 días) (FAO, 2001).

Además, debe mencionarse la peligrosidad de este compuesto, ya que la EPA (US Environmental Protection Agency) lo ha clasificado como un carcinógeno a consecuencia de la aparición de tumores en el hígado y la glándula tiroides en estudios realizados con animales (EPA, 2005).

1.8 Aguas residuales agrícolas

La problemática ambiental en la que se encuentra inmerso el planeta hoy en día ha exigido una concienciación global de la gravedad de la situación a lo largo de las últimas décadas, paralela a la investigación y desarrollo de tecnologías respetuosas con el medio ambiente, que permitan, por un lado, reducir la introducción de contaminantes nocivos para los ecosistemas y, por otro, tratar los productos de desecho a fin de evitar sus repercusiones ambientales.

Es en este contexto en el que la depuración de aguas residuales y la eliminación de contaminantes tóxicos presentes en las mismas juegan un papel fundamental. Dado que son

los productos de desecho procedentes de la actividad humana en general, y de los procesos de producción industriales en particular, los principales agentes de contaminación ambiental, cabe llevar a cabo no sólo una labor de diseño de procesos o instalaciones, sino también una iniciativa investigadora que permita abordar con eficacia la problemática descrita en busca de soluciones más favorables.

Una vez que el agua ha pasado por la cadena de consumo, requiere de tratamientos de depuración específicos para ser reutilizada o para su vertido de forma segura, eliminando los contaminantes presentes en ella hasta límites tolerables por la legislación.

El vertido a un cauce de aguas residuales inadecuadamente tratadas supone la causa de contaminación más importante de origen antropogénico en aguas naturales y en su entorno. En general, los sistemas naturales tienen capacidad de autodepuración, por lo que pueden asumir pequeñas cantidades de contaminantes de forma periódica. Pero cuando la cantidad y tipo de contaminación es inasumible para el sistema, se produce una fuerte degradación del mismo, que lleva a la desaparición del ecosistema tal como este se encontraba, produciéndose fuertes cambios, en la mayoría de los casos irreversibles. Por este motivo, las legislaciones de los diferentes países y de las organizaciones internacionales marcan claramente los límites de calidad del agua, los métodos de depuración a los que ésta debe ser sometida y las cantidades máximas de contaminantes que pueden ser vertidos a los cauces públicos.

1.9 Legislación sobre aguas residuales

El agua residual, debido a su composición, puede originar problemas ambientales severos. La presencia de materia orgánica y exceso de nutrientes puede provocar alteraciones en la microbiota de un sistema, llegándose a producir fenómenos negativos de distinta índole, como la eutrofización del medio, o la contaminación por presencia de sustancias tóxicas no biodegradables, que pueden causar daños muy graves, incluso a los seres humanos, si se utiliza esta agua. Teniendo en cuenta esto, los tratamientos que deban aplicarse a las aguas residuales dependerán de su biodegradabilidad y del uso final que se pretenda dar al efluente tratado (vertido o reutilización).

Actualmente existen diversas normas para controlar los problemas medioambientales descritos. La normativa básica de aplicación en el estudio que nos ocupa se enumera a continuación:

- Decreto 33/2015, por el que se aprueba el Plan Hidrológico Insular de Gran Canaria, de acuerdo con la Directiva 2000/60/CE, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- Decreto 174/1994, por el que se aprueba el Reglamento de Control de Vertidos para la Protección del Dominio Público Hidráulico.
- Real Decreto 1620/2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.
- Directiva 2008/105/CE, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifica la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE), y su posterior ampliación por la Directiva 2013/39/CE.

En la Tabla 1.2 se indican las concentraciones máximas admitidas para el vertido al alcantarillado y la reutilización para regadío de cultivos leñosos o flores de los principales parámetros de las aguas residuales.

Tabla 1.2. Criterios de calidad para el vertido de aguas residuales y la reutilización de aguas depuradas para riego de cultivos leñosos o flores.

Parámetro	VMA* vertido	VMA* reutilización
DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	1000	25
DQO (mg·L ⁻¹)	1600	125
Sólidos en suspensión, SS (mg·L ⁻¹)	1200	35
pH	5.5 – 9.5	5.5 – 9.5
<i>E. coli</i> (UFC/100 mL)	-	10000
Nematodos intestinales (huevo/10 L)	-	1
<i>Legionella spp.</i> (UFC/100 mL)	-	10
Aluminio disuelto (mg·L ⁻¹)	2	1
Hierro disuelto (mg·L ⁻¹)	10	2
Cloruros (mg·L ⁻¹)	300	2000
Sulfatos (mg·L ⁻¹)	350	2000
Amoníaco (mg·L ⁻¹)	50	-
Nitrógeno nítrico (mg·L ⁻¹)	20	10**
RAS*** (meq·L ⁻¹)	-	6
Conductividad (μS·cm ⁻¹)	2500	300
Pesticidas (mg·L ⁻¹)	0.05	0.05

*VMA se refiere al valor o la concentración máxima admisible. **Se refiere a nitrógeno total.

***La relación de absorción de sodio, $RAS = \frac{[Na]}{\sqrt{\frac{[Ca]+[Mg]}{2}}}$, con las concentraciones en meq·L⁻¹.

Las aguas residuales serán tratadas mediante métodos de depuración convencional (métodos biológicos) siempre que la biodegradabilidad del agua lo permita, ya que éste es el método de tratamiento más económico y extendido.

La biodegradabilidad del agua se mide en función de la relación DBO/DQO. Para relaciones DBO/DQO superiores a 0.4, el agua se considera biodegradable y pudiera ser tratada mediante métodos biológicos de depuración.

Relaciones DBO/DQO inferiores a 0.2 indican un agua muy poco biodegradable (Veritas, 2008). Es para estos efluentes para los que hay que buscar tratamientos alternativos que aseguren una correcta calidad del agua.

Los sistemas de tratamiento terciario actualmente instalados en las depuradoras de aguas residuales, como la micro- y ultrafiltración, ósmosis inversa, adsorción con carbón activado, etc., parecen no ser suficientemente eficaces para lograr aguas con un mínimo contenido en los contaminantes más persistentes, como fenoles, plaguicidas, etc. Por ello se suele requerir de otros tratamientos que logren este objetivo (Osorio Robles et al., 2010).

A continuación se describirán algunos de los tratamientos alternativos a la depuración convencional para aguas poco biodegradables, como son las técnicas avanzadas de oxidación, o TAOs.

1.10 Técnicas avanzadas de oxidación

Las técnicas de oxidación avanzada, comúnmente denominadas TAOs, son aquellos procesos de tratamiento, generalmente terciario, que están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes. Éstas inician una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante.

La principal especie oxidante es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), con un potencial de oxidación de +2,8 V (frente al electrodo normal de hidrógeno). Este altísimo poder oxidante, sólo superado por el flúor, permite el ataque a cualquier tipo de sustancia, especialmente las de carácter orgánico y que con frecuencia se encuentran en las aguas contaminadas (pesticidas, colorantes industriales, aceites, etc.) (Domènech et al., 2001).

En la Figura 1.10 se muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de aguas. Se puede ver que los procesos avanzados de oxidación son aplicables a volúmenes pequeños y, por lo general, a cargas orgánicas bajas. Esto es debido, por una parte,

al elevado coste que supondría tratar grandes volúmenes, y por otra, a cuestiones de índole cinética para tratamientos de aguas con una elevada carga orgánica.

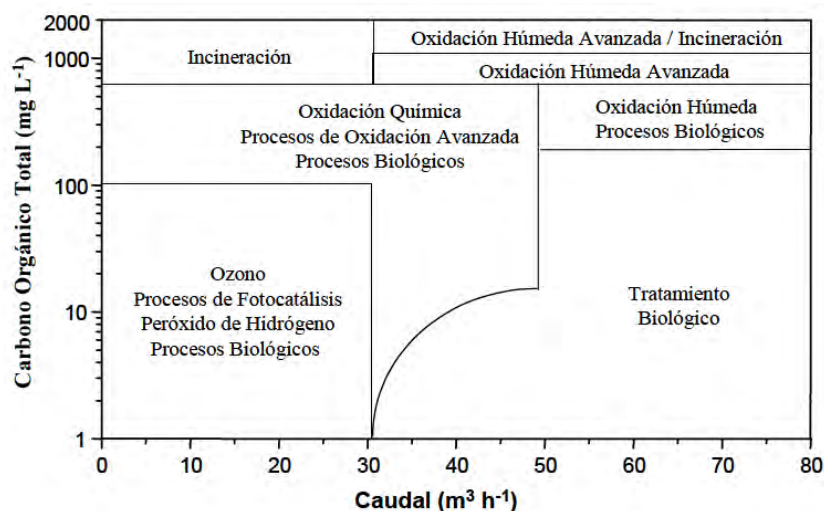


Figura 1.10. Tecnologías aplicables para el tratamiento de aguas dependiendo del caudal a tratar y la carga orgánica. *Fuente:* Gálvez et al., 2001.

Las TAOs pueden clasificarse en dos grupos, que son las técnicas no fotoquímicas y las fotoquímicas. Las técnicas no fotoquímicas más relevantes son la ozonización, proceso Fenton o la oxidación electroquímica, entre otras. Las fotoquímicas de mayor interés son la fotólisis con UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-C/O₃, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea. La clasificación de las TAOs en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos se muestra en la Tabla 1.3.

A pesar de la elevada eficiencia demostrada tras años de investigación por parte de las técnicas que emplean como fuente de irradiación lámparas UV-C, generalmente esos procesos conllevan mayores costes de mantenimiento debido al necesario empleo de un gran número de fluorescentes (según el volumen a tratar) y reactivos como el ozono (Sanz, Lombraña & Luis, 2013).

A pesar de que en los últimos años se ha investigado y logrado grandes avances en la fabricación de LEDs para su aplicación en los procesos de descontaminación de aguas, recientes estudios indican que el precio unitario de esta tecnología sigue siendo demasiado elevado para su aplicación al tratamiento de efluentes industriales, con un coste de inversión para la adquisición de LEDs de 446 \$/mW (Carra et al., 2015).

No obstante, se prevé que debido a la gran aceptación comercial de las fuentes de iluminación LED, su coste sea equiparable al de los fluorescentes convencionales en un plazo estimado de cinco años (Ibrahim et al., 2014).

Tabla 1.3. Clasificación de las TAOs.

TAOs basadas en procesos fotoquímicos	TAOs basadas en procesos no fotoquímicos
Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)	Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
UV/Peróxido de hidrógeno	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)
UV/Ozono	Proceso Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados
Foto-Fenton y relacionados	Oxidación electroquímica
Fotocatálisis heterogénea	Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
	Plasma no térmico
	Descarga electrohidráulica – Ultrasonidos
	Oxidación en agua sub- y supercrítica

Los reactores solares, por su parte, presentan la desventaja de requerir de mucha superficie para su instalación, estimándose el coste para la instalación de colectores CPC en 160 \$/m² (Spasiano et al., 2015). La ventaja de estos reactores radica en que no requieren de costes energéticos adicionales, ya que la fuente de energía que se emplea es la luz solar. Esto le proporciona un importante valor ambiental a estos sistemas.

En esta tesis doctoral se han estudiado las técnicas de Fenton, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea con TiO_2 . A continuación se describen detalladamente cada una de estas técnicas.

1.11 Fotocatálisis heterogénea con TiO_2

La fotocátalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes.

La Figura 1.11 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética; es decir, de mayor energía que la energía de la banda prohibida, o *band-gap*, E_g . En estas condiciones se

promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia a la de conducción, generándose un hueco, h^+ , en la banda de valencia. Así, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos de foto-reducción y foto-oxidación). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (Herrmann, 1999).

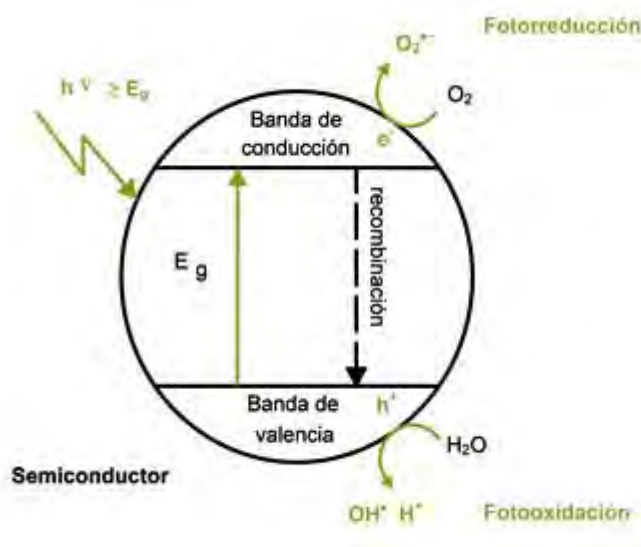


Figura 1.11. Esquema básico del proceso fotocatalítico con un semiconductor.

Termodinámicamente, aunque existen varios procesos con gran influencia sobre la transferencia electrónica interfacial, la reducción se producirá para moléculas con un potencial de reducción más positivo que la banda de conducción del fotocatalizador. Del mismo modo, la oxidación es posible para cualquier molécula que posea un potencial más negativo que la banda de valencia del semiconductor (Linsebigler, Lu & Yates, 1995).

Los huecos reaccionan con especies dadoras de electrones, promoviendo reacciones de oxidación. Por un lado, se ha descrito que los huecos fotogenerados pueden oxidar directamente a los compuestos adsorbidos sobre la superficie del sólido, tal como se muestra en la *reacción 1.1*. Por otro, los huecos pueden reaccionar con el agua o los iones hidroxilo adsorbidos sobre el catalizador, generando radicales $\cdot\text{OH}$ y/u otros radicales, según las *reacciones 1.2* y 3 (Hoffmann et al., 1995).





Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones, de acuerdo con *la reacción 1.4* (Fox & Dulay, 1993).



El radical anión superóxido formado mediante *la reacción 1.4* puede seguir reaccionando para producir agua oxigenada, que puede a su vez contribuir a la generación de radicales hidroxilo, siguiendo, de manera general, el mecanismo desarrollado por las *reacciones 1.5 a 1.14* (Hirakawa et al., 2007; Nakamura et al., 2003).



Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, particularmente el dióxido de titanio, TiO_2 , que presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para funcionar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UVA, $\lambda > 310 \text{ nm}$) (Domènech et al., 2001).

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Entre los aspectos más críticos se encuentran la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco o la baja eficiencia con luz visible, siendo esta última una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis

heterogénea. A pesar de estas limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en TiO_2 han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica, siendo el rendimiento obtenido elevado en la mayoría de los casos.

Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias, como la deposición de diversos metales nobles, el empleo de fotosensibilizadores, el dopado con iones metálicos o el acoplamiento de dos semiconductores.

Uno de los procedimientos más ampliamente empleados es la deposición de metales nobles, entre los que se encuentran el platino, paladio, oro, plata, nickel, etc. De manera general, estos metales actúan como sumidero de electrones, facilitando por tanto la separación de los pares electrón-hueco y la consecuente degradación de los contaminantes. Además, contribuyen al estrechamiento de *band-gap* de los catalizadores, y por tanto aumenta su actividad bajo irradiación visible (Devi & Kavitha, 2013; Rauf, Meetani & Hisaindee, 2011).

1.11.1 Características generales de los catalizadores basados en TiO_2

Como se ha indicado anteriormente el TiO_2 es el óxido más utilizado en los procesos de fotocatalisis heterogénea debido a sus propiedades.

El dióxido de titanio puede encontrarse en varias formas, siendo las tres mayoritarias rutilo, anatasa y brookita.

Entre ellas, la anatasa y el rutilo son las que se consideran activas fotocatalíticamente, especialmente la primera. Sus estructuras se muestran en la Figura 1.12.

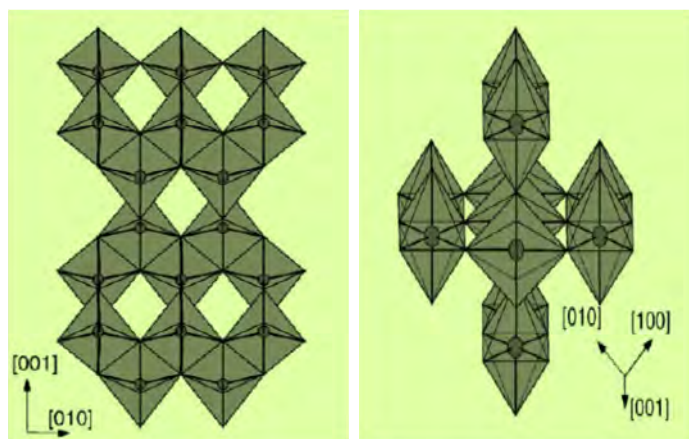


Figura 1.12. Estructuras cristalinas de anatasa (izquierda) y rutilo (derecha). *Fuente:* (Diebold, 2003)

Son diversos los parámetros que determinan las características superficiales y estructurales de los catalizadores. A continuación se describen brevemente algunos de ellos.

1.11.1.1 Porcentaje de anatasa y rutilo y tamaño de cristal

De las estructuras polimorfas que presenta el TiO_2 , sólo la anatasa y el rutilo presentan fotoactividad, siendo la anatasa la fase más fotoactiva (Gerischer & Heller, 1991; Tanaka, Capule & Hisanaga, 1991). Sin embargo, se ha descrito que los fotocatalizadores con una proporción adecuada de anatasa/rutilo, en torno al 75-25%, presentan mayor fotoactividad. Esto se ha asociado a una mejora en la separación electrón-hueco (Bacsá & Kiwi, 1998; Colón et al., 2006; Hurum et al., 2003).

Varios estudios han demostrado que la temperatura de calcinación es un factor determinante en la síntesis de catalizadores, ya que con ella se controla, entre otras cosas, la transformación de anatasa a rutilo. Así, se sabe que la anatasa es más estable a temperaturas de entre 579-823 K, mientras que el rutilo comienza a aparecer a temperaturas mayores, siendo la transición dependiente además de la presencia de impurezas (Mechiakh et al., 2011).

Por otra parte, las proporciones de las fases del TiO_2 también pueden estar influenciadas por el tamaño de partícula, siendo la anatasa más estable termodinámicamente para partículas inferiores a 14 nm y el rutilo para partículas superiores a 35 nm (Billik & Plesch, 2007; Zhang & Banfield, 2000), aunque estos valores pueden variar con la temperatura de calcinación (Gonzalez-Reyes et al., 2008).

Se ha indicado además que la actividad fotocatalítica aumenta con el tamaño de cristalito de anatasa, ya que esta característica disminuye el número de defectos en la superficie del catalizador y, con ello, la recombinación electrón-hueco (Liu, Jaffrezic & Guillard, 2008).

1.11.1.2 Área superficial específica

La obtención de sólidos con un área superficial elevada se considera principalmente beneficioso para el transcurso de reacciones de catálisis heterogénea, ya que supone un mayor número de centros activos para la adsorción y reacción de contaminantes (Felipe Izquierdo et al., 2004).

Para lograr áreas superficiales elevadas, las partículas de catalizador deben ser lo suficientemente pequeñas. Sin embargo, esto implica una menor cristalinidad y, por tanto, un mayor número de defectos, que facilita la recombinación de pares electrón-hueco, en

detrimento de la oxidación fotocatalítica (Zhang et *al.*, 1998). Además, por lo general el tamaño de partícula es inversamente proporcional al band-gap, con lo que se concluye que partículas pequeñas con una elevada área superficial no son beneficiosas para la actividad fotocatalítica (Rivera et *al.*, 1993).

1.11.1.3 Band-gap

El ancho de banda prohibida, o band-gap, representa la diferencia de potencial entre la banda de conducción y la banda de valencia de un sólido semiconductor. Este valor debe caer dentro del intervalo de luz UV cercano-visible para poder aprovechar la luz solar en las reacciones fotocatalíticas; esto es, el band-gap de los catalizadores debe ser inferior a 4.1 eV. Asimismo, menores valores de band-gap indican la posibilidad del sólido de absorber luz más cerca de la zona visible del espectro, ya que se requiere de menor energía para la activación (Seck et *al.*, 2013).

1.11.1.4 Tamaño de agregados

El tamaño de agregados depende del medio en el que se disperse el sólido (Nieves, 1999). Esta característica se encuentra directamente relacionada con la sedimentabilidad de los catalizadores.

1.11.1.5 Punto de carga nula, pH_{PZC}

Los iones determinantes del potencial del TiO_2 disperso en medio acuoso son los OH^- y H^+ del agua. El punto de carga nula (PZC, del inglés *Point of Zero Charge*) se define como el pH del medio para el cual la carga total en la superficie de las partículas de sólido en suspensión es nula.

Cuando existe la adsorción específica de iones sobre la superficie de la partícula coloidal se producen cambios en la carga superficial del sólido y se puede alcanzar la carga nula a un pH diferente al PZC, que se denomina punto isoeléctrico. Diversos autores han estudiado la influencia de determinados iones comunes, como cloruros, nitratos, sodio, potasio o aluminio, sobre el punto de carga nula del TiO_2 (Ahmed & Maksimov, 1969; Janssen & Stein, 1986; Wiese & Healy, 1975). Las principales conclusiones para los iones más comunes radican en que el pH_{PZC} del TiO_2 no se ve especialmente afectado por la presencia de iones en el medio (Fernández-Ibáñez et *al.*, 2003).

Este parámetro es muy importante, ya que nos puede proporcionar información acerca de la posible adsorción de diversas sustancias sobre el catalizador.

Así, la superficie del catalizador se encontrará cargada positivamente a valores de pH inferiores a su pH_{pzc} , mientras que la superficie se cargará negativamente a pH superiores a este valor. Dependiendo del pK_a de la sustancia a tratar y del pH del medio, la adsorción sobre el catalizador se verá favorecida o no.

1.11.1.6 Grupos hidroxilo superficiales

La naturaleza y distribución de los grupos hidroxilo en la superficie del fotocatalizador es un factor determinante en el comportamiento fisicoquímico del TiO_2 , ya que estos grupos constituyen centros de adsorción para los compuestos a degradar y son, además, precursores de los radicales hidroxilo responsables de los procesos de degradación.

De manera general, los grupos hidroxilo que interactúan con la superficie de los catalizadores se pueden dividir en dos grupos: aquellos que se encuentran enlazados a los átomos de titanio (Martra, 2000) y los grupos hidroxilo aislados, que se encuentran en defectos superficiales o en vacantes de oxígeno (Arrouvel, 2004; Primet, Pichat & Mathieu, 1971). Algunos estudios indican que estos últimos grupos son los más fotoactivos (Morterra, 1988) y se ha indicado que están presentes en la cara (001) de la anatasa (Oliver et al., 1997), que es la cara más expuesta.

1.11.2 Factores que influyen en el proceso

En las aplicaciones prácticas se hace imprescindible, además de la degradación de los contaminantes inicialmente presentes en el agua, la conversión del carbono orgánico en inorgánico, en forma de CO_2 . El fin del proceso es la mineralización completa que asegure que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es inocuo.

Debido a ello, es necesario controlar diversos parámetros para comprobar la adecuación del tratamiento a los requisitos impuestos por la legislación (según lo descrito en la *Sección 1.9*). Entre ellos se encuentran: DBO, DQO, sólidos en suspensión, COT, toxicidad, concentración de iones inorgánicos, etc.

Por todo lo dicho, es importante controlar los factores que influyen en el proceso de oxidación avanzada para optimizar el tratamiento.

A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

1.11.2.1 pH

El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la capacidad de adsorción del contaminante sobre el sólido, la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación y sedimentación del catalizador (Gálvez et al., 2001).

Como se comentó en la *Sección 1.11.1.5*, la relación entre el pKa de los contaminantes o especies presentes en el medio y el pH_{pzc} del catalizador determinará el grado de adsorción de los distintos iones o compuestos sobre la superficie del catalizador. Este hecho se encuentra directamente relacionado con la producción de especies oxidantes sobre la superficie de los catalizadores (Liao & Reitberger, 2013; Xiang, Yu & Wong, 2011).

Por otra parte, el TiO_2 debe ser retirado del agua tratada, ya que está considerado como un residuo peligroso según el Anexo II del Decreto 174/1994, por el que se aprueba el Reglamento de Control de Vertidos para la Protección del Dominio Público Hidráulico. Por este motivo, la sedimentación del catalizador, que depende del pH, resulta importante, ya que una buena sedimentabilidad disminuiría los costes de separación del catalizador del efluente, al no ser necesaria una etapa de filtración.

1.11.2.2 Características del catalizador

Las características generales del catalizador, detalladas en la *Sección 1.11.1*, son fundamentales para la eficiencia fotocatalítica. En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una elevada área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, etc.

1.11.2.3 Carga de catalizador

Se suele encontrar que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa del catalizador. Sin embargo, por encima de un cierto valor, la velocidad de reacción no depende de la masa del catalizador. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor y corresponden a la cantidad máxima de TiO_2 en la que toda la superficie expuesta está completamente iluminada. Para cantidades mayores de catalizador, debido a las partículas en exceso, se enmascara parte de la superficie fotosensible.

Debido a lo descrito, siempre es necesario averiguar experimentalmente la concentración óptima de catalizador para lograr la máxima velocidad de degradación del sistema estudiado. Cabe mencionar que para una concentración de fotocatalizador dada, cuánto mayor es el tamaño de los agregados, menor es la opacidad de la suspensión (Pulido-Melián, 2010).

1.11.2.4 Concentración inicial de contaminante

Los procesos de fotocatálisis normalmente siguen el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Pruden, 1983; Pruden, 1981), siendo la velocidad de reacción, r ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), proporcional a la fracción de contaminante adsorbida sobre el catalizador, θ , tal como se deduce de la ecuación 1.15.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \cdot \theta \quad (1.15)$$

siendo k la constante de velocidad de la reacción superficial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

La fracción de contaminante, θ , se puede expresar mediante la ecuación 1.16:

$$\theta = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (1.16)$$

siendo K ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) la constante de adsorción del contaminante sobre el sustrato (en oscuridad) y C ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) la concentración del mismo. Por tanto, sustituyendo la expresión 1.16 en la ecuación 1.15, la velocidad de reacción, r , para este tipo de cinéticas queda como:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \cdot \theta = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (1.17)$$

Las constantes de velocidad y adsorción, k y K , para las reacciones de fotocatálisis dependen de la intensidad lumínica y temperatura, respectivamente (Herrmann, 2010).

A partir de la ecuación 1.17, la expresión integrada de velocidad quedaría como:

$$\ln \frac{C_0}{C} + K \cdot (C_0 - C) = k \cdot K \cdot t \quad (1.18)$$

Cuando C_0 toma un valor bajo (del orden de pocos $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), esta ecuación puede simplificarse y queda como una ecuación cinética de orden 1, es decir:

$$\ln \frac{C}{C_0} = k' \cdot t \quad (1.19)$$

siendo k' (min^{-1}) la constante aparente de velocidad para la reacción fotocatalítica, que depende de varios parámetros, como el pH, la temperatura, la intensidad de la radiación o la naturaleza del contaminante, entre otros.

Los parámetros cinéticos descritos pueden servir, además de para conocer la velocidad de la reacción, para optimizar el diseño del reactor fotocatalítico.

De la representación gráfica del modelo no lineal de Langmuir-Hinshelwood, descrito por la *ecuación 1.17*, se debe apreciar un efecto similar al producido por el aumento de la carga de catalizador. Es decir, al aumentar la concentración inicial de contaminante, la velocidad inicial de reacción aumenta, hasta que se produce una saturación en la superficie del catalizador y la velocidad se mantiene constante. Esta deducción se esquematiza en la Figura 1.13.

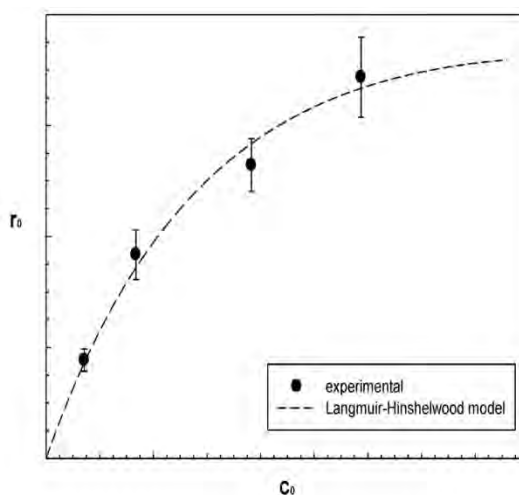


Figura 1.13. Esquema del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

1.11.2.5 Intensidad de la radiación

Similarmente a lo descrito para las concentraciones de catalizador y contaminante, un aumento en la intensidad de la radiación da lugar a mayores velocidades de reacción hasta un punto en el que la recombinación de electrones y huecos comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles y consecuentemente el fotocatalizador no puede generar más pares aún cuando aumente la intensidad de la radiación (Herrmann, 1995).

Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los reactores.

1.11.2.6 Otros factores a considerar

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante sobre la eficacia del proceso de fotocátalisis, inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante.

Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, y con la reacción de algunos de los iones con los radicales hidroxilo generados (Herrmann, 2001).

Otros, como los nitratos pueden aumentar la velocidad de degradación debido a fenómenos de fotólisis de los iones, que generan especies oxidantes adicionales (Mack & Bolton, 1999).

Cabe destacar que el oxígeno debe estar presente en las reacciones fotocatalíticas de oxidación, ya que, entre otras cosas, actúa como aceptor de electrones, y por tanto es la principal especie que evita la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. El oxígeno normalmente se alimenta con la adecuada aireación del sistema; no es necesario alimentar el gas puro.

Además del oxígeno, muchos autores han empleado como estrategia para la mejora de la eficiencia fotocatalítica el empleo de co-oxidantes, entre los cuales destacan el ozono, peróxido de hidrógeno o los iones persulfato. Con ello se pretende aumentar el número de electrones atrapados y evitar la recombinación. Además, la adición de estas especies oxidantes genera radicales adicionales que promueven las reacciones de oxidación de los contaminantes.

A continuación se describe en mayor detalle los efectos derivados de la adición de peróxido de hidrógeno o iones persulfato al sistema fotocatalítico. No se incluye el ozono en este estudio debido al elevado coste que supone la aplicación de este oxidante (Mehrjouei, Müller & Möller, 2014).

1.11.2.6.1 *Peróxido de hidrógeno*

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es un aceptor de electrones más eficiente que el oxígeno, con lo que reacciona con los electrones de la banda de conducción y genera radicales hidroxilo (ecuación 1.6).

Además, participa en las siguientes *reacciones 1.7 y 1.10*, dando lugar a más radicales hidroxilo.

La *reacción 1.10* tiene lugar de manera más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO_2^-) tiene una absorptividad mayor (Li, Chen & Zhao, 2001).

A pesar de que la adición de H_2O_2 favorece la producción de radicales hidroxilo, concentraciones elevadas de H_2O_2 son perjudiciales debido a que el H_2O_2 se puede adsorber sobre el TiO_2 , bloqueando sus centros activos, capturando los huecos, y produciendo el radical hidroperóxido que es menos reactivo que el radical hidroxilo (Pichat et al., 1995) en la oxidación de compuestos orgánicos (*ecuaciones 1.8 - 1.10*).

Además, el peróxido de hidrógeno en exceso puede reaccionar con los radicales hidroxilo (Rincón & Pulgarin, 2006; Sánchez et al., 2013) (*ecuaciones 1.11 - 1.13*). Existe, por tanto, una relación óptima entre el H_2O_2 añadido y la concentración de contaminante.

1.11.2.6.2 Ión persulfato

El persulfato aumenta la velocidad de la reacción fotocatalítica porque evita y reduce la probabilidad de recombinación, genera radicales hidroxilo adicionales y, además, produce radicales sulfato que son también fuertemente oxidantes, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Los iones persulfato pueden descomponerse térmica o fotolíticamente (*ecuación 1.21*) para dar lugar a radicales sulfato. Estos radicales pueden también generarse por aceptación de un electrón por parte del ión persulfato (*ecuación 1.20*).

Los radicales sulfato generados actúan también como aceptores de electrones, evitando la recombinación. Además, pueden reaccionar con el agua para generar radicales hidroxilo. Por sí mismos también tienen poder oxidante ($E^\circ = 2.43 \text{ V vs. NHE}$), pudiendo reaccionar mediante diversas vías con los contaminantes orgánicos presentes en el medio (Neta et al., 1977; Neta & Huie, 1988).

1.12 Procesos homogéneos: Fenton y foto-Fenton

Los ensayos de Fenton a finales del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas podían oxidar ciertos compuestos orgánicos (Fenton, 1894). Posteriormente Haber y Weiss sugirieron que dichas soluciones producían la generación de radicales hidroxilo (Haber & Weiss, 1932).

Por tanto, el reactivo de Fenton consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos que proporciona una importante fuente de radicales hidroxilo (*ecuación 1.24*). Bajo condiciones ácidas (pH 2-4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos. Los iones Fe(III) generados pueden volver a formar iones Fe(II) mediante las *ecuaciones 1.25 y 1.26*, pero se ha demostrado que estas reacciones presentan velocidades muy pequeñas a temperatura ambiente (De Laat & Gallard, 1999).



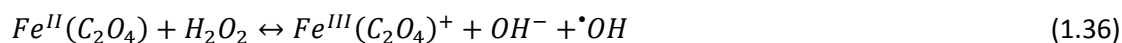
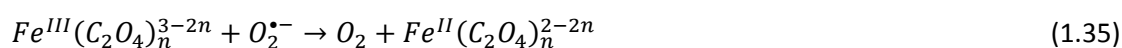
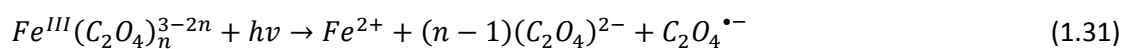
Por otra parte, las velocidades de degradación aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV-visible, llamándose entonces proceso foto-Fenton. El proceso se convierte así en fotocatalítico, ya que el ión Fe(II) oxidado a Fe(III) en la reacción de Fenton se reduce de nuevo a Fe(II) por acción de la radiación (*ecuación 1.27*), generando radicales hidroxilo.



La mayor parte de los intermedios o productos de degradación de sustancias orgánicas mediante las técnicas Fenton suelen ser ácidos carboxílicos. Se sabe además que los iones de Fe(III) forman complejos estables con algunos carboxilatos, y que estos complejos son fotoquímicamente activos (Balzani & Carassiti, 1970). En concreto, los ácidos carboxílicos con un grupo OH en posición α (ácidos oxálico, cítrico, málico y tartárico) forman complejos fotoquímicamente activos, mientras que los ácidos carboxílicos con un grupo OH en posición β (ácido malónico) forman complejos que no son capaces de absorber radiación UV-A (320-400 nm). Los ácidos que no tienen un grupo OH en posición α o β no forman complejos con el hierro (por ejemplo los ácidos maleico, mucónico y succínico) (Rodríguez et al., 2009).

Entre los complejos ferricarboxilatos, el que ha sido ampliamente estudiado es el complejo ferrioxalato (Faust, 1993; Zuo, 1992), que se produce principalmente a $\text{pH} \approx 3$ y se descompone bajo iluminación a longitudes de onda comprendidas entre 250 y 450 nm, según el siguiente mecanismo (*reacciones 1.28-1.36*).

Este complejo participa mediante las *reacciones 1.31-1.34*, descomponiéndose y promoviendo la generación de una mayor cantidad de Fe(II) y radicales hidroxilo, entre otras especies oxidantes, favoreciendo así el proceso de mineralización.



1.12.1 Factores que influyen en el proceso

Al igual que para los procesos de fotocatalisis heterogénea, deben controlarse diversos parámetros para asegurar el correcto tratamiento de los efluentes mediante las técnicas de Fenton y foto-Fenton.

1.12.1.1 pH

Los procesos Fenton y foto-Fenton tienen una actividad catalítica máxima a un pH de 2.8 (Pignatello et al., 2006). El pH influye en la generación de radicales hidroxilo y por ello, en la eficiencia de la oxidación.

Así, el pH es uno de los principales factores que deben controlarse en los procesos de Fenton debido a la especiación del hierro y a la estabilidad del H_2O_2 en solución, que varían en función de este parámetro (Clarke & Danielsson, 1995).

La especiación del hierro en una disolución acuosa depende de la matriz. Así, de la Figura 1.14 se puede concluir, por ejemplo, que la precipitación de Fe(III) en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se produce más acentuadamente en agua de mar que en una solución de NaCl.

Por otra parte, se ha descrito que la presencia de ligandos orgánicos influye sobre la solubilidad del hierro, aumentándola, mientras que los distintos iones mayoritarios encontrados de forma habitual en las aguas naturales (cloruros, sulfatos, calcio, etc.) influyen sobre solubilidad del hierro en forma similar, viéndose ésta afectada por la fuerza iónica más que por el tipo de ión presente (Millero, Yao & Aicher, 1995).

Sin embargo, para valores de pH superiores a 5-6, en todos los casos se produce un marcado descenso de la fracción de hierro presente como $\text{Fe}[\text{OH}]^{2+}$, como se observa en la Figura 1.14.

Esto resulta en la ralentización de producción de radicales hidroxilo, de acuerdo con la *reacción 1.24* descrita anteriormente y resulta, por tanto, perjudicial para la aplicación de procesos de Fenton.

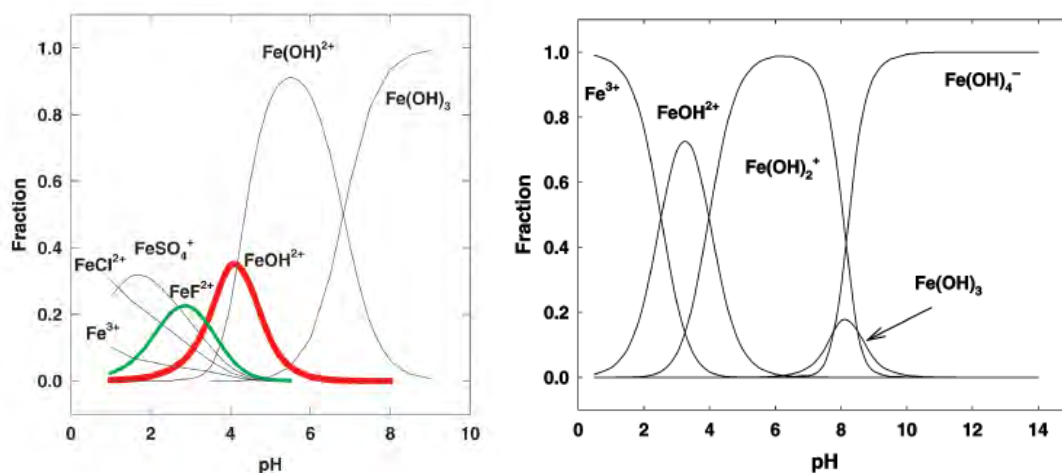


Figura 1.14. Especiación de Fe(III) en agua de mar (Millero, 1998) (izquierda) y en una solución 0.7M de NaCl (Liu & Millero, 1999) (derecha).

Si se trabajara a valores de pH alcalino, además, podría formarse la base conjugada del peróxido de hidrógeno, de acuerdo con la *reacción 1.37*, que actuaría como *scavenger* de peróxido, según la *reacción 1.38*, en perjuicio de las reacciones de Fenton (Aleboyeh, Moussa & Aleboyeh, 2005).



En los últimos años, sin embargo, se ha demostrado la eficacia de los procesos basados en el reactivo de Fenton a pH neutro en la eliminación de contaminantes emergentes o en procesos de desinfección (Ksibi, 2006).

1.12.1.2 Concentración añadida de peróxido de hidrógeno

La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno, debido a la mayor producción de radicales hidroxilo. No obstante, a partir de una determinada cantidad de H_2O_2 , la velocidad de la reacción puede verse negativamente afectada, posiblemente a causa de la auto-descomposición del H_2O_2 en oxígeno y agua, por recombinación con radicales hidroxilo (ecuaciones 1.11 - 1.13).

La concentración de peróxido de hidrógeno óptima depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar, así como de la concentración de hierro añadida.

1.12.1.3 Concentración añadida de ión ferroso

Igual que en el caso del peróxido de hidrógeno, la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de $Fe(II)$ empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. Esto puede deberse principalmente al aumento de la turbidez de la disolución, que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton.

Varios autores han propuesto una relación molar óptima $H_2O_2/Fe(II)$ entre 10 y 25 (Clemente, 2008), pero esta relación debe estudiarse detenidamente para cada caso.

1.12.1.4 Otros factores a considerar

La presencia de microorganismos o materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar puede dar lugar a la inactivación del proceso debido al consumo de radicales hidroxilo o peróxido de hidrógeno o a la complejación de algunas sustancias con el hierro presente en disolución.

Determinados iones, como carbonato, fosfato, sulfato o cloruro se complejan con el hierro disuelto, disminuyendo su disponibilidad para la producción de radicales hidroxilo. Además, los

iones carbonato y fosfato actúan como secuestradores o *scavengers* de radicales hidroxilo (Micó et al., 2013; Ortega-Gómez et al., 2014; Siedlecka, Wieckowska & Stepnowski, 2007).

Por otra parte, una de las principales desventajas que presentan los procesos Fenton es la necesidad de añadir hierro al medio. Debido a la normativa vigente, como se mostró en la Tabla 1.2, la concentración de hierro disuelto permitida para el vertido o la reutilización de aguas es limitada.

Para evitar la adición de sales de hierro al agua a tratar, en los últimos años se ha desarrollado una línea de investigación en la que se emplean distintos materiales para soportar el hierro y tratar las aguas residuales mediante lo que se denomina proceso de Fenton o foto-Fenton heterogéneo. Algunos de los materiales empleados son carbón activado, sílice, zeolitas o ferromagnetita (Gonzalez-Olmos et al., 2011; Panda, Sahoo & Mohapatra, 2011; Pastrana-Martínez et al., 2014; Ramirez et al., 2007).

Algunos autores han sustituido el hierro en las reacciones de Fenton por otros metales como aluminio, cromo, cobalto, manganeso o cobre (Bokare & Choi, 2014). Cabe destacar que la sustitución de hierro por alguno de estos metales no reduciría, en principio, el problema medioambiental derivado de un posible vertido de concentración superior a la permitida por la legislación de estos elementos.

Por tanto, en caso de emplear otro metal como reactivo de Fenton, debe siempre asegurarse que el agua a tratar no está siendo contaminada por la presencia de estas sustancias.

1.13 Aplicaciones a nivel comercial

En la actualidad existen varios sistemas comerciales, tanto de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 como de Fenton, para el tratamiento de aire o agua.

En Japón, desde hace varios años, se deposita una fina película de TiO_2 que actúa como material autolimpiante de diversas superficies, tales como las paredes de los túneles, fachadas acristaladas de los aeropuertos (ej. aeropuerto internacional Chubu) o los espejos retrovisores de los coches (Hashimoto, Irie & Fujishima, 2005).

En la Figura 1.15 se pueden apreciar algunas fotografías de los ejemplos mencionados.

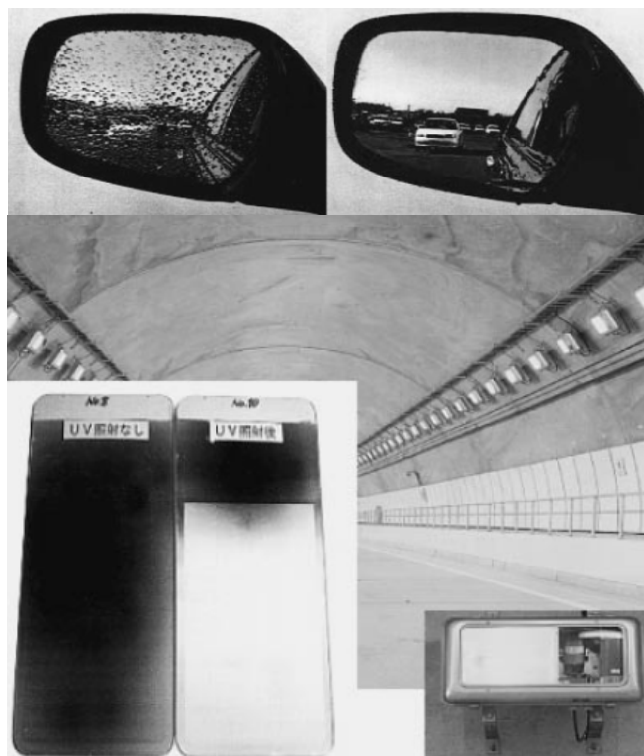


Figura 1.15. Ejemplo de aplicaciones del TiO_2 en la construcción. *Fuente:* Hashimoto et al., 2005.

Las pinturas fotocatalíticas para fachadas de edificios o estructuras fotocatalíticas también se comercializan con el objeto de reducir la contaminación ambiental en las zonas donde son instaladas. Existen varias empresas dedicadas a la fabricación de estos productos, tal como se aprecia en la Figura 1.16.



Figura 1.16. Algunas pinturas fotocatalíticas encontradas en el mercado.

A modo de ejemplo, un edificio construido con materiales fotocatalíticos es la iglesia *Dives in Misericordia*, en Roma, construida con el cemento TX Millennium de la empresa Italcementi Group. Existen varias empresas dedicadas a la fabricación de cementos o placas para fachadas fotocatalíticas, como la empresa estadounidense Ceramitex, entre otras.



Figura 1.17. Iglesia *Dives in Misericordia* en Roma (izquierda) y vivienda unifamiliar en Madrid (derecha). Fuentes: *Italcementi Group* y *Ceramitex*.

Asimismo, existen en el mercado sistemas autónomos de purificación de aire y superficies por fotocátalisis heterogénea, como activTek DuctStation®, de ActivTek Environmental, que está diseñado para la purificación del aire y eliminación de olores en el interior de edificios.



Figura 1.18. Sistema de purificación de aire activTek DuctStation®. Fuente: *ActivTek Environmental*.

En cuanto al tratamiento de efluentes acuosos, existen varios sistemas comerciales basados en el uso de lámparas. Una característica usual de estos sistemas es el uso de catalizador (TiO_2) soportado, fijado en algún tipo de soporte inerte dentro del reactor. De esta forma se elimina la necesidad de recuperar el catalizador, a costa de una importante reducción en el rendimiento del sistema.

Un sistema de catalizador soportado razonablemente eficiente debe tener una actividad fotocatalítica adecuada (comparable a sistemas en los que el catalizador se encuentra suspendido), una baja pérdida de carga, larga duración y coste razonable (Gálvez et al., 2001).

Hasta el momento, sin embargo, no ha sido posible alcanzar simultáneamente todas estas características. Uno de los principales inconvenientes, además de la menor actividad fotocatalítica, es la necesidad de reemplazar el catalizador (y el soporte en el que se encuentre fijado) una vez éste pierde su actividad, lo que supone un importante aumento en el coste global del sistema.

Sin embargo, se comercializan algunos reactores de este tipo, entre los que se encuentra el AOP.TITANIUM® de la empresa Alzogroup o el h2o.TITANIUM® del Grupo Gaherma, el PhotoCar® de Purifics o el Shield 1000® de Puralytics. Este último emplea lámparas LED y está diseñado para la desinfección de agua para el consumo humano.

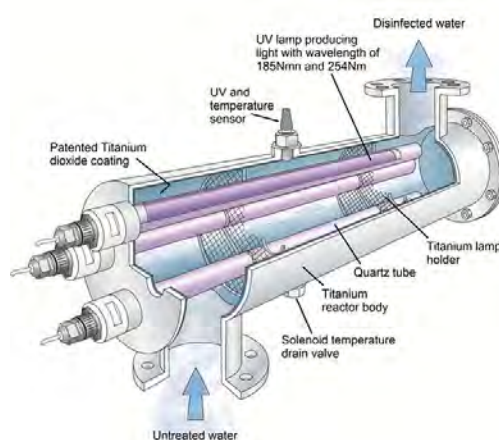


Figura 1.19. Esquema de reactores fotocatalíticos basados en TiO_2 comerciales. Ejemplo AOP.TITANIUM®.

Otras alternativas son las soluciones de la empresa Puralytics para la descontaminación de aguas en zonas en vías de desarrollo.



Figura 1.20. LilyPad® (izquierda) y Solarbag® (derecha) de Puralytics.

Por el contrario, el empleo del catalizador en suspensión garantiza una mayor eficiencia, menor pérdida de carga y una excelente transferencia de masa de fluido a catalizador. Además el catalizador puede eliminarse y recuperarse fácilmente mediante la sedimentación del TiO_2 .

A modo de ejemplo, la instalación en Arganda del Rey (Madrid, España), construida en 1999, fue la primera planta industrial de fotocátalisis solar, con 100 m^2 de superficie colectora.

La energía solar se capta mediante colectores tipo Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) y la planta fue diseñada en el marco de un proyecto de investigación financiado por la Comisión Europea (Malato et al., 2002).



Figura 1.21. Planta experimental industrial de Fotocátalisis Solar (Arganda del Rey, Madrid). Fuente: Plataforma Solar de Almería, PSA-CIEMAT.

En 2005 se construyó la planta destinada al reciclado de envases de plaguicidas mediante fotocátalisis solar en la empresa Albaida (La Mojonera, Almería). Dicha instalación emplea la técnica foto-Fenton como sistema de tratamiento.

A nivel nacional, la empresa Ecosystem, Environmental Services, S.A. es una empresa con sede en Barcelona que se dedica al diseño y montaje de plantas de tratamiento solares.

Por su parte, los sistemas comerciales Fentox® y UVFenton® de la empresa alemana Eisenmann ofrecen soluciones al tratamiento de los efluentes industriales de las empresas mediante la aplicación de las técnicas Fenton y foto-Fenton.

Este sistema se muestra en la Figura 1.22.



Figura 1.22. Planta comercial Fentox®. *Fuente: Eisenmann.*

En el ámbito de la post-cosecha de frutas, la empresa Tecnidex comercializa el sistema CONTROL-TEC®ECO D, para la depuración de las aguas fitosanitarias resultantes del proceso. Es un tratamiento que combina tratamientos físico-químicos, decantación, filtración y adsorción. Sin embargo, no hemos encontrado, hasta la fecha, sistemas comerciales basados en fotocatálisis heterogénea o Fenton para el tratamiento de este residuo concreto.



Figura 1.23. Sistema CONTROL-TEC®ECO D. *Fuente: Tecnidex.*

Es bien sabido que para que un proceso fotocatalítico se adecue a los objetivos requeridos (en cuanto a eliminación de contaminante, DQO, etc.) no existe, por norma general, un sistema universal, sino que el proceso a emplear debe ser diseñado para cada caso particular. Esto es debido a la necesidad del control de todos los parámetros que influyen en el proceso, tal como se comentó en las *Secciones 1.11 y 1.12*. Por ello, destacamos la necesidad de estudiar en profundidad cada efluente a tratar antes de integrar un sistema de tratamiento de aguas en las empresas.

1.14 Referencias

- Abd-Alla, M.A., El-Gamal, N.G., El-Mougy, N.S., Abdel-Kader, M. M. (2014). Post-harvest treatments for controlling crown rot diseases of Williams banana fruits (*Musa acuminata* L.) in Egypt. *Plant Pathology & Quarantine*, 4, 1–12.
- Ahmed, S. M. & Maksimov, D. (1969). Studies of the double layer on cassiterite and rutile. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29(1), 97–104.
- Aleboyeh, A., Moussa, Y. & Aleboyeh, H. (2005). The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments*, 66(2), 129–134.
- Allende, A. & Gil, M. I. (2014). Situación actual de los riesgos microbiológicos de productos vegetales frescos y agua de proceso en la industria hortofrutícola (p. 14). *Poscosecha News*.
- Arias, P., Dankers, C. Liu, P., Pilkauskas, P. (2004). La economía mundial del banano 1985-2002 (p. 104). Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
- Arrouvel, C., Toulhoat, H., Breyse, M., Raybaud, P. (2004). Effects of P_{H2O}, P_{H2S}, P_{H2} on the surface properties of anatase-TiO₂ and γ-Al₂O₃: a DFT study. *Journal of Catalysis*, 226(2), 260–272.
- Bacsa, R. R. & Kiwi, J. (1998). Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p -coumaric acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 19–29.
- Balzani, V. & Carassiti, V. (1970). Photochemistry of coordination compounds (pp. 145–192). Londres: Academic Press.
- Banerjee, B. D. (1999). The influence of various factors on immune toxicity assessment of pesticide chemicals. *Toxicology Letters*, 107(1-3), 21–31.
- Bataller Venta, M., González Ramirez, J. E., Veliz Lorenzo, E., Nápoles González, D., Álvarez Álvarez, C. (2010). Empleo del ozono en la poscosecha de fruta bomba var Maradol-roja. *Revista CENIC, Ciencias Biológicas*, 41, 1–11.
- Billik, P. & Plesch, G. (2007). Mechanochemical synthesis of anatase and rutile nanopowders from TiOSO₄. *Materials Letters*, 61(4-5), 1183–1186.

- Bokare, A. D. & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121–35.
- Canarias Europa Press (2014). El ozono, una de las tecnologías “más eficaces” para la eliminación de olores en aguas residuales (p. 2). Europa Press.
- Carra, I., Sánchez Pérez, J. A., Malato, S., Autin, O., Jefferson, B., Jarvis, P. (2015). Application of high intensity UVC-LED for the removal of acetamiprid with the photo-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 264, 690–696.
- Cartaya Delgado, N., Dominguez Palarea, E., Piedra Díaz, A.B., Duque Yanes, M., Torres Sánchez, J.M., Oramas González, J.J., Pereyra León, J., Díaz Díaz, R., Perera González, S. (2011). Determinación de la curva de disipación del imazalil en post-cosecha del plátano (p.10). Tenerife: Biomusa.
- Cartaya Díaz, N., Domínguez Palarea, E., Piedra Díaz, A.B., Duque Yanes, M. (2011). Evaluación de eficacia de productos naturales para el control de la pudrición de corona (*crown rot*) en plátano. Proyecto MAC/I/C054. Tenerife: Biomusa.
- Clarke, N. & Danielsson, L.G. (1995). The simultaneous speciation of aluminium and iron in a flow-injection system. *Analytica Chimica Acta*, 306(1), 5–20.
- Clemente, P. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles (p. 198). Tesis doctoral: Universitat Politècnica de València.
- Colborn, T., Fund, W. W. & Lagos, G. (2002). Disruptores endocrinos: una historia muy personal y con múltiples personalidades. *Gaceta Sanitaria*, 16(3), 209–211.
- Colón, G., Sánchez-España, J. M., Hidalgo, M. C., Navío, J. A. (2006). Effect of TiO_2 acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179(1-2), 20–27.
- COPLACA (2004a). Post-cosecha del plátano (p. 69). Tenerife: COPLACA.
- COPLACA. (2004b). Pudrición de corona en el plátano canario (p. 41). Tenerife: COPLACA.
- De Laat, J. & Gallard, H. (1999). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. *Environmental Science & Technology*, 33(16), 2726–2732.

- Devi, L. G. & Kavitha, R. (2013). A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 559–587.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8), 53–229.
- Domènech, X., Jardim, W.F. & Litter, M.I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *En* Blesa, M. A.: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea (vol. 2, pp. 3–26). La Plata, Argentina: ByToner.
- EPA (2005). Imazalil (p. 10). USA: EPA.
- FAO (2001). Specifications and evaluations for plant protection products: imazalil (p. 27). Roma: FAO.
- Faust, B.C., Zepp, R.G. (1993). Photochemistry of aqueous iron(III)–polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environmental Science and Technology*, 27, 2517–2522.
- Felipe Izquierdo, F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C. (2004). Cinética de las reacciones químicas (p. 307). Barcelona: Edicions de la Universitat de Barcelona.
- Fenton, H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899–910.
- Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., Nieves, F. J. (2003). Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research*, 37(13), 3180–3188.
- Ferrer Márquez, A. & Romano Mozo, D. (2005). Evaluacion del impacto de los plaguicidas en la agricultura intensiva almeriense (p. 38). Almería: Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud.
- Fox, M. A. & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93(1), 341–357.
- Frenich, A. G, Vidal, J. L., Frías, M. M., Olea-Serrano, F., Olea, N. (2000). Quantitative determination of endocrine-disrupting polychlorinated biphenyls and

organochlorinated pesticides in human serum using gas chromatography with electron-capture detection and tandem mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 35(8), 967–975.

Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Estrada Gasca, C. A., Erick, R., Gelover, S. (2001). Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. *En* Blesa, M. A.: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea (vol. 2, pp. 51–76). La Plata, Argentina: ByToner.

Gerischer, H. & Heller, A. (1991). The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(13), 5261–5267.

González de Cossio, A. (2008). Nueva ayuda al sector de producción de plátanos de canarias. *Revista Hacienda Canaria*, 24, 129–152.

Gonzalez-Olmos, R., Holzer, F., Kopinke, F.D., Georgi, A. (2011). Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 398(1-2), 44–53.

Gonzalez-Reyes, L., Hernández-Pérez, I., Robles Hernández, F. C., Rosales, H. D., Arce-Estrada, E. M. (2008). Sonochemical synthesis of nanostructured anatase and study of the kinetics among phase transformation and coarsening as a function of heat treatment conditions. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(8), 1585–1594.

Haber, F. & Weiss, J. (1932). Über die Katalyse des Hydroperoxydes. *Naturwissenschaften*, 20(51), 948–950.

Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12), 8269–8285.

Herrmann, J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129.

Herrmann, J.M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B, Environmental*, 99(3-4), 461–468.

Herrmann, J.M. (2001). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea. *En* Blesa, M. A.: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea (vol. 2, pp. 153–170). La Plata, Argentina: ByToner.

- Herrmann, J.M. (1995). Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today*, 24, 157–164.
- Hirakawa, T., Yawata, K. & Nosaka, Y. (2007). Photocatalytic reactivity for O^{2-} and OH radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition. *Applied Catalysis A: General*, 325(1), 105–111.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96.
- Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., Thurnauer, M. C. (2003). Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO_2 using EPR. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 4545–4549.
- Ibrahim, M.A.S., MacAdam, J., Autin, O., Jefferson, B. (2014). Evaluating the impact of LED bulb development on the economic viability of ultraviolet technology for disinfection. *Environmental Technology*, 35(4), 400–406.
- INSHT (2010). Regulación UE sobre productos químicos (II). Reglamento CLP : aspectos básicos (p. 5). Madrid: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, INSHT.
- Janssen, M. J. & Stein, H. (1986). The TiO_2 /electrolyte solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(1), 112–118.
- Janssen Pharmaceutica (2012). La solución para la protección en post-cosecha (p.7). Beerse: Janssen PMP.
- Kader, A. A., Pelayo-Zaldivar, C. (2011). Tecnología post-cosecha de cultivos hortofrutícolas (3 ed., p. 575). California: Universidad de California.
- Ksibi, M. (2006). Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 119(2-3), 161–165.
- Li, X., Chen, C. & Zhao, J. (2001). Mechanism of photodecomposition of H_2O_2 on TiO_2 surfaces under visible light irradiation. *Langmuir*, 17, 4118–4122.
- Liao, H. & Reitberger, T. (2013). Generation of free $OH_{(aq)}$ radicals by black light illumination of Degussa (Evonik) P25 TiO_2 aqueous suspensions. *Catalysts*, 3(2), 418–443.
- Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758.

- Liu, S., Jaffrezic, N. & Guillard, C. (2008). Size effects in liquid-phase photo-oxidation of phenol using nanometer-sized TiO_2 catalysts. *Applied Surface Science*, 255(5), 2704–2709.
- Liu, X. & Millero, F. J. (1999). The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3487–3497.
- Lobo, M. G., González, M., Peña, A., Marrero, A. (1998). Incremento de la vida comercial del plátano canario en función de las condiciones de maduración artificial (p. 2). Tenerife: Instituto Canario de Investigaciones Agrarias (ICIA). Gobierno de Canarias.
- Mack, J. & Bolton, J. R. (1999). Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution : a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 128, 1–13.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Fern, P. (2002). New large solar photocatalytic plant : set-up and preliminary results. *Chemosphere*, 47, 235–240.
- Martra, G. (2000). Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO_2 anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour. *Applied Catalysis A: General*, 200(1-2), 275–285.
- Mechiakh, R., Sedrine, N. Ben, Karyauoi, M., Chtourou, R. (2011). Annealing temperature effect on the properties of mercury-doped TiO_2 films prepared by sol-gel dip-coating technique. *Applied Surface Science*, 257(13), 5529–5534.
- Mehrojoui, M., Müller, S. & Möller, D. (2014). A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 263, 209–219.
- Micó, M. M., Bacardit, J., Malfeito, J., Sans, C. (2013). Enhancement of pesticide photo-Fenton oxidation at high salinities. *Applied Catalysis B : Environmental*, 133, 162–169.
- Miller, N.J. & Miller, J. C. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica* (4th ed., p. 296). Madrid: Prentice Hall.
- Millero, F. J. (1998). Solubility of Fe(III) in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 154, 323–329.
- Millero, F. J., Yao, W. & Aicher, J. (1995). The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. *Marine Chemistry*, 50, 21–39.
- Morterra, C. (1988). An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6. Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations. *Journal of*

- the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 84(5), 1617–1637.
- Muirhead, I.F. & Jones, D. R. (2000). Diseases of banana, abacá and enset. In Jones, D.R., Postharvest disease (Vol. 50, pp. 190–206). UK: CABI Publishing.
- Muñoz Carpena, R., Cabrera, M. C., Socorro, A. R., González, G., Poncela, R., Hernández Moreno, J. M., Beltrán, J. (1998). Contaminación por plaguicidas en acuíferos y suelos en las Islas Canarias. Comparación de métodos de muestreo. *In* Morell Evangelista, I., Plaguicidas. Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. (pp. 75–96). Castellón: Universitat Jaume I.
- Nakamura, R., Imanishi, A., Murakoshi, K., Nakato, Y. (2003). In situ FTIR studies of primary intermediates of photocatalytic reactions on nanocrystalline TiO₂ films in contact with aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 125(24), 7443–7450.
- Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R. W. (1977). Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 99(1), 163–164.
- Neta, P., Huie, R.E., Ross, A. B. (1988). Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (3), 1027–1284.
- Nieves, F. J. (1999). The role of n potential in the colloidal stability of different TiO₂/ electrolyte solution interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 148, 231–243.
- O'Donnell, C., Tiwari, B., Cullen, P.J., Rice, R. G. (2012). *Ozone in food processing* (p. 312). Oxford: Wiley Blackwell.
- Oliver, P. M., Watson, G. W., Toby Kelsey, E., Parker, S. C. (1997). Atomistic simulation of the surface structure of the TiO₂ polymorphs rutile and anatase. *Journal of Materials Chemistry*, 7(3), 563–568.
- Ongley, E. D. (1997). *Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos* (p. 55). Burlington, Canadá: Canada Centre for Inland Waters.
- Ortega-Gómez, E., Esteban García, B., Ballesteros Martín, M. M., Fernández Ibáñez, P., Sánchez Pérez, J. A. (2014). Inactivation of natural enteric bacteria in real municipal wastewater by solar photo-Fenton at neutral pH. *Water Research*, 63, 316–24.

- Osorio Robles, F., Torres Rojo, J.C. & Sánchez Bas, M. (2010). Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes (p. 187). Madrid: Ediciones Díaz de Santos.
- Panda, N., Sahoo, H. & Mohapatra, S. (2011). Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 359–65.
- Pastrana-Martínez, L. M., Pereira, N., Lima, R., Faria, J. L., Gomes, H. T., Silva, A. M. T. (2014). Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 4–11.
- Perera González, S.D., Hernández Hernández, J.M. & Duque Yanes, M. (2012). Evaluación de la eficacia de la combinación embolsado y aceite de canela en el control de la pudrición de corona (*crown rot*) del plátano (p. 26). Tenerife: COPLACA.
- Perera González, S.D., Hernández Hernández, J.M., Marrero Dominguez, A. (2004). Evaluación de la eficacia de seis fungicidas sobre la pudrición de corona del plátano (p. 10). Tenerife: COPLACA.
- Pichat, P., Guillard, C., Amalric, L., Renard, A. C., Plaidy, O. (1995). Assessment of the importance of the role of H_2O_2 and $\text{O}_2^{\cdot-}$ in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38(1-4), 391–399.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E. & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1–84.
- Porta, M., Kogevinas, M., Zumeta, E., Sunyer, J., Ribas-Fitó, N. (2002). Concentraciones de compuestos tóxicos persistentes en la población española : el rompecabezas sin piezas y la protección de la salud pública. *Gaceta Sanitaria*, 16(3), 257–266.
- Primet, M., Pichat, P. & Mathieu, M. V. (1971). Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. Hydroxyl groups. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(9), 1216–1220.
- Pruden, L. & Ollis, D. (1981). Photoassisted heterogeneous catalysis: rate equations for oxidation of 2-methyl-2-butyl-alcohol and isobutane. *Journal of Catalysis*, 67(1), 35–48.

- Pruden, L., Ollis, D. F. (1983). Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, 82(2), 404–417.
- Pulido-Melián, E. (2010). Estudio de la degradación de *m*-cresol y 2,4-diclorofenol mediante fotocatalisis heterogénea. Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂. Tesis doctoral: Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- Ramirez, J. H., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., Moreno-Castilla, C., Costa, C. A., Madeira, L. M. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(3-4), 312–323.
- Rauf, M. A., Meetani, M. A. & Hisaindee, S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*, 276(1-3), 13–27.
- Rincón, A. G. & Pulgarin, C. (2006). Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(3-4), 222–231.
- Rivera, A. P., Tanaka, K. & Hisanaga, T. (1993). Photocatalytic degradation of pollutant over TiO₂ in different crystal structures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 3(1), 37–44.
- Rodríguez, E., Fernández, G., Ledesma, B., Álvarez, P., Beltrán, F. J. (2009). Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: influence of carboxylic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(3-4), 240–249.
- Rodríguez Lupiáñez, G. (1967). Cultivo de la platanera. *Hojas Divulgadoras*, 17-18, 1–24.
- Sánchez, L. D., Taxt-Lamolle, S. F. M., Hole, E. O., Krivokapić, A., Sagstuen, E., Haugen, H. J. (2013). TiO₂ suspension exposed to H₂O₂ in ambient light or darkness: degradation of methylene blue and EPR evidence for radical oxygen species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 662–667.
- Sanz, J., Lombraña, J. I. & Luis, A. (2013). Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. *Afinidad LXX*, 561, 25–33.
- Seck, E. I., Doña-Rodríguez, J. M., Pulido Melián, E., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Portillo-Carrizo, D., Pérez-Peña, J. (2013). Comparative study of nanocrystalline

- titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 400, 31–40.
- Siedlecka, E. M., Wieckowska, A. & Stepnowski, P. (2007). Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 497–502.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: materials, reactors, some commercial and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, 90-123.
- Stephenson, G.A. & Solomon, K. R. (2007). *Pesticides and the Environment* (p. 425). Ontario, Canada: Canadian Network of Toxicology Centres.
- Tanaka, K., Capule, M. F. V. & Hisanaga, T. (1991). Effect of crystallinity of TiO_2 on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*, 187(1-2), 73–76.
- Tanaka, K., Hisanaga, T. & Harada, K. (1989). Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 48(1), 155–159.
- Veritas Bureau (2008). *Manual para la formación en medioambiente* (1st ed., p. 806). Valladolid: LexNova.
- Wiese, G. & Healy, T. (1975). Adsorption of Al(III) at the $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 51(3), 434–442.
- Xiang, Q., Yu, J. & Wong, P. K. (2011). Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357(1), 163–7.
- Xu, L. (1999). Use of ozone to improve the safety of fresh fruits and vegetables. *Food Technology*, 53(10), 58–62.
- Zhang, H. & Banfield, J. F. (2000). Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : insights from TiO_2 . *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 3481–3487.
- Zhang, Z., Wang, C., Zakaria, R., Ying, J. Y. (1998). Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 10871–10878.

Zuo, Y. & Hoigne, J. (1992). Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)–oxalato complexes. *Environmental Science and Technology*, 26, 1014–1022.

CAPÍTULO 2

Objetivos generales



2 Objetivos generales de la tesis doctoral

El objetivo general de esta tesis doctoral es descontaminar de fungicidas las aguas resultantes del lavado de plátanos tras su tratamiento post-cosecha antes de que éstas sean vertidas al alcantarillado, mediante técnicas de oxidación avanzada con el fin, tanto de cumplir la normativa vigente como de mejorar la calidad de estas aguas, pudiendo reutilizarlas para riego.

Se incluyen:

- El análisis de la eficiencia de distintos sistemas fotocatalíticos y catalíticos a la hora de eliminar el contaminante.
- El estudio y la evaluación de la toxicidad del contaminante y de los efluentes tratados.
- El diseño del sistema apropiado de tratamiento según las necesidades de la industria del plátano.

Los estudios realizados se rigen principalmente por el Decreto 33/2015, de 6 de mayo, por el que se aprueba el Plan Hidrológico Insular de Gran Canaria y el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.

Los objetivos generales del trabajo se pueden dividir en cuatro objetivos específicos, que se describen a continuación.

Primero, conocer el comportamiento de la molécula imazalil y su mecanismo de degradación en función de las TAOs empleadas: fotocátalisis heterogénea con TiO_2 o Fenton/foto-Fenton. Esto se aborda en los *Capítulos 4 y 6*.

Segundo, averiguar el efecto de la matriz acuosa sobre los procesos avanzados de oxidación mencionados. Para ello se estudió la composición de distintas aguas residuales contaminadas con imazalil y se evaluó la adecuación de las diferentes TAOs para el tratamiento de estas aguas. Los resultados se discuten en los *Capítulo 5 y 6*.

Como ya se ha comentado, en los últimos años existe una tendencia hacia el soportado de catalizadores con objeto de evitar tener que aplicar procesos de filtración para retirar las partículas de TiO_2 de las aguas tratadas. Asimismo, se han estudiado procesos de Fenton heterogéneo, que eviten la formación de lodos de hierro.

Por todo ello, el tercer objetivo de esta tesis doctoral fue sintetizar y evaluar una serie de catalizadores magnéticos que podrían permitir la fácil recuperación de los catalizadores. Esto se desarrolla en el *Capítulo 7*.

Cuarto, realizar un diseño para la aplicación a escala industrial de todas las alternativas estudiadas a lo largo de la tesis doctoral, y desarrollar un estudio económico de todas ellas con objeto de discernir qué TAO resultaría más favorable para su escalado. Este estudio se incluye en el *Capítulo 8*.

CAPÍTULO 3

Metodología



3 Metodología

Un aspecto básico para el correcto desarrollo de cualquier estudio de investigación consiste en planificar adecuadamente la experimentación y contar con los métodos analíticos adecuados. Se han escogido una serie de técnicas, descritas a continuación, que se encuentran acorde con estas premisas.

3.1 Reactivos

Los principales reactivos empleados a lo largo de este trabajo se enumeran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Reactivos.

Reactivo	Marca, pureza
Imazalil Fruitgard-IS-7.5	Fomesa, 7.5%
TiO ₂ Evonik P25	Evonik, 99.5%
TiO ₂ Hombikat	Sigma-Aldrich, 99.5%
Isopropanol	Panreac, 99.9%
Butóxido de titanio	Sigma-Aldrich, 97%,
Etanol	Panreac, 96%
Ácido sulfúrico	Panreac, 96%
Peróxido de hidrógeno	Scharlau, 30%
Hierro (II) heptahidratado	Panreac, 98%
Cloruro de sodio	Panreac, 99%
Sulfato de aluminio 18 hidrato	Panreac, 96%
Hidróxido de calcio	Panreac, > 85%
Bicarbonato de sodio	Panreac, 99%

3.2 Técnicas de síntesis

A lo largo de esta tesis doctoral se han sintetizado varios catalizadores a base de TiO₂ para su evaluación. Los procedimientos de síntesis empleados son descritos dentro de los propios capítulos.

En esta sección se detallan los materiales y equipos empleados en dichos procesos.

3.2.1 Reactor hidrotermal

Se ha empleado un reactor de la marca Parr®, modelo 4748, de 125 mL de capacidad, que permite operar hasta 250 °C y 131 bar.



Figura 3.1. Reactor hidrotermal.

Consta de un vaso de teflón que se introduce en un cilindro de acero provisto de una rosca para el cierre hermético con tapa de acero.

3.2.2 Reactor para síntesis tipo sol-gel

Se empleó en este tipo de síntesis el montaje experimental mostrado en la Figura 3.2.



Figura 3.2. Montaje experimental para síntesis tipo sol-gel.

3.2.3 Ultrasonicación

Se empleó un equipo de sonicación marca Hielscher®, modelo UPS 400S, de 24 kHz, como se observa en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Equipo de sonicación para síntesis.

3.2.4 Reactor para fotodeposición

Se utilizó un reactor de 400 mL de capacidad, con iluminación interna, de la casa Photochemical Reactors Ltd., modelo 3308, de borosilicato.



Figura 3.4. Reactor empleado para la fotodeposición de Pt sobre TiO_2 .

Como fuente de iluminación se empleó una lámpara de mercurio de media presión de 400 W y con emisión predominante a 365 nm. La lámpara se coloca en el interior de una camisa de cuarzo que se mantiene refrigerada.

3.2.5 Estufa de vacío

Se empleó una estufa de la marca France Etuves®, como se muestra en la Figura 3.5.



Figura 3.5. Estufa de vacío.

3.2.6 Horno

Para la calcinación, se empleó un horno tipo mufla con posibilidad de calcinación en atmósfera inerte, de la marca Nobertherm®.



Figura 3.6. Horno para calcinación.

3.3 Técnicas analíticas e instrumentales

3.3.1 Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ)

En términos generales, se puede definir el límite de detección (LOD) de un analito como la concentración que proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente de la señal de una muestra en *blanco* o *señal de fondo*. En la práctica se acepta que el límite de detección puede ser calculado como la concentración de analito que devuelve una señal 3 veces superior a la desviación estándar del blanco, σ_B , como se muestra en la *ecuación 3.1* (Miller & Miller, 2002).

$$x_{LOD} = x_B + 3 \cdot \sigma_B \quad (3.1)$$

donde:

- x_{LOD} es la señal correspondiente al límite de detección calculado.
- x_B es la señal del blanco.

Por otra parte, se define como límite de cuantificación (LOQ) el límite más bajo para mediciones cuantitativamente precisas, en oposición a la detección cualitativa. Matemáticamente, se puede calcular este límite como la concentración de analito que devuelve una señal 10 veces superior a la desviación estándar del blanco, como se indica en la *ecuación 3.2*.

$$x_{LOQ} = x_B + 10 \cdot \sigma_B \quad (3.2)$$

El valor de la señal del blanco, x_B , se suele tomar como el valor de la ordenada en el origen de la recta de calibración. Dicha recta surge del ajuste por mínimos cuadrados de la representación de la señal producida (eje y) por la determinación de distintas concentraciones de analito (eje x).

La desviación estándar de la ordenada en el origen se calcula a partir de la *ecuación 3.3*.

$$\sigma_B = \sigma_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (3.3)$$

donde:

- $\sigma_{y/x}$ es el estadístico de la regresión, que estima los errores aleatorios en la dirección y
- x_i son los valores de x (concentración de analito) de la recta de calibrado

- n es el número de observaciones de la recta
- $\bar{x}$ es la media de los valores de x incluidos en la regresión.

El valor del estadístico, $\sigma_{y/x}$ se calcula a partir de la ecuación 3.4.

$$\sigma_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (3.4)$$

donde:

- y_i son los valores de y (señal) de la recta de calibrado
- $\hat{y}_i$ son los valores de y calculados a partir de la regresión para distintos valores de x .

3.3.2 Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).

El seguimiento individual del compuesto a degradar se ha realizado mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector UV-Vis (Varian 9050).

Para el seguimiento del imazalil se utilizó una fase móvil de acetonitrilo y una solución 10 mM de KH_2PO_4 (a pH 3, regulado con ácido fosfórico), en la proporción 35:65 y con 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sodio 1-octanesulfonato a una velocidad de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, una columna C18 (25 cm x 4.6 mm DI, partículas de 5 μm) y un detector UV (a $\lambda = 225 \text{ nm}$).



Figura 3.7. HPLC.

Las concentraciones de cuantificación y detección fueron 0.05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 0.15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. El valor de R^2 ajustado fue 0.9989.

3.3.3 Técnicas para la medida del carbono orgánico total (COT) y carbono inorgánico (IC)

El carbono orgánico total (COT) es una de las variables más utilizadas como medida de la mineralización o degradación de la materia orgánica de las disoluciones tratadas mediante técnicas avanzadas de oxidación. El valor del COT se obtiene por diferencia entre el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI) contenido en una muestra líquida cualquiera ($COT = CT - CI$).

Para realizar el seguimiento de la concentración de carbono orgánico total en las muestras durante el tratamiento fotocatalítico éstas se analizaron con un analizador de carbono orgánico total, Shimadzu TOC V-CSN (Figura 3.8).

Los límites de cuantificación de este equipo, calculados de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 3.3.1 son 2.87 y $3.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para medidas de COT e IC, respectivamente. El valor de ajuste de R^2 para las rectas fue 0.9980 y 0.9987 en cada caso.

Cabe destacar que se realizaron rectas de calibración periódicamente durante el desarrollo de la tesis doctoral, mostrándose aquí los resultados más recientes.



Figura 3.8. Equipo de determinación de COT.

Medida del carbono total (CT)

La medida del carbono total de una muestra se basa en una combustión catalítica completa de la misma. El equipo toma un volumen (entre 30 a 100 microlitros) de la muestra a analizar, y la impulsa mediante bombeo al tubo de combustión, el cual está relleno de un catalizador de Pt

soportado en alúmina (P/N638-60116), que conjuntamente con la muestra inyectada, se calienta a una temperatura de 680 °C aproximadamente, de forma que el carbono total es convertido a CO₂. Utilizando aire sintético como gas de flujo (alimentado al sistema a 150 mL·min⁻¹) se arrastran los productos de la combustión a un deshumidificador donde se elimina el agua, y así el CO₂ pueda ser detectado por un analizador infrarrojo de gases (NDIR). La lectura del analizador infrarrojo (señal analógica) genera un pico y un área que se calcula mediante un procesador de datos. El área del pico es proporcional a la concentración de carbono total de la muestra, comparando con las curvas de calibración previamente programadas.

Medida del carbono inorgánico (CI)

La medida del carbono inorgánico se basa en la conversión de los carbonatos e hidrogenocarbonatos presentes en CO₂ por la acción de un ácido. Para ello el equipo inyecta un volumen determinado de la muestra y le añade ácido ortofosfórico al 25%. La mezcla resultante es arrastrada por aire sintético a un deshumidificador, eliminando el agua y logrando que el CO₂ se detecte por el analizador infrarrojo del equipo. La lectura del analizador se realiza de la misma manera que en la medida del CT, obteniendo la concentración de carbono inorgánico de la muestra.

Medida del carbono orgánico total (COT)

Como se ha indicado anteriormente, la medida del carbono orgánico total de la muestra se obtiene de la diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico. Este valor es utilizado para monitorear la degradación de los residuos con los tratamientos aplicados, expresado como porcentaje de degradación o de reducción del COT.

3.3.4 Estudios de toxicidad.

Se realizaron estudios de toxicidad con dos organismos diferentes con objeto de disponer de una mayor fiabilidad en cuanto a este parámetro, ya que la toxicidad puede ser variable dependiendo de la sensibilidad del organismo de ensayo hacia determinadas sustancias.

Así, tanto la legislación Europea como nacional en materia de protección de las masas hidráulicas, establecen que cuando sea posible se obtendrán datos, tanto puntuales como correspondientes a un periodo prolongado en el tiempo, respecto de los siguientes taxones:

algas o macrófitas, *Daphnia* u organismos representativos de las aguas saladas y peces, así como de otros taxones acuáticos de cuyos datos se disponga.

Las normas de referencia son la Directiva 2000/60/CE por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, el Real Decreto 60/2011 sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas y el Real Decreto 670/2013 por el que se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico aprobado por el Real Decreto 849/1986.

De acuerdo a nuestras posibilidades, en esta tesis doctoral se han realizado estudios de toxicidad empleando los organismos *Vibrio fischeri* y *Lemna minor*. El procedimiento utilizado se describe en los siguientes apartados.

3.3.4.1 *Vibrio fischeri*

Los ensayos de toxicidad se realizaron con la bacteria luminiscente *Vibrio fischeri* atendiendo al método descrito en la norma UNE-EN-ISO-11348-3:2007 empleando el sistema Multitox®, mostrado en la Figura 3.9. Este ensayo se fundamenta en la medida del efecto inhibitorio que produce la muestra sobre la emisión de luz de la bacteria *Vibrio fischeri*, medida con un luminómetro.

Para ello, si el pH de la muestra no se encuentra de manera natural entre 6.5 y 8, debe ajustarse su valor a 7 ± 0.2 con NaOH o HCl, procurando que el volumen final de la muestra no se haya incrementado en más de un 5%. Las muestras no deben presentar turbidez.

Asimismo, debe ajustarse la salinidad de la muestra añadiendo NaCl tal que la concentración final de NaCl sea del 2% p/v. Por otra parte, se prepara una solución de $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de bacterias *Vibrio fischeri* en una solución al 2% p/v de NaCl y se estabiliza a 15 °C durante 30 minutos. Las muestras a medir también deben ser atemperadas durante al menos 15 minutos a 15 °C antes de comenzar el ensayo, que debe realizarse en un termostato a esta temperatura.

Posteriormente, se añade un volumen idéntico de muestra y solución de bacterias, y se mide la luminiscencia tras 15 minutos de contacto. Se miden al menos dos réplicas por cada muestra, debiendo ser la desviación media entre los valores obtenidos para cada réplica inferior al 3%.



Figura 3.9. Sistema de luminiscencia Multitox®.

Los resultados de las medidas obtenidas para las muestras son comparados con una medida *control* en la que no se ha añadido contaminante a la solución bacteriana.

Así, el porcentaje de inhibición del crecimiento de *Vibrio fischeri*, o toxicidad de la muestra, se calcula a partir de la ecuación 3.6,

$$KF = \frac{IC_{15}}{IC_0} \quad (3.5)$$

$$I(\%) = 100 - \frac{100 \cdot T}{KF \cdot C} \quad (3.6)$$

donde:

- KF es un factor de corrección
- IC_{15} es la luminiscencia del *control* tras 15 minutos (RLU)
- IC_0 es la luminiscencia del *control* inicialmente (RLU)
- T es la luminiscencia de la muestra tras 15 minutos de contacto con la solución de bacterias (RLU)
- C es la luminiscencia inicial de la muestra (RLU)

Se considera que la muestra no es tóxica para la bacteria *Vibrio fischeri* siempre que el porcentaje de inhibición del crecimiento, *I*, sea inferior al 10%.

3.3.4.2 Lemna minor

Los estudios de toxicidad efectuados se llevaron a cabo conforme a lo dispuesto en *Standard Methods 2005* con especies de lenteja de agua (*Lemna minor*).

Este método se basa, esencialmente, en establecer una correlación entre el crecimiento de los ejemplares de *Lemna minor* en un medio que contiene el contaminante en comparación con su crecimiento en un control que sólo contiene agua destilada y nutrientes.

Para ello se utilizan placas Petri en las que se colocan 12 ± 3 frondes de lentejas de agua (*Lemna minor*) con 15 ml de la disolución a analizar (a un pH regulado entre 7.5 - 8) y colocadas a 25 cm bajo radiación visible utilizando un fluorescente de 18 W (400-700 nm) durante 96 ± 2 h en una cámara a temperatura ambiente en torno a 25 ± 2 °C. Se realizan cuatro replicados de cada muestra, así como del control sin el contaminante.

A cada muestra se le añaden 0.15 mL de una solución concentrada de nutrientes (soluciones nutritivas A, B y C).

Cabe destacar que sólo se emplearán colonias de *Lemna minor* que contengan dos o tres frondes por colonia. Éstas serán precultivadas entre 7 y 10 días en medio STEINBERG, y serán aclimatadas en medio APHA modificado entre 16 y 24 horas antes de cada ensayo debido a la posible presencia de metales en las muestras cuya toxicidad se precisa determinar.

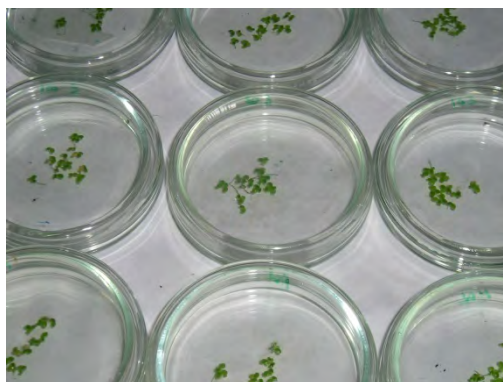


Figura 3.10. Ensayos de toxicidad con *Lemna minor*.

La toxicidad se expresa como porcentaje de inhibición del crecimiento, I , y se calcula a partir de la ecuación 3.7,

$$I(\%) = \frac{100 \cdot (C - T)}{C} \quad (3.7)$$

donde C y T son los valores medios de crecimiento de los frondes para el control y la muestra, respectivamente.

3.3.5 Determinación de aniones inorgánicos mediante cromatografía iónica, IC.

Este método analítico es aplicado en el análisis de muestras en los procesos de degradación de contaminantes para determinar el grado de mineralización de los compuestos tratados. Al mineralizar los compuestos orgánicos estos se transforman en CO_2 , H_2O , ácidos orgánicos o iones, como Cl^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , que provienen de los heteroátomos contenidos en las moléculas orgánicas. Mediante la monitorización de estas especies iónicas se puede evaluar el grado de mineralización de los compuestos originales.

La cromatografía iónica es un método de separación y determinación de iones, que se basa en el uso de columnas cromatográficas que contienen resinas de intercambio iónico. El cromatógrafo iónico utilizado ha sido un DIONEX equipado con una bomba GP50 y un detector ED50.

La determinación de aniones (orgánicos e inorgánicos) se realizó con columna de aniones IonPAC AS11-HC de 4 mm de diámetro y 250 mm de largo, precolumna IonPac AG14 de 4 mm y supresora iónica de conductividad de membrana ASRS-Ultra II de 4 mm. La fase móvil fue una disolución 30 mM de NaOH a $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para la medición de iones inorgánicos, y de una disolución 9 mM de NaOH a $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para la determinación de iones orgánicos. La corriente de supresión aplicada fue la recomendada según la fase móvil empleada.



Figura 3.11. Cromatógrafo iónico.

Los cationes fueron determinados con una columna IonPAC CS12A de 4 mm de diámetro de 250 mm de largo, precolumna IonPac CG12A de 4 mm y supresora CERS 500 de 4 mm. La fase móvil fue una solución 20 mM de ácido metasulfónico a un flujo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

En la Tabla 3.2 se presentan los datos referentes a los límites de detección y cuantificación obtenidos mediante el tratamiento de datos de calibración para cada una de las sustancias analizadas.

Tabla 3.2. Coeficiente de regresión, LOD y LOQ para los distintos iones analizados mediante IC.

Anión	Coef. de regresión, R^2	LOD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cloruro	0.999	0.68	2.07
Nitrito	0.995	0.54	1.71
Nitrato	0.999	0.26	0.78
Sulfato	0.999	1.22	3.70
Fosfato	0.996	1.34	4.05
Ácidos			
Fórmico	0.996	0.54	0.92
Acético	0.994	0.98	1.76
Malónico	0.999	1.11	2.02
Maleico	0.999	0.76	1.45
Succínico	0.997	0.88	2.33
Oxálico	0.997	0.90	2.15
Catión			
Sodio	0.998	0.36	1.10
Potasio	0.999	0.29	0.88
Amonio	0.993	0.63	1.60
Calcio	0.999	0.39	1.75
Magnesio	0.999	0.28	0.83

3.3.6 Medida de la DBO_5 .

La DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) es una expresión de la cantidad de oxígeno requerida para la descomposición de la materia orgánica presente por procesos bioquímicos.

La determinación de DBO_5 fue realizada mediante el empleo del equipamiento *BOD-Sensor de Aqualytic*, mostrado en la Figura 3.12.



Figura 3.12. Botella con sensor de presión y disoluciones (izquierda) y cámara termostatzada con agitador y muestras (derecha).

La medida de la DBO consiste en determinar la reducción de la concentración del oxígeno disuelto de la muestra, como consecuencia de la degradación microbiana de la materia orgánica presente en dicha muestra. Esta materia orgánica es considerada como biodegradable.

El fundamento de la medida es el siguiente. Un volumen conocido de muestra se vierte en el interior de la botella, que se cierra herméticamente. A medida que pasa el tiempo las bacterias consumen el oxígeno de la muestra, que es reemplazado por el de la cámara de aire que queda por encima del líquido.

El CO_2 producido por la actividad bacteriana es eliminado por adición en la junta de goma de una disolución de KOH. Como resultado se produce una caída de la presión de aire en el interior de la botella que es medida por el sensor y convertida en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DBO.

Debe realizarse un pretratamiento de la muestra de acuerdo con lo descrito a continuación:

- Ajustar el pH entre 6.5 y 7.5
- Diluir si se cree que la medida será superior a $900\text{-}950\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
- Añadir una pequeña cantidad de bisulfito de sodio (0.025 N) en las muestras que se sospeche hayan sido cloradas
- Añadir agua residual de siembra para las muestras libres de microorganismos
- Si fuera necesario, añadir un inhibidor de la nitrificación (allylthiourea) para evitar errores en la medida

- Si la muestra original contiene hidróxidos metálicos, éstos deben ser eliminados por precipitación antes de efectuar la medida.

El volumen de muestra a introducir en las botellas de ensayo se escogerá en función del valor de DBO previsto, de acuerdo con el manual del equipo de medida. Se requieren volúmenes más elevados para las muestras con menor DBO.

Las botellas deben introducirse en una cámara termostatzada a 20 °C durante 5 días, manteniéndose en agitación constante.

3.3.7 Demanda química de oxígeno, DQO.

La DQO es la cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación completa de las sustancias orgánicas presentes en el agua.

La determinación de la DQO permite evaluar cuantitativamente las sustancias oxidables por oxidantes fuertes como el dicromato de potasio en disoluciones fuertemente ácidas de sulfúrico concentrado.

La determinación de la DQO se ha realizado de acuerdo con lo descrito en la norma UNE-EN-ISO-77004:2002. Consiste en la ebullición, o *digestión*, a $148\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ de una alícuota de la muestra con una cantidad conocida de dicromato de potasio y de un catalizador de plata, en medio fuertemente acidificado con ácido sulfúrico, durante 120 minutos.

Durante este tiempo parte del dicromato es reducido por las sustancias oxidables presentes. El digestor empleado en el proceso, Velp Scientifica Eco6 Thermoreactor, se muestra en la Figura 3.13.

Posteriormente, se valora el dicromato en exceso con una solución de sulfato de hierro (II) y amonio 0.125 N, empleando ferroína como indicador.

Se efectúan en paralelo dos ensayos en blanco (empleando agua desionizada, grado milli-Q como muestra) con cada serie de determinaciones. Además se realizará un ensayo de comprobación mediante la determinación de la medida para una sustancia de DQO conocida.



Figura 3.13. Digestor con bloque calefactor.

En cuanto a las posibles interferencias en la medida, si la muestra contiene más de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloruros debe aplicarse un procedimiento modificado, que consiste en la adición de sulfato de mercurio (II) para formar el complejo soluble cloromercuriato (II).



Figura 3.14. Aspecto de la disolución antes (izquierda) y después (derecha) de la valoración.

El cálculo del valor de la DQO a partir de la cantidad de dicromato reducida se realiza mediante la ecuación 3.8,

$$DQO \left(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \right) = \frac{(b - a) \cdot 8000 \cdot N \cdot F_C}{V} \quad (3.8)$$

donde,

- a es el volumen de la disolución de Fe(II) gastado en la valoración de la muestra, en mL.
- b es el volumen de la disolución de Fe(II) gastado en la valoración del blanco, en mL.
- N es la normalidad de la disolución de Fe(II), es decir, 0.125 N.
- V es el volumen de la muestra, en mL.
- n es el volumen de disolución de dicromato gastado en la valoración de la disolución de sulfato ferroso amónico, empleada en la valoración de las muestras. Debe valorarse la disolución de sulfato ferroso amónico cada vez que se realiza un análisis de DQO.
- F_c es el factor de corrección, $F_c = V/n$.

3.3.8 Sólidos totales en suspensión.

El término sólidos totales es el que se aplica al residuo que queda en un recipiente después de evaporar una muestra y secarla a una temperatura determinada. Los sólidos totales incluyen los sólidos totales en suspensión, que es la fracción retenida por un filtro y los sólidos totales disueltos, la porción que pasa el filtro.

La determinación de sólidos en suspensión se realizó conforme a la norma EN-UNE-ISO-872:1996. El límite inferior de determinación del contenido es de $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

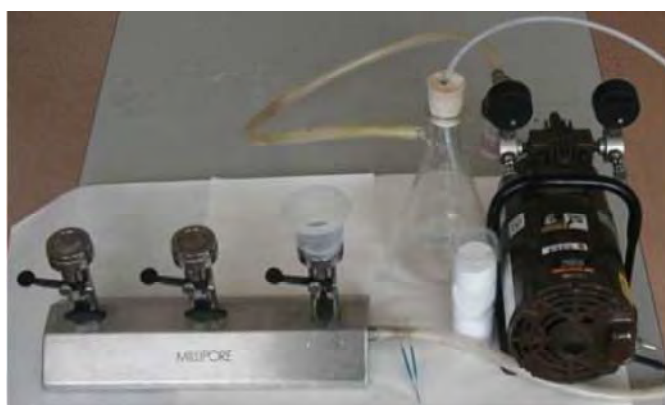


Figura 3.15. Equipo de filtrado para medir sólidos en suspensión.

Para la determinación debe filtrarse la muestra a través de un filtro de fibra de vidrio de $0.45 \mu\text{m}$ utilizando un equipo a vacío. Posteriormente se seca el filtro a $105 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y se determina la masa de residuo retenido en el filtro mediante pesada. La pesada debe efectuarse en una balanza de precisión de 0.1 mg como mínimo.

El volumen de muestra a filtrar debe elegirse tal que el residuo seco del filtro se encuentre entre 5 y 50 mg, evitando emplear volúmenes de muestra superiores a 1 litro.

Se calculan los sólidos en suspensión según la siguiente expresión:

$$SS_{103-105^{\circ}C} (mg \cdot L^{-1}) = \frac{P_2 - P_1}{V} \times 1000 \quad (3.9)$$

donde

- SS es el contenido de sólidos en suspensión, en $mg \cdot L^{-1}$
- P_2 es la masa del filtro después de la filtración, en mg
- P_1 es la masa del filtro antes de la filtración, en mg
- V es el volumen de muestra, en mL.

3.3.9 Bacterias heterótrofas en agua.

Las bacterias heterótrofas fueron determinadas de acuerdo con el método de filtro de membrana (Panreac, 2001), de acuerdo con la Orden de 8 de mayo de 1987 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis microbiológico.

El medio de cultivo empleado fue el agar R2A de la marca Fluka, que permite la determinación de: *Candida albicans*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *S. serotype enteritidis* y *S. serotype typhi*.

Para realizar las medidas debe esterilizarse todo el material necesario a 121 °C durante 15 minutos. Asimismo, se debe trabajar bajo campana de flujo laminar debidamente esterilizada.

Se realizaron varias diluciones de la muestra empleando para ello agua desionizada grado milli-Q previamente esterilizada. Se hizo pasar 100 mL de las distintas diluciones a través de un filtro de celulosa de 0.45 μm y se colocó el filtro sobre el medio de cultivo preparado y dispuesto en placas Petri. Se prepararon tres réplicas de cada muestra y se incubaron a 28 °C durante 7 días.

Tras la incubación se contaron las unidades formadoras de colonias en cada placa y se tomaron como válidas las medidas de aquellas muestras o diluciones cuyo resultado se encontró entre 30 y 300 UFC por placa.



Figura 3.16. Cultivo de bacterias heterótrofas con el medio R2A.

La medida fue expresada como UFC/100 mL de muestra, teniendo en cuenta las diluciones efectuadas sobre cada muestra.

3.3.10 Determinación de hierro disuelto.

El hierro total se determinó mediante el método de la *o*-fenantrolina (Saywell & Cunningham, 1937) de acuerdo con la norma UNE-EN-ISO 6332:1998. Los iones de Fe(II) forman un complejo anaranjado con la *o*-fenantrolina, que permite la determinación espectrofotométrica del hierro a 510 nm.

El espectrofotómetro empleado para las medidas fue un Helios UV-Vis de Thermo Scientific.



Figura 3.17. Determinación del hierro disuelto empleando el método de la *o*-fenantrolina.

El pH de la muestra se estableció en 3 para evitar la precipitación de hidróxidos de hierro. Además, previo a la complejación, las soluciones de hierro deben ser tratadas con un reductor

para asegurar que todo el hierro se encuentre como ión de Fe(II). Para ello se empleó un exceso de hidroxilamina clorhidrato, que reduce el Fe(III) presente en la muestra a Fe(II).

Las concentraciones de detección y cuantificación fueron de $0.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y $1.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

3.3.11 Determinación de peróxido de hidrógeno.

La concentración en disolución de peróxido de hidrógeno fue determinada mediante espectrofotometría. El método consiste en la formación de un complejo amarillo de titanio(IV)-peróxido que se determina a 400 nm (Sellers, 1980). El equipo empleado para la determinación fue un Helios UV-Vis de Thermo Scientific.



Figura 3.18. Espectrofotómetro.

El procedimiento consiste en añadir a las muestras $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de ácido sulfúrico y $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de oxalato de titanio.

El rango de concentraciones para las cuales el método resulta válido se encuentra entre 0.1 y $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrógeno. Los límites de detección y cuantificación resultaron $0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y $3.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

3.3.12 Determinación de aluminio disuelto.

Se empleó un espectrómetro de absorción atómica con cámara de grafito (GFAAS) para la determinación de aluminio disuelto. El espectrómetro fue el modelo Zeeman AA 240z, con

atomizador de cámara de grafito Varian GTA120 y empleando corrección de fondo por efecto Zeeman.

La lámpara empleada fue una lámpara catódica hueca de Varian con una longitud de onda de 396.2 nm. La atomización se mantuvo durante 2.8 segundos a 2500 °C. El flujo del gas inerte (argón) fue de 0.3 L·min⁻¹. Este flujo fue interrumpido durante la atomización.



Figura 3.19. Espectrómetro de absorción atómica con cámara de grafito.

Los límites de detección y cuantificación para el aluminio fueron 0.35 µg·L⁻¹ y 1.06 µg·L⁻¹, respectivamente.

3.3.13 Determinación de intermedios de degradación por LC-MS.

El análisis de intermedios se realizó con un sistema de cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS) de Varian consistente en una bomba binaria 212-LC, un automuestreador Prostar 410 HPLC y un detector de triple cuadrupolo 320-MS con ionización por electrospray (ESI).

La identificación de los posibles compuestos se realizó mediante barrido *full-scan* en modo positivo y negativo. Los análisis fueron posteriormente realizados en modo positivo empleando un voltaje de ionización de 1.5 kV.

Se empleó nitrógeno como gas nebulizante (60 °C, 65 psi) y gas secante (300 °C, 30 psi). En la disociación inducida por colisión (CID) se empleó argón, a una presión de 2 psi, como gas de colisión.



Figura 3.20. Detector de triple cuadrupolo con ESI.

Se utilizó una fase móvil compuesta por una solución acuosa de 0.2% de ácido fórmico y 5 mM de formiato de amonio a pH 2.6 (eluyente A) y metanol (eluyente B). Se empleó un gradiente desde 95% a 70% de A para las determinaciones, y se estableció un tiempo de re-equilibrado de la columna de 5 minutos. El flujo se estableció en $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. La columna empleada en las determinaciones fue una C18 (5 cm x 2.0 mm ID, partículas de $2.4 \mu\text{m}$).

Para evitar interferencias en la medición de las muestras debido a la carga iónica de la matriz acuosa se realizó un pretratamiento SPE (*solid-phase extraction*) de las muestras, empleando un cartucho OASIS® HBL, llevándose a cabo el procedimiento de extracción con la muestra a pH 7 y empleando metanol como eluyente.

3.3.14 Estudio de FTIR

Para los estudios de espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared) se empleó un espectrómetro Nicolet iS10 de Thermo Scientific.

Las medidas de caracterización superficial de catalizadores fueron realizadas mediante la colocación de pequeñas cantidades de catalizador entre dos ventanas de CaF_2 y las determinaciones se realizaron entre 4000 y 1000 cm^{-1} .



Figura 3.21. Espectrómetro FTIR.

Los centros ácidos de Brönsted y Lewis fueron determinados mediante un procedimiento experimental similar al descrito en Araña *et al.*, 2004. El sistema consistió en burbujear ($150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) una solución de amoníaco al 25% p/v y hacer pasar el vapor resultante a través de un reactor cilíndrico de 15 cm de longitud y 4 mm de diámetro en cuyo interior se introdujeron 10 mg de catalizador. Así, el amoníaco queda adsorbido sobre la superficie del catalizador, y tras la etapa de adsorción, fijada en dos horas, se procedió a realizar medidas de FTIR del sólido mediante su colocación entre ventanas de CaF_2 .

3.3.15 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (DRS). Band-gap.

Los espectros de reflectancia difusa fueron registrados utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary 100 equipado con una esfera integradora y usando BaSO_4 como referencia.

Las medidas de reflectancia difusa se expresaron mediante la función de Kubelka-Munk (Kubelka & Munk, 1931), $F(R_\infty)$, y, a partir de ello se calculó el valor de *band-gap* mediante el método descrito por Tandon y Gupta (Tandon & Gupta, 1970), por representación de la función $(F(R_\infty) \cdot E)^{1/2}$ vs. E , siendo E la energía de la radiación. El valor estimado de band-gap se obtiene de la extrapolación del rango lineal de dicha función a ordenada igual a cero.

3.3.16 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica fue empleada para observar la morfología de los materiales sintetizados. Se empleó un microscopio FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M equipado con EDS.

3.3.17 Análisis termogravimétrico

Se realizaron análisis termogravimétricos para aquellos catalizadores sintetizados a base de óxido de grafeno (GO). La determinación del porcentaje de carbón contenido en los sólidos se realizó empleando un analizador STA 490 PC/4/H Luxx de Netzsch. Para ello, una muestra de sólido de masa conocida fue calentada bajo flujo de nitrógeno desde 50 °C hasta 900 °C a una velocidad de 20 °C·min⁻¹.



Figura 3.22. Analizador TG.

El contenido en GO (% p/p) para los distintos catalizadores fue determinado mediante el cálculo de la pérdida de peso en comparación con la pérdida de peso del catalizador *blanco*, sin adición de carbón.

3.3.18 Medidas de superficie específica, BET.

La determinación del área específica superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer, Emmett & Teller, 1938) de los catalizadores se realizó en un equipo Quantachrome NOVA 4200e.

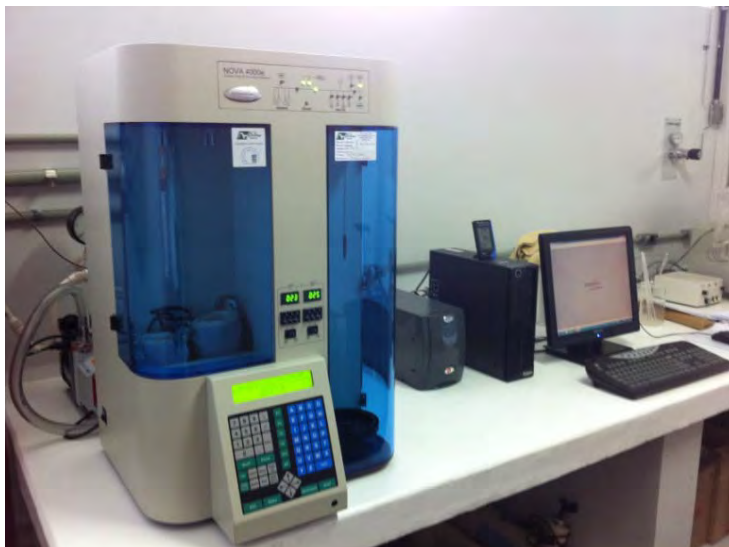


Figura 3.23. Equipo empleado para la determinación del área superficial BET.

Los datos se obtienen de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del N_2 líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las muestras, pesadas con exactitud, se desgasificaron previamente a las medidas a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante seis horas, bajo vacío en corriente de N_2 seco.

3.3.19 Difracción de rayos X (DRX).

La caracterización estructural de los catalizadores sintetizados en esta tesis doctoral se determinó por la técnica de difracción de rayos X de polvo. Así, se han identificado las fases cristalinas y el grado de cristalinidad.

Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro Bruker D8 Advance, empleando la radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$) con filtro de Ni.

En todos los casos los difractogramas se registraron haciendo un barrido de forma continua entre los ángulos 2θ 10° y 80° , con toma de datos cada 0.05° y con un tiempo de permanencia en cada ángulo de un segundo.

La identificación de las distintas fases cristalinas presentes en cada muestra se llevó a cabo mediante bases de datos de ICDD (International Centre for Diffraction Data) y el software Match! 2[®].

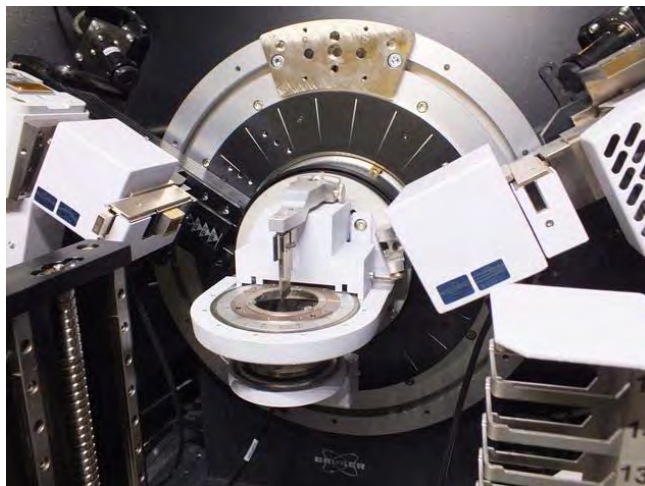


Figura 3.24. Difractómetro Bruker D8 Advance.

Los picos del difractograma se ajustaron a una función Voigt y se aplicó la ecuación de Scherrer (ecuación 3.10) para el cálculo del tamaño de cristal de las distintas fases encontradas:

$$D = \frac{\lambda \cdot 180}{\pi \cdot \cos \theta \cdot L} \quad (3.10)$$

donde:

- D es el tamaño del cristal en nm
- L es el ancho de pico a media altura
- λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X, 0.15406 nm
- θ es el ángulo de difracción.

3.3.20 Determinación del pH de cero carga de los catalizadores

Se define el *punto de carga cero* (PZC) como el pH al cual un sólido no tiene carga superficial neta.

Se determinó el PZC de los catalizadores de TiO_2 mediante el procedimiento descrito en Rivera *et al.*, 2001. Brevemente, se tomaron volúmenes de 50 mL de una solución 0.01 M de NaCl y se ajustó el pH de las mismas a distintos valores, fijados entre 2 y 12, mediante adición de pequeños volúmenes de HCl 0.1 M o NaOH 0.1 M, en su caso.

Posteriormente, se añadió 0.15 g de TiO_2 a cada muestra y se midió el pH tras 24 horas de agitación a temperatura ambiente.

El valor de pH de PZC se obtuvo a partir de la representación de pH inicial y medido tras 24 horas; el pH de PZC está dado por la intersección entre la bisectriz y la curva representada.

3.4 Técnicas experimentales

Para la realización de esta tesis doctoral fue necesario el diseño de diferentes experimentos. En los siguientes apartados se describen las condiciones de todos los ensayos realizados.

3.4.1 Estudios de adsorción

Se realizaron estudios para determinar la capacidad de adsorción de imazalil sobre distintos catalizadores. Para ello, se añadió una cantidad fija (200 mg) de catalizador a un reactor en oscuridad conteniendo 200 mL de una solución de una concentración determinada de imazalil. Se mantuvo la suspensión en agitación y a 25 ± 1 °C, empleando para ello el termostato Heto 21 DT-1.

Se tomaron muestras de 1 mL a tiempos regulares para determinar la concentración de imazalil remanente en disolución, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Los resultados se expresan como *mg* de imazalil adsorbido/*g* de catalizador, q_e .

Las muestras fueron filtradas mediante filtros de jeringa de 0.45 μ m y posteriormente fueron medidas por HPLC.

3.4.2 Estudios de actividad

Se pretende en esta tesis doctoral estudiar distintos tratamientos avanzados de oxidación para la eliminación del fungicida imazalil de las aguas residuales generadas por las cooperativas agrícolas. Para ello se han estudiado distintas técnicas, que son: fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , Fenton y foto-Fenton.

En todos los casos, se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción para determinación del imazalil u otros compuestos remanentes en disolución por HPLC, COT, toxicidad, etc., acorde a los datos requeridos para la correcta interpretación y discusión de la eficiencia de los catalizadores o procesos.

Cabe destacar que se registró y/o controló el pH de trabajo a lo largo de las reacciones mediante el empleo de un pHmetro de laboratorio Crison BASIC 20.



Figura 3.25. pHmetro.

Los experimentos de Fenton y foto-Fenton requirieron de un pretratamiento de las muestras que consistió en el ajuste del pH de las mismas a un valor entre 6-6.5 para lograr precipitar el hierro disuelto y así parar la reacción antes de efectuar las medidas analíticas. El ajuste de pH fue realizado con NaOH o H_2SO_4 y, en ningún caso, el volumen añadido de ácido o base fue superior al 5% del volumen de muestra.

Se describe a continuación el procedimiento seguido para el estudio de cada una de las técnicas. Se realizaron ensayos a escala de laboratorio y a escala piloto, como se detalla a continuación.

3.4.2.1 Estudios para la evaluación de los nuevos catalizadores

Como parte de esta tesis doctoral se han sintetizado nuevos catalizadores a base de TiO_2 . La actividad de los catalizadores sintetizados se evaluó preliminarmente en un reactor de cuarzo de 7.5 mL de capacidad.

Se estableció un tiempo de 30 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. En la etapa de iluminación, la irradiación fue proporcionada con una lámpara de mercurio de media presión Heraeus TQ 150 ($\lambda > 350$; $50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) y se añadió oxígeno al sistema.

Este montaje experimental se muestra en la Figura 3.26.

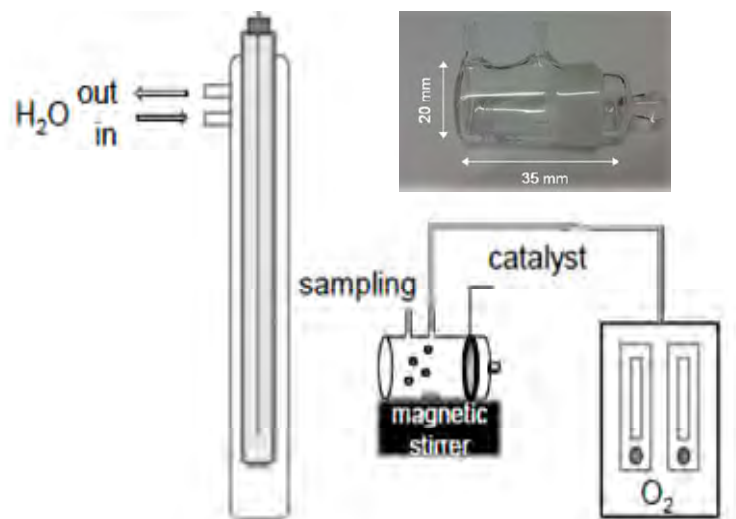


Figura 3.26. Montaje experimental para la evaluación de nuevos catalizadores.

Durante la etapa de iluminación se tomaron muestras de 1 mL cada 10 minutos durante los primeros 30 minutos para la determinación del imazalil remanente en disolución por HPLC; y se tomó una última muestra a los 60 minutos para determinación del imazalil y del carbono orgánico total (COT). Los ensayos fueron realizados por duplicado.

3.4.2.2 Estudios de actividad a escala de laboratorio. Sistemas UV-A y UV-B.

La actividad de los distintos procesos fotocatalíticos (fotocatálisis con TiO_2 y foto-Fenton) fue evaluada utilizando un reactor tipo *batch* de vidrio PYREX de 200 mL de capacidad, que fue expuesto a una lámpara Philips Solarium HB175 con cuatro tubos fluorescentes de 15 W cada uno y con un espectro de emisión de 300 a 400 nm (máximo alrededor de 365 nm) (9 mW). El reactor fue aireado con un compresor Tetrattec APS100 ($100\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) de la marca Tetra.

En los experimentos realizados con TiO_2 se añadió una determinada cantidad de TiO_2 , dependiendo del ensayo, se mantuvo el sistema en oscuridad el tiempo necesario para que se estableciera el equilibrio de adsorción-desorción, y posteriormente se iluminó para dar comienzo a la etapa fotocatalítica.

En los experimentos de foto-Fenton se añadió al sistema una determinada concentración de $Fe(II)$, como sulfato de hierro heptahidratado, y peróxido de hidrógeno, acorde a las condiciones establecidas para cada ensayo, y se iluminó el sistema.

El montaje del sistema y el espectro de emisión de la lámpara se muestran en la Figura 3.27.

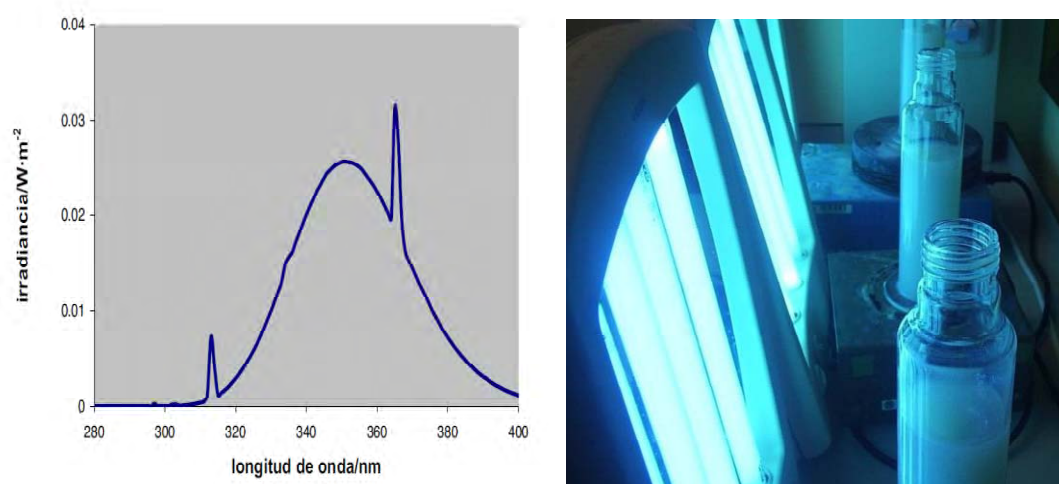


Figura 3.27. Espectro de emisión (izquierda) e imágenes (derecha) de las lámparas Philips Cleo.

Los experimentos de Fenton fueron realizados análogamente a los ensayos de foto-Fenton, pero manteniendo el sistema en oscuridad.

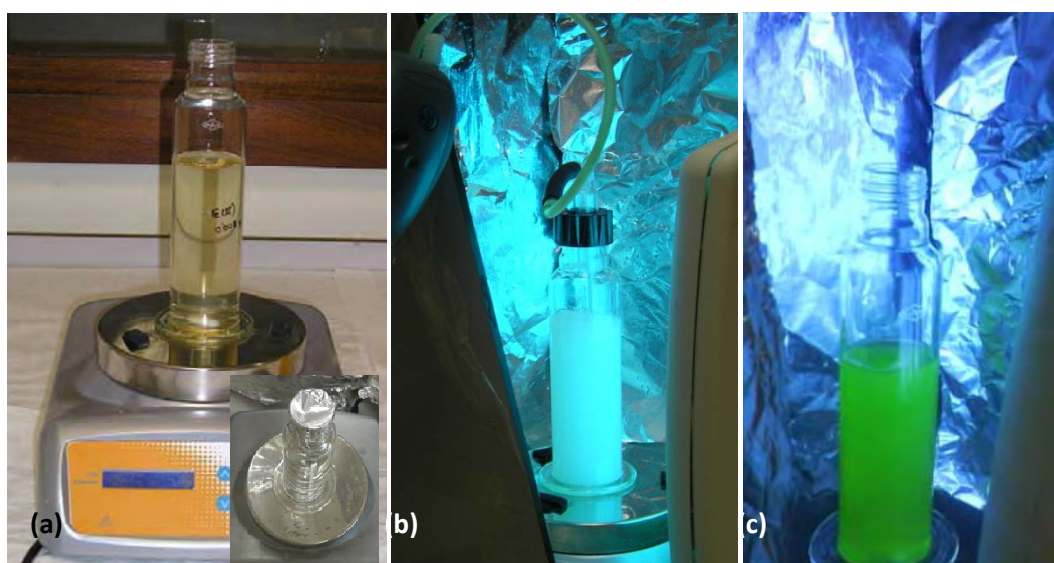


Figura 3.28. Diseño experimental para los experimentos de (a) Fenton (el reactor fue completamente tapado durante el ensayo), (b) fotocatalisis con TiO_2 y (c) foto-Fenton.

3.4.2.3 Estudios de actividad a escala de laboratorio. Sistema UV-C.

Con objeto de evaluar el efecto de la fuente de radiación sobre el proceso fotocatalítico, se estudiaron los siguientes procesos: fotólisis, UV-C/ H_2O_2 y foto-Fenton; empleando para ello

una fuente de iluminación UV-C, cuyo espectro de emisión se puede consultar en la Figura 3.29.

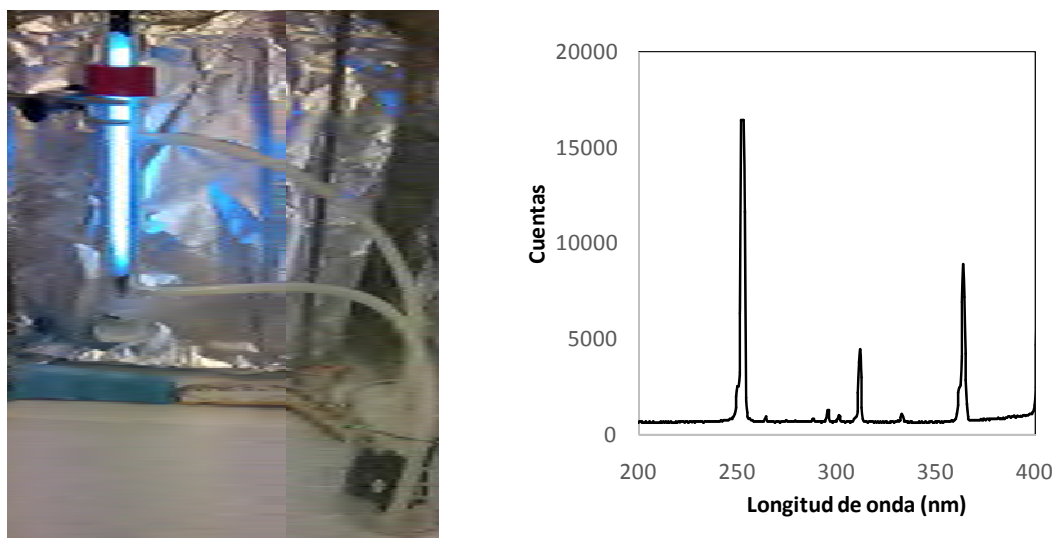


Figura 3.29. Reactor de laboratorio para sistema UV-C y espectro de emisión de la lámpara. El reactor fue completamente tapado durante los ensayos, debido a la conocida peligrosidad de la radiación UV-C y de acuerdo con el *Real Decreto 486/2010* sobre la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a radiaciones ópticas artificiales.

La lámpara empleada fue un tubo fluorescente marca Polaris Scientific® de 10 W, con un espectro de emisión entre 200 y 400 nm (máximo a 254 nm).

Se empleó un fotoreactor de recirculación, como se observa en la Figura 3.29, que consiste en dos tubos concéntricos, encontrándose la lámpara en el interior del tubo interior (de cuarzo) y el agua recirculada en el espacio entre los tubos interior y exterior (de borosilicato este último).

El volumen total de reacción fue de 1250 mL, siendo el volumen útil del reactor de 500 mL. El caudal de recirculación fue de $3.80 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, proporcionado por una bomba sumergible SP 800 de la marca Resun®.

3.4.2.4 Estudios a escala piloto. Sistema solar.

Con objeto de verificar los resultados obtenidos a escala de laboratorio, se realizaron determinados experimentos a escala de planta piloto.

Para aquellos ensayos que requieren de irradiación (fotocatálisis con TiO_2 y foto-Fenton) se empleó una planta piloto de detoxificación solar para el tratamiento de agua. El área colectora,

o superficie irradiada es de 0.25 m^2 , con un volumen útil de 2 L y un volumen total de 5 L. Presenta una estructura con espejos CPC de aluminio anodizado. La planta piloto solar es la mostrada en la Figura 3.30.



Figura 3.30. Planta piloto solar.

El agua a tratar se añade inicialmente a un tanque de recirculación de polipropileno y es impulsada a través del reactor mediante una bomba centrífuga con un caudal máximo de $480 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal de trabajo entre 300 y $400 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Además, la planta piloto lleva incorporado un radiómetro solar UV-A y un pHmetro que permiten el registro de la energía solar acumulada y el pH en todo momento.

La energía necesaria para el funcionamiento de la planta proviene de un panel solar fotovoltaico de 55W.

Los estudios a escala piloto para la reacción de Fenton fueron realizados en depósitos agitados de 5 litros.

3.4.3 Ensayos de sedimentación

Los ensayos de sedimentación fueron realizados mediante la colocación de la suspensión a estudiar en probetas de 250 mL de capacidad. Cuando fue requerido, el pH de las suspensiones fue ajustado.

Los ensayos fueron monitorizados mediante la medición de la turbidez de alícuotas que fueron tomadas siempre a la misma altura dentro de la probeta de ensayo. Se tomaron muestras cada 15 minutos durante la primera hora, después cada 30 minutos durante la segunda hora, y

posteriormente cada hora durante las siguientes 5 horas. Se tomó una última muestra tras 24 horas.



Figura 3.31. Ensayo de sedimentación y turbidímetro.

Las medidas de turbidez fueron realizadas con un turbidímetro portátil marca Velp Scientifica®, modelo TB-1, como el que se muestra en la Figura 3.31.

3.5 Referencias

- Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., González-Díaz, O., Tello Rendón, E., Herrera Melián, J. A., Colón, G., Navío, J.A., Pérez Peña, J. (2004). Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO_2 doped with Fe, Pd and Cu. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 215(1-2), 153–160.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- Kubelka, P. & Munk, F. (1931). Ein beitrag zur optik der farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik*, 12, 593–600.
- Miller, N.J. & Miller, J. C. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica (4th ed., p. 296). Madrid: Prentice Hall.
- Panreac (2001). Aguas potables de consumo público y aguas de bebida envasadas. *In* Métodos oficiales de análisis (p. 112). Madrid: Panreac.

- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M. A., Moreno-Castilla, C. (2001). Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76(12), 1209–1215.
- Saywell, L. G. & Cunningham, B. B. (1937). Determination of iron: Colorimetric *o*-phenanthroline method. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 9(2), 67–69.
- Sellers, R. M. (1980). Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate. *Analyst*, 105(950), 950–954.
- Tandon, S.P. & Gupta, J. P. (1970). Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique. *Physica Status Solidi*, 38, 363–367.

CAPÍTULO 4

Estudio de la degradación de imazalil por fotocatalisis heterogénea



4 Estudio de la degradación de imazalil por fotocátalisis heterogénea

4.1 Introducción

Las plantas de depuración convencionales, basadas en tratamientos biológicos, no son capaces de degradar muchos pesticidas debido a la baja biodegradabilidad de estos compuestos (Alexander, 1999), principalmente cuando en las aguas se encuentran presentes elevadas concentraciones de los mismos. Por este motivo deben emplearse otras técnicas para el tratamiento de este tipo de contaminantes que, debido a sus características toxicológicas, deben ser eliminados de los efluentes que se vierten directamente a cuerpos de agua como ríos, lagos o el mar, de acuerdo con diversas normas tanto europeas, estatales como autonómicas (BOC, 2015; BOE, 2007; DOUE, 1997, 2005).

En este sentido, las técnicas avanzadas de oxidación, como se comentó en el *Capítulo 1*, suponen una alternativa eficiente para el tratamiento de sustancias tóxicas no biodegradables. Entre estas técnicas, la fotocátalisis heterogénea se basa en la producción de radicales hidroxilo, con un poder altamente oxidante, mediante la activación de un sólido semiconductor, que actúa como fotocatalizador. Entre los sólidos más empleados se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2).

La actividad del TiO_2 viene determinada por sus diversas características, entre las que se encuentran la proporción de anatasa y rutilo, el tamaño de cristal de anatasa, su área superficial, band-gap, distribución de grupos hidroxilo, etc. (Agrios & Pichat, 2006), como se comentó en el *Capítulo 1 – Sección 1.11*.

A pesar de que el imazalil es un compuesto ampliamente utilizado a nivel mundial en el tratamiento post-cosecha de diversas frutas, existen pocas referencias en cuanto a su eliminación del medio acuoso mediante cualquier técnica. Así, en lo que a fotocátalisis heterogénea se refiere, sólo existen cuatro referencias muy recientes en las que se estudia la eliminación de imazalil en agua desionizada mediante los sistemas UV/ TiO_2 (Arroyave Rojas et al., 2007), UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Hazime et al., 2012, 2013, 2014). Estos trabajos se han centrado principalmente en el estudio del mecanismo de degradación del imazalil mediante las técnicas comentadas, empleando para ello un catalizador comercial. Los estudios fueron realizados en agua desionizada y bajo condiciones experimentales muy concretas. Teniendo esto en cuenta, y debido a la escasez de bibliografía, en el presente capítulo se pretende dar mayor información referente a la eliminación de imazalil.

El objeto es dar respuesta al comportamiento general que presenta el imazalil en su degradación mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , empleando para ello diversos catalizadores y estudiando el mecanismo de oxidación del mismo, así como la influencia de varios factores, como carga de catalizador, pH, concentración inicial del contaminante, adición de coadyuvantes, etc., sobre la eliminación y mineralización del contaminante.

4.2 Fotólisis del imazalil

Se llama fotólisis a la disociación de moléculas orgánicas complejas por efecto de la luz. Existen muchas referencias que reportan la fotólisis de algunos pesticidas y otros compuestos (Burrows *et al.*, 2002). La fotólisis puede ocurrir cuando los contaminantes se encuentran en un medio expuesto a la irradiación solar bajo condiciones propicias.

Se realizaron experimentos preliminares para determinar si el imazalil pudiera encontrarse afectado por fotólisis a diferentes pH de trabajo. Los resultados se muestran en la Figura 4.1.

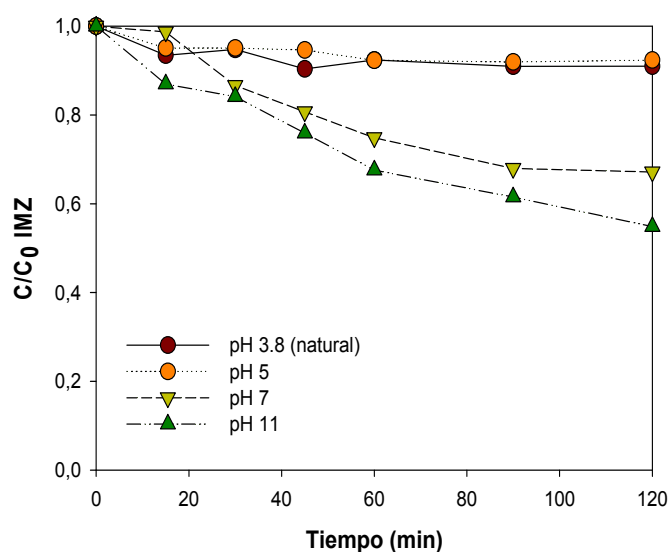


Figura 4.1. Fotólisis de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil a diferentes pH.

Se observa que la degradación del imazalil, bajo la fuente de irradiación aquí empleada, sólo se produce a pH superior a 7, obteniéndose una eliminación del 40 % en 120 minutos. Esto concuerda con lo descrito en las bases de datos de *IUPAC Agrochemicals*, *FAO* o *EU Health & Consumer Protection Directorate* (EU Health & Consumer Protection Directorate, 2007; FAO, 2001; European Food Safety Authority, 2010).

El espectro de emisión de la lámpara empleada para los experimentos de fotólisis, así como para todos los ensayos de este capítulo, es el mostrado en la Figura 3.27 (*Capítulo 3*).

4.3 Caracterización de los catalizadores

Se presenta la caracterización de los fotocatalizadores que van a ser utilizados en este capítulo. Se trata de los catalizadores comerciales Evonik P25, Evonik P90 y Hombikat, y varios catalizadores sintetizados en el laboratorio.

La síntesis de los catalizadores ECT fueron realizadas de acuerdo con el procedimiento sol-gel descrito en Araña et al., 2010. Brevemente, se añadió una disolución compuesta por 40 mL de etanol y 17 mL de butóxido de titanio gota a gota a otra solución de 15 mL de ácido cítrico 0.3 M y 40 mL de etanol. Posteriormente se agitó la solución resultante durante 30 minutos y se envejeció 48 horas. Tras esto, los catalizadores se secaron a 100 °C durante 24 horas y se molieron y tamizaron (63 μm) antes de ser calcinados a distintas temperaturas, según cada catalizador. La rampa de calentamiento fue de 4 °C·min⁻¹ en todos los casos, y la temperatura de calcinación se mantuvo 3 horas y 30 minutos.

Los catalizadores EST y ET fueron sintetizados aplicando el mismo procedimiento, pero en lugar de la solución de ácido cítrico se empleó una solución 0.6 M de ácido sulfúrico para la fabricación del catalizador EST, y no se añadió ácido en la síntesis del catalizador ET.

En la Tabla 4.1 se muestran las principales características de los catalizadores empleados.

Se puede observar que los catalizadores con mayores áreas superficiales son los comerciales, que presentan también menores tamaños de cristal y mayores valores de band-gap.

Los menores valores de band-gap que se obtienen para los catalizadores no comerciales se corresponden con el mayor tamaño cristalino de los mismos (Yang & Li, 2008) y la mayor rutilización, ya que el band-gap disminuye con el aumento de la fase rutilo debido a que el band-gap del rutilo es inferior al de la anatasa (Gerischer & Heller, 1991).

Debido a la influencia de la temperatura sobre la formación de las distintas fases del TiO₂, como se comentó en la *Sección 1.11 – Capítulo 1*, en este capítulo se ha estudiado la influencia de la temperatura de calcinación en la actividad fotocatalítica de los materiales, estudiándose para ello la actividad del catalizador denominado ECT calcinado a temperaturas entre 773 y 1023 K.

Tabla 4.1. Principales características de los catalizadores utilizados.

Catalizador	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Anatasa/Rutilo (%)	Tamaño de cristal		Band gap (eV)	Tamaño de agregado (μm)	pH_{PZC}
			Anatasa	Rutilo			
Evonik P25	52.0	80/20	22.0	25.0	3.18	3.9	6.5
Evonik P90	100	86/14	13.0	-	3.29	-	7.8
Hombikat	280	100	7.0	-	3.22	-	5.8 ^(*)
ECT-773t	38.4	100/0	21.7	-	3.19	-	-
ECT-873t	27.8	100/0	36.9	-	3.19	-	-
ECT-1023t	18.3	89-94/11-6	57.0	86.3	2.97	39.0	5.2
EST-1023t	13.5	70-80/30-20	55.0	64.3	2.96	30.1	6.2
ET-973t	14.8	75/25	48.2	69.8	3.06	-	-
Evonik P25 + 1% Pt	52.0	80/20	22.0	25.0	2.90	-	-
ECT-1023t + 1% Pt	15.8	89-94/11-6	57.0	86.3	2.67	-	-

^(*) (Kosmulski, 2009)

En la Tabla 4.1 se puede observar la proporción de anatasa y rutilo, así como los tamaños de cristal de ambas fases para los catalizadores estudiados. Se observa como aparece la fase rutilo a temperaturas de calcinación superiores a 873K. Por otra parte, se aprecia como a temperaturas mayores de calcinación aumenta el tamaño de cristal de anatasa, con la consecuente disminución de área superficial del sólido.

El tamaño de agregados depende del medio en el que se disperse el sólido (Nieves, 1999). Ya que en este capítulo la experimentación ha sido realizada empleando agua desionizada, grado milli-Q, los valores mostrados en la Tabla 4.1 corresponden al catalizador disperso en este agua a pH natural.

Se observa que el tamaño de agregados es muy superior para los catalizadores sintetizados en el laboratorio que para los comerciales, con lo que se puede deducir que la sedimentabilidad estará favorecida para los catalizadores sintetizados en el laboratorio.

De los resultados mostrados en la Tabla 4.1 se observa que el PZC de los catalizadores estudiados se encuentra a valores de pH entre 5-6.5, lo que coincide con las referencias bibliográficas anteriores para distintos TiO_2 (Kosmulski, 2002).

4.4 Screening de fotocatalizadores

Teniendo en cuenta las diferentes características que presentan los catalizadores comerciales y sintetizados en el laboratorio incluidos en la Tabla 4.1, se procedió a evaluar la eficiencia de los mismos en cuanto a la adsorción, eliminación y mineralización de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil. Se emplearon las mismas condiciones experimentales para todos los catalizadores con el objeto de estudiar posteriormente en detalle sólo los mejores.

4.4.1 Estudios preliminares: adsorción

La etapa de adsorción es determinante en numerosos procesos fotocatalíticos (Bahnemann et al., 2002). Por ello se realizaron estudios de adsorción de imazalil con todos los catalizadores.

En primer lugar, se llevaron a cabo estudios cinéticos para determinar el tiempo necesario para que se estableciera el equilibrio de adsorción entre el catalizador y el contaminante. En estos ensayos se siguió un procedimiento similar al descrito en la *Sección 3.4.1 – Capítulo 3* (Chen et al., 1996; Tseng, Wu & Juang, 2003).

La capacidad de adsorción del imazalil sobre los materiales en el equilibrio, $Q_e \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$, fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$Q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \cdot V \quad (4.1)$$

siendo $C_0 \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1})$ y $C_e \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1})$ las concentraciones de imazalil inicial y una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, $m \text{ (g)}$ la masa del catalizador, y $V \text{ (L)}$ el volumen empleado en los ensayos.

En la Figura 4.2 se muestra la capacidad de adsorción de cada uno de los catalizadores, expresada como los mg de imazalil adsorbidos una vez alcanzado el equilibrio por gramo de catalizador. En todos los casos, el tiempo de adsorción requerido para alcanzar el equilibrio fue de 15 minutos.

Se observa que los catalizadores que logran una mayor adsorción del contaminante son Hombikat y Evonik P90, que son los catalizadores que presentan mayores áreas superficiales, de acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 4.1.

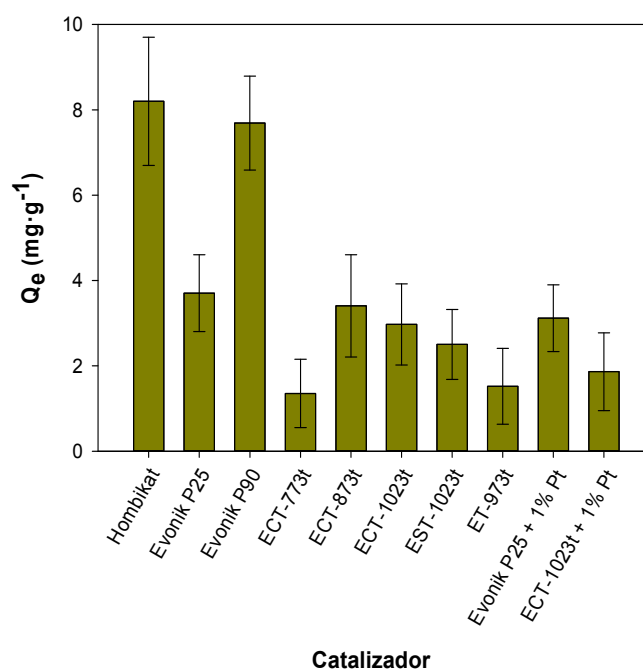


Figura 4.2. Adsorción de imazalil sobre distintos catalizadores, expresado como mg de imazalil adsorbido por gramo de catalizador (Q_e) una vez alcanzado el equilibrio de adsorción a pH₀ 5.

Con objeto de poder relacionar más directamente el grado de adsorción del contaminante con las propiedades de los catalizadores, se incluyen las representaciones gráficas mostradas en la Figura 4.3.

Se aprecia una clara correlación entre el área superficial específica de los catalizadores y su capacidad de adsorción (Figura 4.3.a), viéndose que la adsorción se duplica al emplear aquellos catalizadores con mayores áreas superficiales.

La capacidad máxima de adsorción, 8 mg·g⁻¹ bajo las condiciones estudiadas, se alcanza para los catalizadores Evonik P90 y Hombikat indistintamente, siendo las áreas superficiales de dichos sólidos de 100 mg·g⁻¹ y 280 mg·g⁻¹, respectivamente.

La adsorción obtenida mediante el empleo de los restantes catalizadores es de entre 1 y 4 mg·g⁻¹, siendo mayor para el catalizador Evonik P25 y menor para el catalizador sintetizado en el laboratorio ECT-773t.

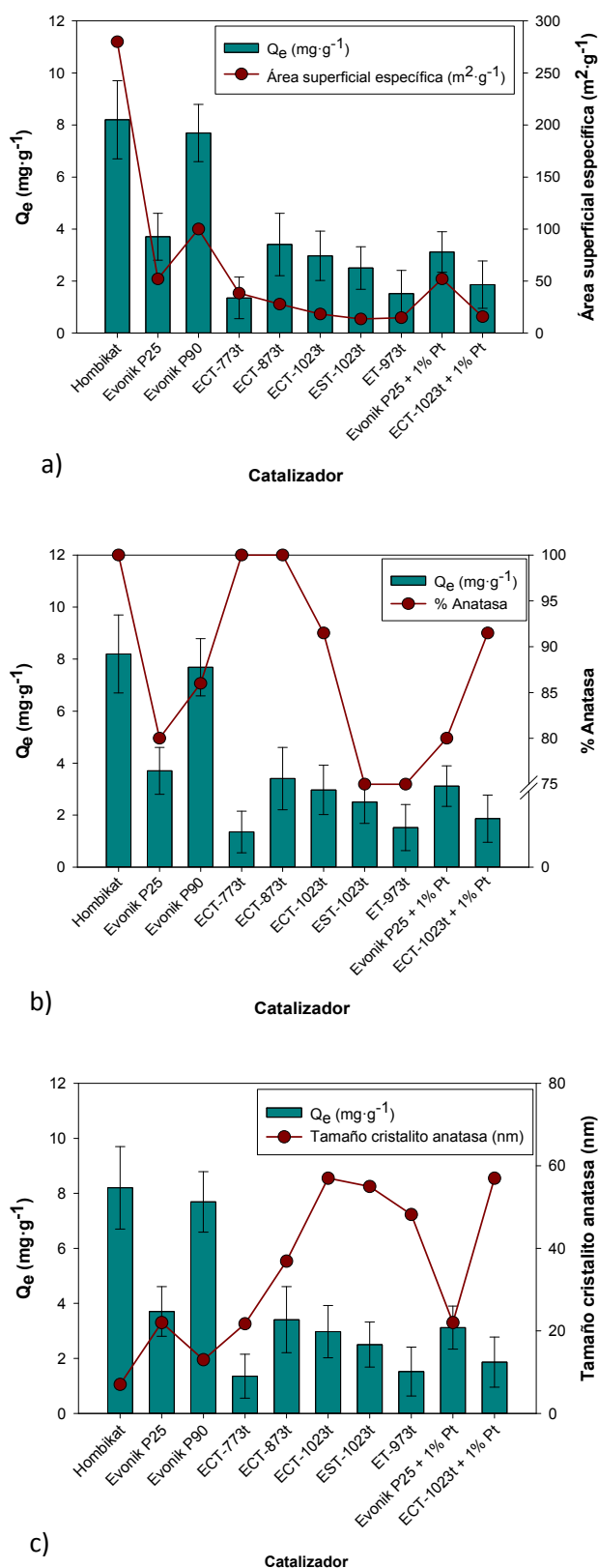


Figura 4.3. Adsorción de imazalil sobre diferentes catalizadores en el equilibrio (Q_e) frente a distintas características de los catalizadores: área superficial específica (a), porcentaje de anatasa (b) y tamaño de cristalito de anatasa (c).

A partir de los datos representados en la Figura 4.3.b se deduce que la adsorción de imazalil sobre los catalizadores es independiente del porcentaje de anatasa. Sin embargo, menores tamaños de cristalito parecen favorecer este proceso (Figura 4.3.c). Esto puede estar directamente relacionado con las áreas superficiales específicas de los catalizadores, ya que, como se puede ver en la Tabla 4.1, aquellos catalizadores con mayores áreas superficiales presentan tamaños de cristalito menores.

4.4.2 Degradación y mineralización

Como se ha indicado anteriormente, con objeto de evaluar la eficiencia de los catalizadores seleccionados se han realizado estudios de degradación y mineralización de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil con todos ellos bajo las mismas condiciones experimentales.

A partir de los datos experimentales se concluyó que la degradación fotocatalítica del imazalil se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden. Por tanto, las constantes aparentes de reacción se determinaron de la pendiente de la representación de $\ln[C/C_0]$ frente al tiempo de reacción.

En la Figura 4.4 se muestran los perfiles de degradación para la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua desionizada (milli-Q) a pH 5 y con una carga de catalizador de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, usando para ello todos los catalizadores incluidos en la Tabla 4.1.

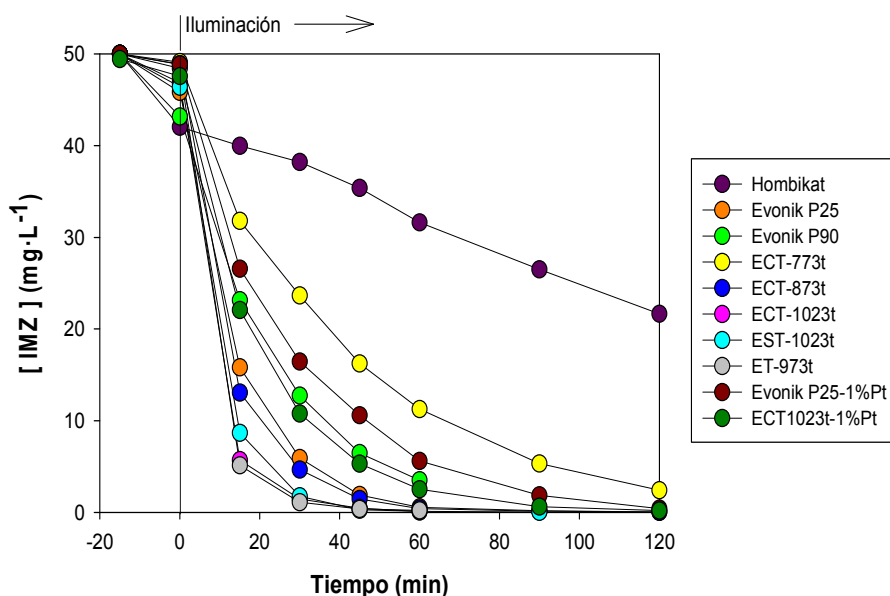


Figura 4.4. Perfiles de degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil empleando diferentes fotocatalizadores.

A partir de los resultados obtenidos se puede establecer la siguiente secuencia en relación a las velocidades de degradación: ET-973t $\approx$ ECT-1023t > EST-1023t > ECT-873t $\approx$ P25 > Pt-ECT-1023t > P90 > Pt-P25 > ECT-773t > Hombikat.

De la misma forma que en el apartado anterior, para relacionar y comparar mejor los resultados de degradación con los diferentes parámetros químico-físicos de los catalizadores, se incluye la Figura 4.5.

En la bibliografía se ha descrito que los fotocatalizadores a base de TiO₂ más eficientes para la eliminación de moléculas que no presentan una elevada tasa de adsorción son aquellos con mayores tamaños de partícula, elevada cristalinidad y alto contenido en anatasa (Araña et al., 2010).

Se observa de la Figura 4.5.b que la constante aparente de degradación del imazalil aumenta con el aumento de la temperatura de calcinación para los catalizadores denominados ECT. Esto se asocia con la aparición de la fase rutilo, ya que, aunque la anatasa es la fase más activa del TiO₂, se ha demostrado que cierto grado de rutilización mejora la actividad de estos catalizadores (Ambrus et al., 2008; Fernández-Rodríguez et al., 2012; Li et al., 2009).

Teniendo en cuenta además los datos proporcionados en la Figura 4.5.c, se puede observar que la constante aparente de velocidad de degradación aumenta también con el tamaño de partícula de anatasa (excepto para los catalizadores con Pt).

Por otra parte, existe una relación directa entre los resultados de fotoactividad y los valores de band-gap de los catalizadores. Así, se obtiene una mayor degradación y mineralización a medida que disminuye el band-gap de los catalizadores (excepto para los catalizadores con Pt), como se puede ver en la Figura 4.5.e.

Los menores band-gap favorecen la degradación debido a que permiten la activación del catalizador mediante fotones emitidos a longitudes de onda mayores, más cercanas a la zona visible del espectro, o lo que es lo mismo, mediante fotones de menor energía.

En el caso de los catalizadores conteniendo platino, cabe destacar que los valores de band-gap de estos catalizadores son inferiores a aquellos de los catalizadores sin platino debido al color gris que adquieren los mismos como resultado de la fotodeposición del metal.

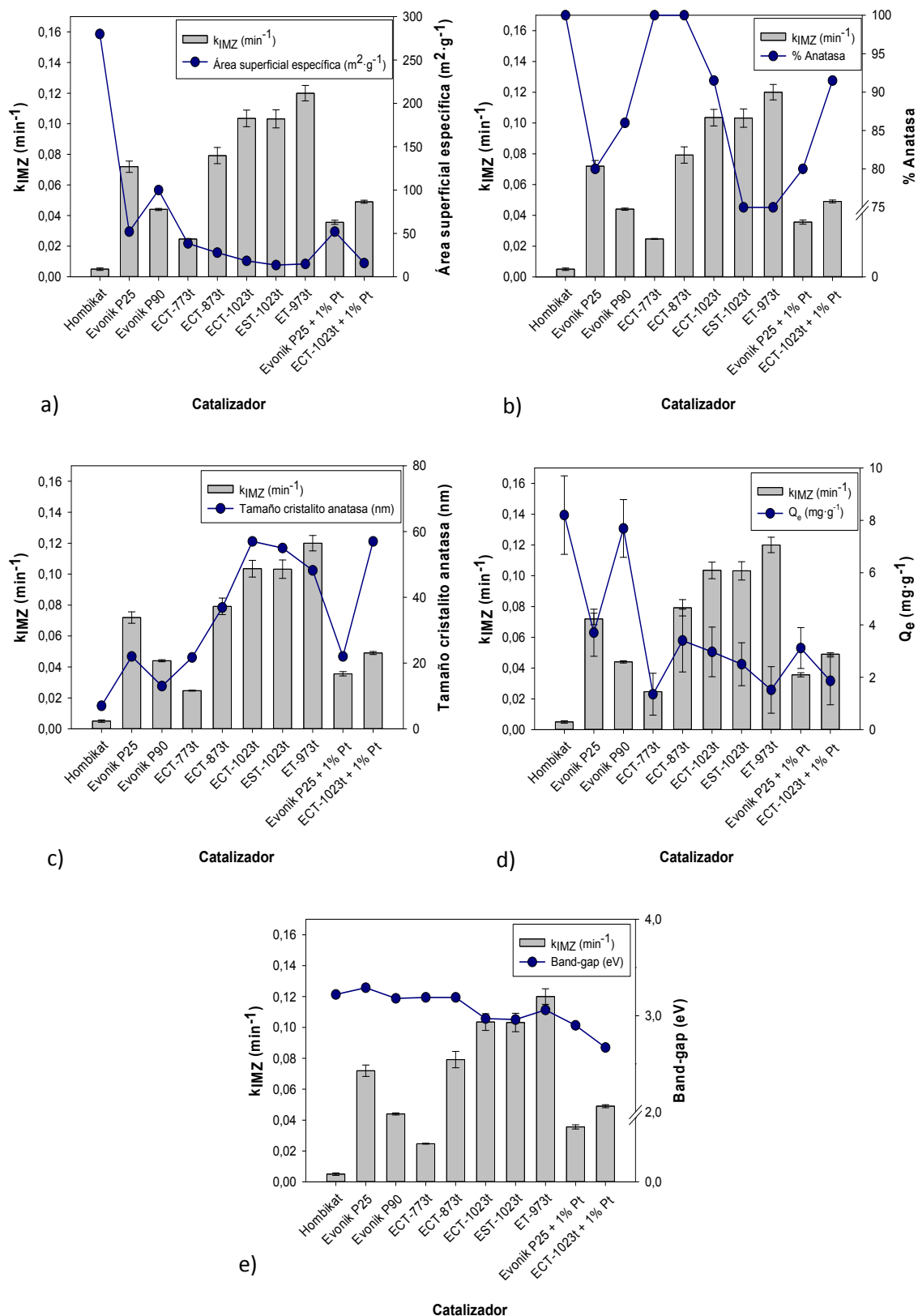


Figura 4.5. Constante aparente de degradación para el imazalil empleando varios catalizadores frente a distintas características de los mismos: área superficial específica (a), porcentaje de anatasa (b), tamaño de cristalito de anatasa (c), capacidad de adsorción del contaminante (d) y band-gap (e).

En este trabajo se evaluó la deposición de un metal noble sobre el TiO_2 , en este caso el platino, con objeto de disminuir la recombinación electrón-hueco (Sakata, Kawai & Hashimoto, 1982; Sakthivel et al., 2004), así como lograr una reducción del ancho de banda (Veselý et al., 1991).

Algunos estudios han reportado que la cantidad de Pt óptima para la degradación de contaminantes en fase acuosa es del 1-1.5%, ya que cantidades mayores resultan en el efecto contrario a lo deseado a consecuencia, principalmente, de un aumento en la aglomeración de las partículas (Hidalgo et al., 2008). Por ello, se efectuó la adición de un 1% de Pt, mediante fotodeposición, a dos de los catalizadores estudiados (Evonik P25 y ECT-1023t).

Sin embargo, en nuestro caso, la adición de platino al fotocatalizador resultó en un claro descenso de efectividad. Este comportamiento ha sido descrito anteriormente para moléculas que son preferentemente oxidadas por la vía radicalaria, como el fenol (Fernández-Rodríguez et al., 2012).

Por otra parte, la degradación del fungicida imazalil no parece estar influenciada por el área superficial específica de los catalizadores y su capacidad de adsorción, tal como se deduce de los resultados mostrados en la Figura 4.5.

Por último, cabe destacar que la k_{IMZ} es 1.43, 1.44 y 1.52 veces mayor para los catalizadores EST-1023t, ECT-1023t y ET-973t, respectivamente, si se compara con el valor obtenido para el catalizador comercial Evonik P25. Como se comentó anteriormente, esto puede ser debido a los mayores tamaños de cristalito de anatasa que presentan los catalizadores sintetizados en el laboratorio.

En lo que concierne a la mineralización, los resultados se muestran en la Figura 4.6. La secuencia en relación a los mejores resultados sería: P25 > EST-1023t > ET-973t > ECT-1023t $\approx$ ECT-873t > Pt-P25 > P90 >> ECT-773t $\approx$ Pt-ECT-1023t > Hombikat.

A diferencia de lo observado para los perfiles de degradación del fungicida imazalil, en este caso la mineralización es mayor cuando se emplea un catalizador comercial; en concreto, Evonik P25.

Los catalizadores sintetizados en el laboratorio, con los que se lograron constantes aparentes de velocidad de degradación del imazalil mayores, también ofrecen elevados porcentajes de mineralización, aunque en menor grado que el catalizador comercial.

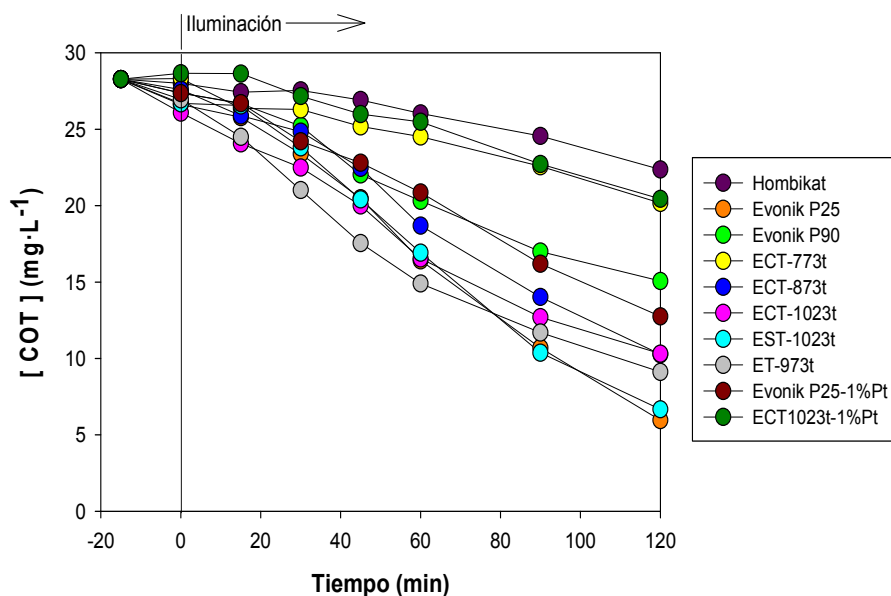


Figura 4.6. Perfiles de mineralización de 50 mg·L⁻¹ de imazalil empleando diferentes fotocatalizadores.

En general, los resultados son similares a los obtenidos para la degradación de imazalil, lo que indica que aquellos catalizadores con mayor capacidad de eliminación del compuesto parental también darán lugar a tasas de mineralización más elevadas.

En la Figura 4.7 se muestra la relación entre el porcentaje de mineralización obtenido en cada caso y las principales propiedades de los catalizadores.

Así, se aprecia de la Figura 4.7.b y c que la mineralización se encuentra directamente relacionada con el porcentaje y tamaño de cristalito de anatasa de los distintos catalizadores.

Por otra parte, se observa que, a pesar de ser el catalizador con una mayor área superficial específica, la degradación y mineralización de imazalil se encuentran claramente desfavorecidas al emplear el catalizador comercial Hombikat. Esto es debido a la composición de este catalizador: 100% anatasa.

El catalizador Evonik P90, que también cuenta con una elevada área superficial específica, tampoco da lugar a muy buenos resultados, probablemente debido a su mayor valor de band-gap y al menor tamaño de cristalito de anatasa.

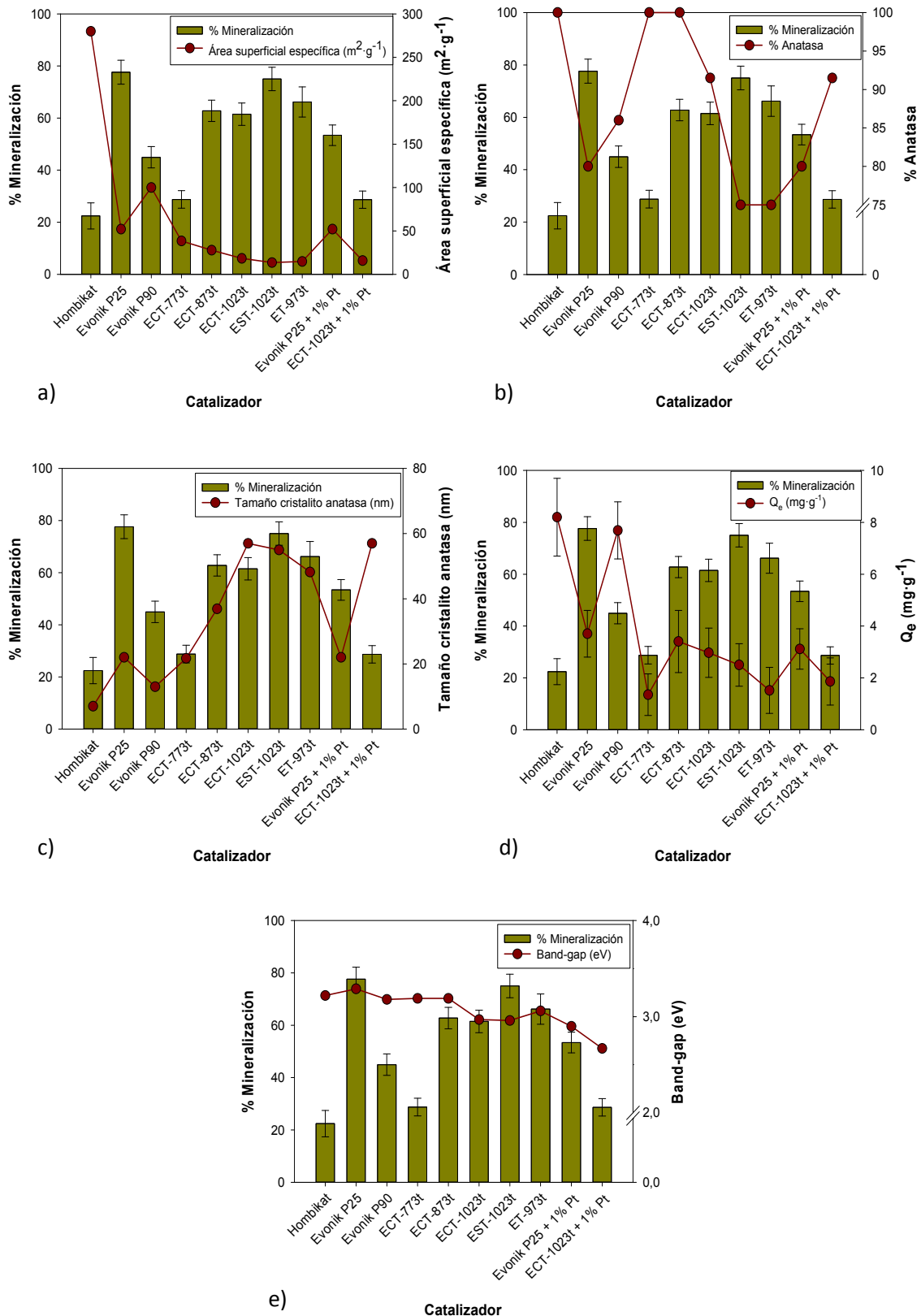


Figura 4.7. Porcentaje de mineralización para el imazalil empleando distintos catalizadores frente a distintas características de los mismos: área superficial específica (a), porcentaje de anatasa (b), tamaño de cristalito de anatasa (c), capacidad de adsorción del contaminante (d) y band-gap (e).

Como consecuencia de los resultados comentados, se decidió continuar el estudio empleando únicamente los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t, que son los que mayor grado de mineralización proporcionan para el caso estudiado.

4.5 Estudios de adsorción: aplicación de los modelos de Langmuir y de Freundlich

El método experimental seguido para evaluar la cinética de adsorción de imazalil sobre los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t fue el descrito en la *Sección 3.4.1*. Se evaluó el efecto del pH y de la concentración inicial de imazalil en la adsorción de este compuesto sobre los catalizadores estudiados.

La capacidad de adsorción del imazalil sobre los materiales a distintos tiempos, Q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), fue calculada mediante la *ecuación 4.1*, empleándose para ello la concentración en cada tiempo t , C_t , en lugar de la concentración de equilibrio. En la Figura 4.8 se muestran los resultados de las cinéticas de adsorción de imazalil a distintos pH sobre los dos catalizadores de estudio.

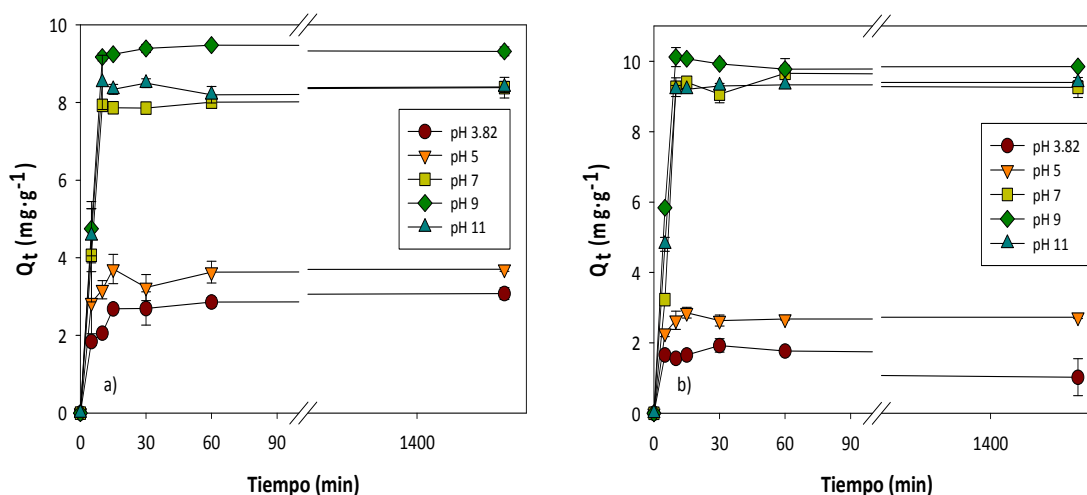


Figura 4.8. Cinética de adsorción de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil sobre Evonik P25 (a) y EST-1023t (b) a diferentes pH_0 y 25°C .

Se observa que la adsorción se encuentra favorecida a valores de pH mayores. Esto se explica por el hecho de que el pH_{PZC} de estos catalizadores se encuentra en torno a 6.5 (ver Tabla 4.1) y el imazalil es una base débil (pK_a 6.54) (FAO, 2001; Mazellier, Leroy & Legube, 2002). Por tanto, a pH inferiores al pH_{PZC} de los catalizadores, éstos se encuentran cargados positivamente y el imazalil se encuentra en su forma catiónica, viéndose desfavorecida la adsorción del compuesto sobre el sólido debido a las repulsiones electrostáticas. A pH 7 ó

ligeramente superiores tanto el catalizador como la molécula se encuentran mayormente en su forma neutra, por lo que la adsorción se ve favorecida.

Las cantidades máximas de imazalil adsorbido sobre los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t son de en torno a 10 mg por cada gramo de catalizador. Cabe destacar que, a pesar de tener el catalizador EST-1023t un área superficial específica menor que el catalizador Evonik P25, la capacidad de adsorción de ambos es similar bajo las condiciones estudiadas.

De los resultados mostrados en la Figura 4.8 puede concluirse que, en todos los casos, se requieren 15 minutos para que el equilibrio de adsorción se establezca.

Las isothermas de adsorción han sido estudiadas más profundamente a pH 7, ya que es un pH de trabajo frecuente en tratamientos de aguas y además a este pH se produce una mayor adsorción de imazalil. La correlación de las isothermas ha sido realizada utilizando las ecuaciones de Langmuir (*ecuación 4.2*) y Freundlich (*ecuación 4.3*).

El modelo de Langmuir sólo considera interacciones químicas, por lo que está limitado a la formación de una monocapa y asume que no hay interacción entre las diferentes especies adsorbidas. El modelo de Freundlich, sin embargo, considera que si puede existir una interacción entre las especies adsorbidas sobre la superficie de un catalizador y que la adsorción responde a la formación de multicapas (Ren et al., 2011).

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4.2)$$

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

En las ecuaciones, Q_0 es la capacidad máxima de adsorción del sustrato sobre el catalizador, y K_F y n la constante y exponente de Freundlich, respectivamente.

La constante de Freundlich se relaciona con la capacidad de adsorción, mientras que el exponente está relacionado con la intensidad de dicha adsorción.

Estos parámetros se obtienen mediante la representación gráfica de Q_e versus C_e y su correspondiente ajuste no lineal (al 95% de confianza) a las *ecuaciones 4.2 y 4.3*. Dichas representaciones se incluyen en la Figura 4.9. Los ensayos fueron realizados para concentraciones iniciales de imazalil de entre 10 y 150 mg·L⁻¹.

De los resultados mostrados en la Figura 4.9 se aprecia que la adsorción de imazalil sobre los catalizadores sigue el modelo de Freundlich, de acuerdo con el mejor ajuste observado para

este modelo ($R^2 = 0.998$ y 0.996 para Evonik P25 y EST-1023t, respectivamente). Por tanto, se puede afirmar que la adsorción de imazalil sobre los catalizadores se produce en forma de multicapa.

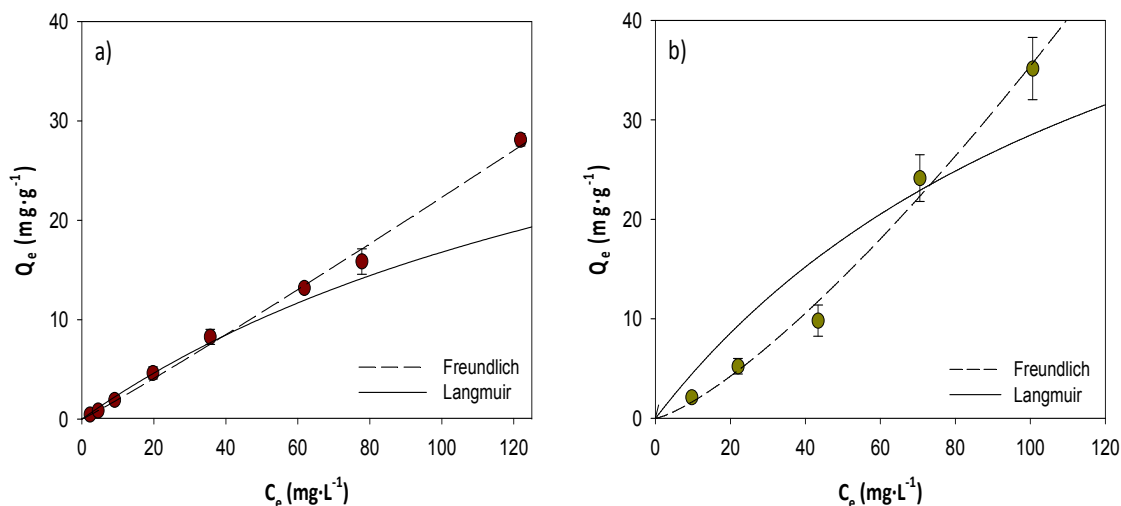


Figura 4.9. Isotherma de adsorción para el imazalil sobre Evonik P25 (a) y EST-1023t (b) a pH₀ 7 y 25 °C. Ajuste no lineal a los modelos de Langmuir y Freundlich.

El parámetro n está asociado con la energía de adsorción, y suele variar entre 1 y 10. Los valores de n fueron 1 y 0.90 para Evonik P25 y EST-1023t. Los valores de K_F resultaron 0.18 y 0.33 para Evonik P25 y EST-1023t. Valores mayores de K_F indican interacciones más intensas entre la molécula y el sólido.

En resumen, de los datos obtenidos para la adsorción de imazalil sobre dos catalizadores de TiO₂ se puede concluir que la adsorción del compuesto sigue el modelo de Freundlich y además se encuentra favorecida a pH > pH_{pzc} del catalizador, siendo la adsorción despreciable a pH ácidos.

4.6 Efecto del pH

El pH juega un papel importante en los procesos de fotocatálisis heterogénea, ya que es el parámetro que condiciona la carga superficial que adquiere el fotocatalizador, así como el tamaño de los agregados que se forman (Singh et al., 2007).

En este apartado se estudió la eliminación fotocatalítica de imazalil a distintos pH usando para ello el mejor catalizador comercial y el mejor de los sintetizados en el laboratorio, según resultados de mineralización mostrados en la Sección 4.4.2, es decir, Evonik P25 y EST-1023t.

Los pH de estudio fueron: natural (3.8 ± 0.1 , 5, 7, 9 y 11). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.10.

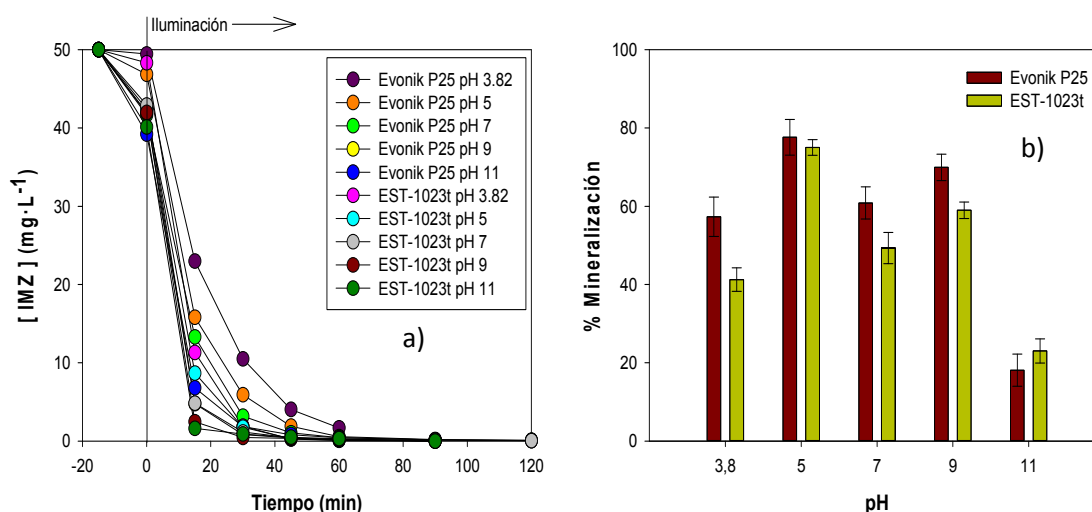


Figura 4.10. Efecto del pH sobre los perfiles de degradación (a) y la mineralización (b) de 50 mg·L⁻¹ de imazalil. Los datos mostrados son para reacciones de dos horas de iluminación UV-vis. La carga de catalizador fue de 1 g·L⁻¹.

La eliminación de imazalil parece estar favorecida a valores de pH mayores (hasta pH 9) para el catalizador comercial Evonik P25. Esto coincide con una mayor adsorción del contaminante a estos pH. De los estudios de adsorción presentados en la Sección 4.5 se observa que la adsorción de imazalil se encuentra favorecida a medida que aumenta el pH de la matriz, siendo la adsorción del compuesto insignificante a pH inferiores a 7.

El pH del medio no parece influir tan significativamente sobre la capacidad de degradación del catalizador sintetizado en el laboratorio, aunque la adsorción del imazalil es mayor a pH mayores (hasta pH 9) también para este catalizador, y consecuentemente la eliminación de imazalil se ve ligeramente favorecida.

Cabe destacar que el catalizador EST-1023t proporciona mayores tasas de eliminación de imazalil a aquellos pH en los que la adsorción es prácticamente nula. Estos resultados se encuentran en consonancia con un estudio anterior, en el que se indicaba que el catalizador ECT-1023t (similar a EST-1023t) tiene una mayor capacidad para la generación de radicales hidroxilo que el catalizador comercial Evonik P25 (Fernández-Rodríguez et al., 2012). Para confirmar esto, se estudió la influencia de la adición de isopropanol (i-PrOH) al sistema como *scavenger* de radicales. Los resultados se muestran en la Sección 4.11.

En cuanto a los estudios realizados a pH 11, se puede observar que la mineralización de imazalil se encuentra desfavorecida al trabajar a este pH, a pesar de la mayor adsorción. Esto pudiera ser debido a la adsorción de carbonatos (bandas entre 1411 y 1465 cm^{-1}) sobre el catalizador cuando éste se encuentra en agitación en medio acuoso a pH 11, tal como puede discernirse de los estudios de FTIR mostrados en la Figura 4.11.

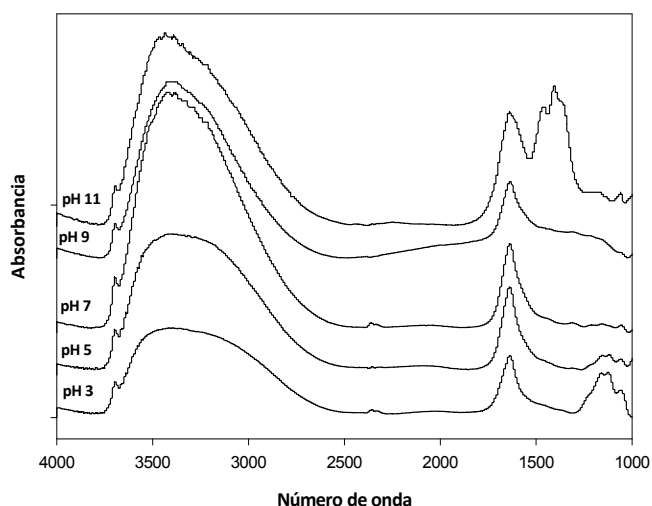


Figura 4.11. Espectros de FTIR de Evonik P25 a diferentes valores de pH.

Los carbonatos actúan como *scavengers* de radicales y huecos (Hu et al., 2007), y por tanto, se consideran inhibidores del proceso fotocatalítico, como se profundizará en el *Capítulo 5*.

4.7 Optimización de la carga de catalizador

La carga del fotocatalizador es otra de las variables que condicionan el proceso fotocatalítico (Seck et al., 2012). En general, la velocidad de degradación de los contaminantes aumenta con cargas de catalizador crecientes, ya que se incrementa la superficie activa expuesta al contaminante en la suspensión. Sin embargo, con cargas muy elevadas de catalizador se favorecen fenómenos de dispersión de la luz (Turchi et al., 1989), lo que disminuye la posibilidad de activación de todas las partículas de catalizador en el seno del reactor fotocatalítico.

En la Figura 4.12 se muestran los resultados obtenidos para la eliminación y mineralización de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil empleando distintas cargas de los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t. Se aprecia que tanto la constante aparente de degradación del imazalil como la mineralización aumentan con la carga de catalizador hasta alcanzar un máximo de actividad para una carga de

1 g·L⁻¹ para Evonik P25, y 2.5 g·L⁻¹ para EST-1023t. Por encima de estas cargas, la constante aparente de degradación de imazalil disminuye debido al efecto de *scattering* de la luz anteriormente comentado.

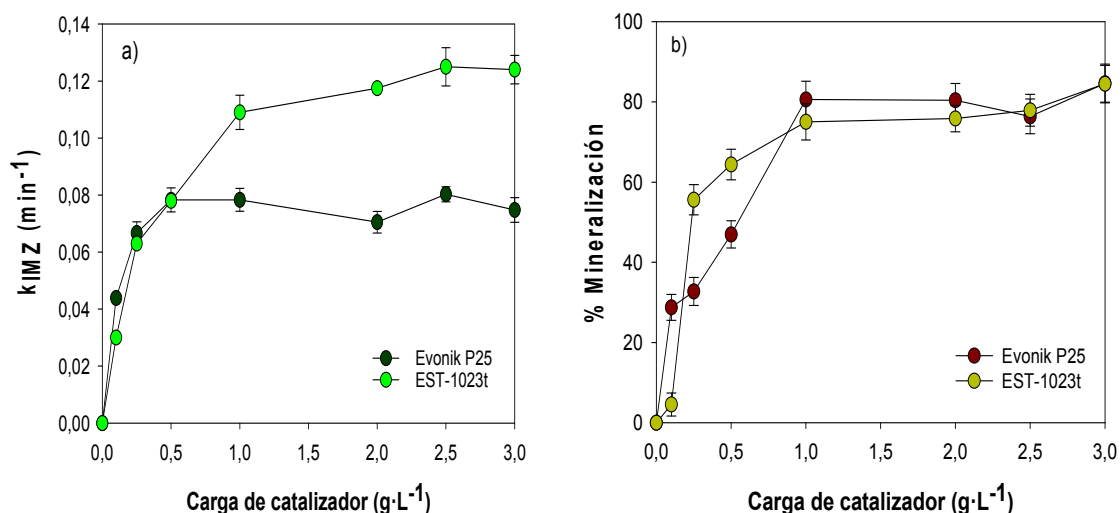


Figura 4.12. Efecto de la carga de catalizador sobre la constante aparente de velocidad (a) y la mineralización (b) de 50 mg·L⁻¹ de imazalil. Los datos mostrados son para reacciones de dos horas de iluminación UV-vis.

Cabe destacar que el catalizador EST-1023t presenta mayor fotoactividad que el comercial Evonik P25 a cargas mayores de fotocatalizador, pero es notablemente menos eficiente en cuanto a mineralización para cargas muy bajas, de 0.1 g·L⁻¹. Esto puede ser debido al mayor tamaño de agregados que presenta el catalizador EST-1023t cuando es suspendido en agua, como se puede observar de los datos presentados en la Tabla 4.1. Sin embargo, a cargas mayores es probable que el efecto de *scattering* de la luz sea menor para el catalizador sintetizado en el laboratorio (Araña et al., 2010).

4.8 Efecto de la concentración inicial de imazalil

La eliminación de imazalil mediante fotocátalisis heterogénea se ajusta adecuadamente a una cinética de orden aparente 1, tal como se comentó anteriormente, pudiendo por tanto emplearse la ecuación 1.15 (ver Capítulo 1) para la determinación de la constante cinética aparente.

Sin embargo, a partir de los resultados mostrados en la Figura 4.13 no podemos afirmar que la degradación de imazalil siga el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, ya que el ajuste no lineal a dicho modelo (ecuación 1.17) no se produce (R^2 0.893 y 0.833 para los catalizadores

Evonik P25 y EST-1023t, respectivamente). Esto se encuentra de acuerdo con lo descrito por otro autor (Hazime et al., 2012).

Como se observa en la Figura 4.13, el efecto de la concentración inicial de imazalil sobre la velocidad de reacción inicial se estudió para un rango de concentraciones iniciales de imazalil que va de 0 a 70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizando para el estudio los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t a una carga de 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y manteniendo el pH de reacción en 5.

Se ve como existe un aumento de la velocidad inicial de reacción a medida que se aumenta la concentración a tratar del contaminante, pero este incremento sufre una ralentización para concentraciones iniciales de imazalil superiores a 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esto es debido al aumento de número de moléculas adsorbidas sobre el catalizador para concentraciones mayores de contaminante, que puede provocar el bloqueo parcial de los centros activos del catalizador y por tanto inhibir la formación de radicales hidroxilo.

Por otra parte, el empleo de una carga fija de catalizador para la eliminación de concentraciones de imazalil mayores implica que existe una relación de radicales hidroxilo/imazalil menor, lo cual también perjudica a los resultados obtenidos para la velocidad de reacción.

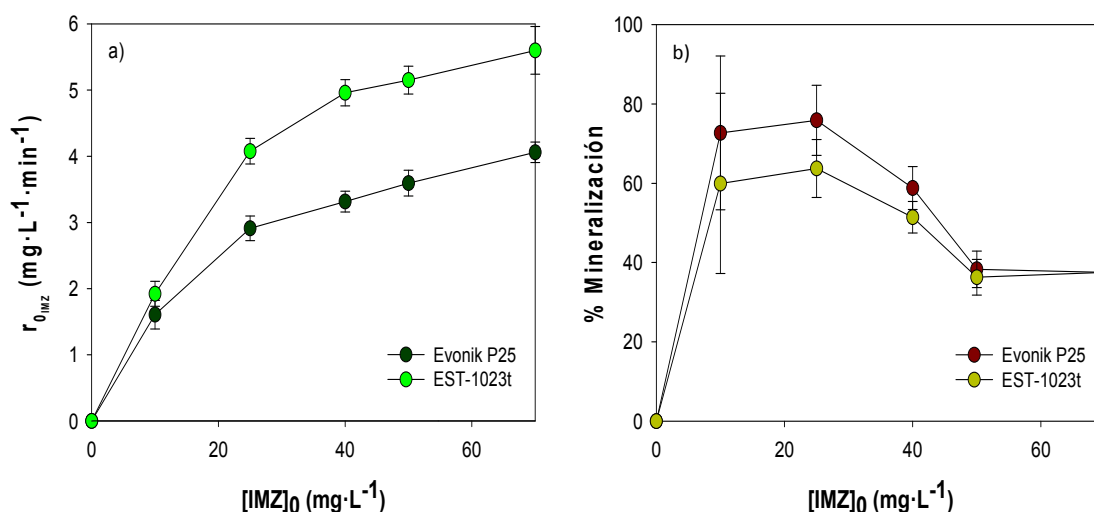


Figura 4.13. Efecto de la concentración inicial de imazalil sobre la velocidad inicial de reacción (a) y el porcentaje de mineralización (b). Los datos mostrados son para reacciones de dos horas de iluminación UV-vis.

Cabe destacar además que la velocidad inicial de reacción es siempre mayor cuando se emplea el catalizador EST-1023t si se compara con la del Evonik P25. Sin embargo, la mineralización es mayor cuando se emplea el catalizador Evonik P25 para concentraciones iniciales de imazalil

bajas. Esto puede ser debido a la mayor área superficial que presenta el catalizador comercial (ver Tabla 4.1). En concreto, el catalizador Evonik P25 dispone de un área superficial 4 veces superior a la del EST-1023t. Una mayor área superficial implica una mayor disponibilidad de centros activos para la adsorción de intermedios de reacción, tales como ácidos carboxílicos, que se ha demostrado que son degradados mediante adsorción sobre los huecos generados en el fotocatalizador (Bahnemann et al., 2002).

Sin embargo, a concentraciones iniciales mayores de imazalil ambos fotocatalizadores exhiben una capacidad de mineralización similar, a consecuencia probablemente a la saturación de la superficie.

4.9 Estudios de toxicidad

La evaluación de la toxicidad es importante en las reacciones de degradación de contaminantes tóxicos recalcitrantes debido a que en ocasiones los intermedios de reacción pueden ser más tóxicos que el propio compuesto parental (Zazo et al., 2005).

Se sabe que la toxicidad puede variar significativamente en función del organismo evaluado, por lo que se recomienda realizar ensayos de toxicidad utilizando para ello más de una especie. En este trabajo se han efectuado estudios con *V. fischeri* y *L. minor*, ya que son dos de los organismos acuáticos más sensibles que se pueden encontrar en las aguas.

En la Figura 4.14 se muestra la toxicidad, expresada como porcentaje de inhibición de la luminiscencia o del crecimiento del organismo, que presentan distintas concentraciones de imazalil hacia *V. fischeri* y *L. minor*.

De los resultados se puede concluir que, aunque la toxicidad aumenta con la concentración de imazalil en ambos casos, *L. minor* parece ser una especie más sensible al fungicida.

Así, el porcentaje de inhibición de *L. minor* alcanza el 100% para concentraciones de imazalil superiores a $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras que es preciso añadir $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil para que el crecimiento de *V. fischeri* se inhiba completamente.

Sin embargo, e independientemente del organismo de ensayo, la toxicidad aumenta rápidamente para concentraciones de imazalil superiores a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De esto se deduce la importancia de tratar adecuadamente las aguas residuales contaminadas con imazalil antes de que lleguen al medio.

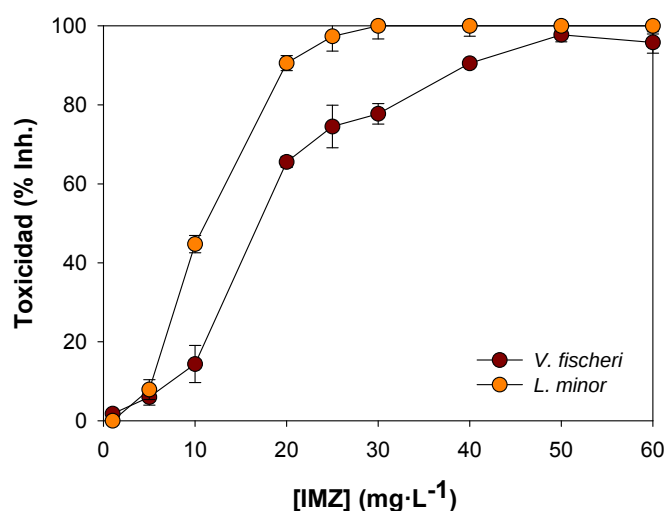


Figura 4.14. Toxicidad de diferentes concentraciones de imazalil hacia *V. fischeri* y *L. minor*.

La Figura 4.15 muestra la evolución de la toxicidad con respecto al tiempo para la degradación de 50 mg·L⁻¹ de imazalil a pH 5 y utilizando 1 g·L⁻¹ de catalizador, empleando para ello los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t.

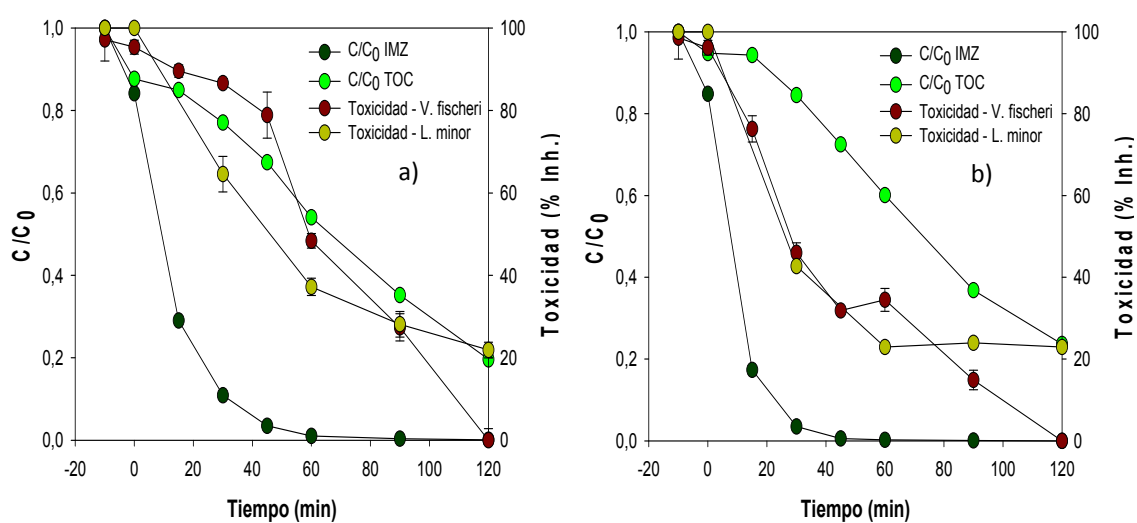


Figura 4.15. Evolución de la eliminación de imazalil (IMZ), TOC y toxicidad a distintos tiempos de reacción utilizando los catalizadores Evonik P25 (a) y EST-1023t (b).

La detoxificación ocurre tras 120 minutos de irradiación si se tienen en cuenta los datos obtenidos con *V. fischeri*. Se observa que la detoxificación es más rápida cuando se emplea el catalizador EST-1023t, de acuerdo con los resultados obtenidos para la eliminación de imazalil.

Cabe destacar que se observa una evolución paralela entre la toxicidad y la mineralización al emplear el catalizador Evonik P25, mientras que este comportamiento no es observado para el catalizador EST-1023t.

En cuanto a los resultados obtenidos para el organismo *L. minor*, la detoxificación parece evolucionar rápidamente con la eliminación de imazalil, aunque se aprecia una inhibición del crecimiento del organismo del 20% que persiste tras la desaparición total de imazalil. Esto pudiera indicar que esta especie es más sensible a alguno de los intermedios de degradación del compuesto parental.

4.10 Estudio del mecanismo de reacción

Con el objeto de identificar los principales intermedios producidos durante el proceso de degradación del imazalil, se emplearon tres técnicas diferentes: LC-MS, cromatografía iónica y FTIR.

La oxidación completa del imazalil debe liberar dos moles de ión cloruro y dos moles de nitrógeno total por mol de imazalil, en forma de iones amonio, nitrito o nitrato. El seguimiento de estos iones como productos finales de reacción se ha realizado mediante cromatografía iónica, y los resultados se muestran en la Figura 4.16.

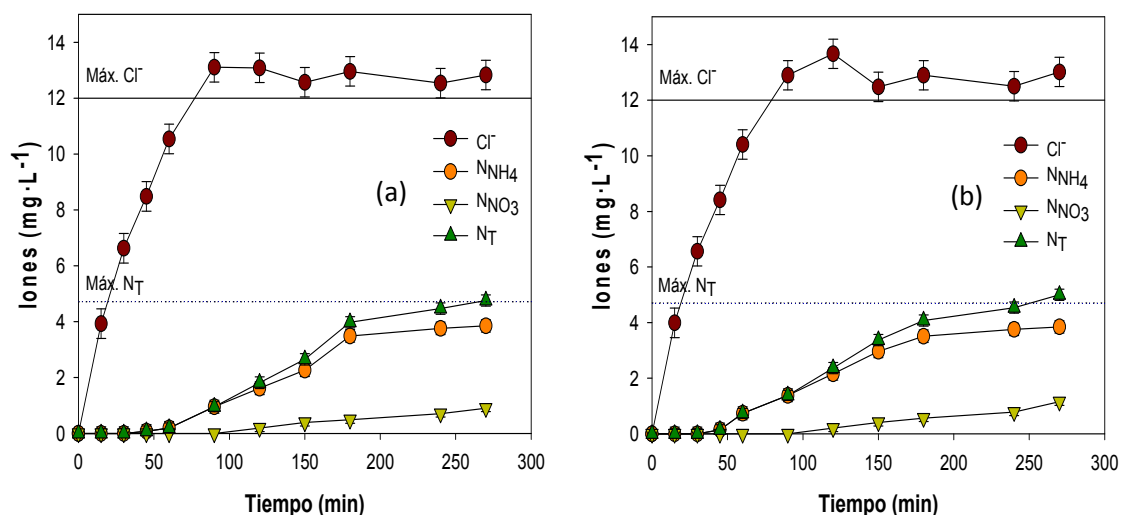


Figura 4.16. Evolución de los cloruros, amonio y nitratos liberados al medio durante la eliminación fotocatalítica de 50 mg·L⁻¹ de IMZ utilizando los catalizadores Evonik P25 (a) y EST-1023t (b).

Para ello, se siguió la reacción hasta la mineralización casi completa ($\text{TOC} < 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Para este estudio se pretendía, además de discernir el mecanismo de eliminación del compuesto, comparar los dos catalizadores seleccionados: Evonik P25 y EST-1023t.

Los experimentos descritos en este apartado se realizaron para una disolución de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil utilizando $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador y manteniendo el pH de reacción en 5.

A raíz de los resultados se puede confirmar la sustitución nucleofílica radicalaria sobre el anillo aromático, debido a la liberación estequiométrica de iones cloruro tras 120 minutos de irradiación.

Por su parte, los átomos de nitrógeno presentes en los imidazoles, como el imazalil, suelen liberarse al medio en forma de amonio, nitrito o nitrato, tras oxidación completa, mediante la previa formación de aminas o hidroxilaminas (Nohara et al., 1997).

En la Figura 4.16 se puede observar que la liberación de átomos de nitrógeno al medio en forma de nitratos es mucho más lenta que la de cloración y que el nitrógeno es liberado primero en forma de amonio, para después oxidarse a nitrato. Esto se encuentra en consonancia con lo descrito en la bibliografía (Hazime et al., 2012; Malato et al., 2007).

Cabe destacar que la toxicidad disminuye en un 70-80% tras la de cloración completa de la molécula (ver Figura 4.15 y Figura 4.16). En ese momento (90 minutos de iluminación), menos de la mitad del nitrógeno estequiométrico se encuentra liberado en forma inorgánica. Esto indica que la toxicidad remanente a tiempos de reacción superiores no es debida a compuestos orgánicos clorados, sino a la presencia de posibles hidroxibencenos o compuestos imidazólicos residuales.

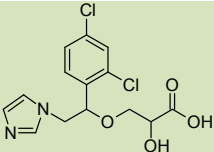
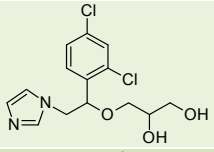
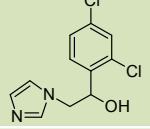
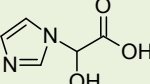
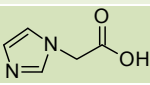
Los principales intermedios de degradación formados durante la eliminación fotocatalítica del imazalil fueron identificados mediante LC-MS. Los compuestos identificados se detallan en la Tabla 4.2.

Existen algunas referencias en las que se incluyen el compuesto II y una variante de los compuestos I y III (Genena et al., 2001; Genena et al., 2009; Hazime et al., 2012; Thurman et al., 2005), lo cual ratifica el estudio realizado como parte de este trabajo.

Sin embargo, otros subproductos fueron identificados en este trabajo, probablemente debido a las diferentes condiciones experimentales empleadas en este estudio con respecto a aquellos encontrados en bibliografía.

La evolución de los productos de degradación del imazalil con el tiempo se muestra en la Figura 4.17. Éstos son eliminados tras 120 minutos de irradiación, por lo que el TOC remanente tras este tiempo ($4.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para Evonik P25 y $6.67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para EST-1023t) se corresponde con otros intermedios, probablemente aminas, hidroxibencenos y ácidos carboxílicos.

Tabla 4.2. Intermedios identificados para la degradación de imazalil.

Número	Estructura	m/z	Fragmentos (potencial de colisión)
I		345	81.9 (15.5V), 171.9 (22.5V), 239.9 (10.5V)
II		331	68.9 (15.5V), 124.9 (31V), 202.9 (15.5V)
III		257	69.2 (12V), 124.2 (30.5V), 160.7 (20V)
IV		142	110.9 (10.5V), 81.3 (28V), 83.0 (19V)
V		126	58.6 (18.5V), 81.1 (19.5V), 109.1 (12V)

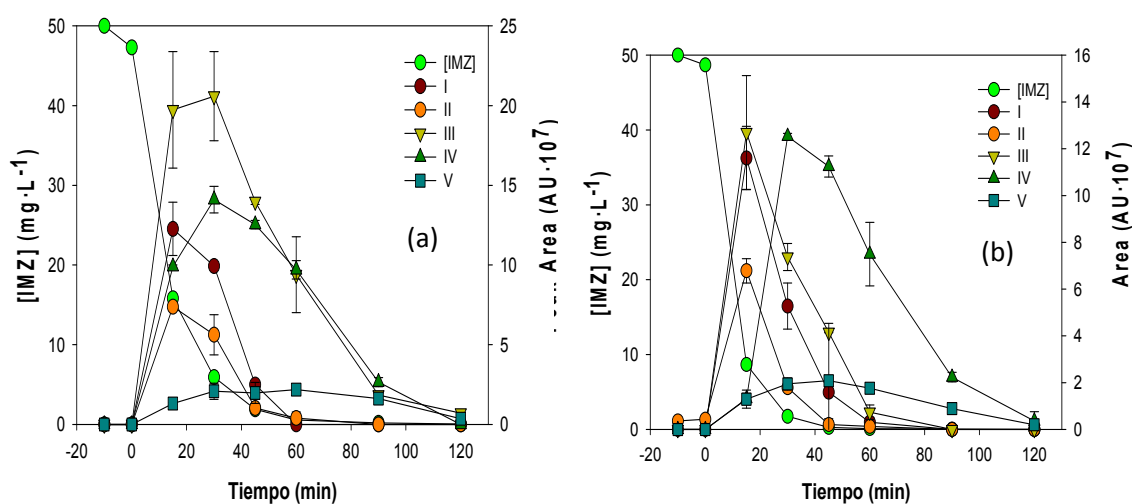


Figura 4.17. Eliminación de imazalil y evolución de diferentes intermedios producidos durante la eliminación fotocatalítica de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de IMZ utilizando los catalizadores Evonik P25 (a) y EST-1023t (b). Los datos para los intermedios están dados en unidades de área (eje Y – derecha).

Cabe mencionar que el intermedio IV se produce una vez comienza la oxidación de los intermedios I, II y III y, además, se elimina más lentamente cuando se utiliza el catalizador EST-1023t. Esto confirma que este catalizador es menos eficiente que el P25 en la eliminación de compuestos que son oxidados mediante adsorción sobre el catalizador, vía huecos, como es el caso de los ácidos carboxílicos. Este hecho puede estar relacionado con la menor área superficial que presenta el catalizador EST-1023t.

Se llevaron a cabo estudios de FTIR para la degradación fotocatalítica del imazalil con el objeto de obtener información complementaria acerca del mecanismo de eliminación del contaminante. Los resultados se muestran en la Figura 4.18.

Se puede ver como la intensidad de las bandas localizadas a 1715, 1692, 1472, 1420, 1381, 1262 y 1097 cm^{-1} aumenta a medida que transcurre la reacción. Las bandas localizadas a 1715 y 1692 cm^{-1} se atribuyen a la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{O})$, la banda ancha centrada en 1645 cm^{-1} se asocia a moléculas de agua y también a la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$, mientras que la banda localizada a 1472 cm^{-1} es característica de $\nu(\text{CH}_2)$ y aquella a 1262 cm^{-1} representa al grupo $\nu(\text{C}-\text{O})$.

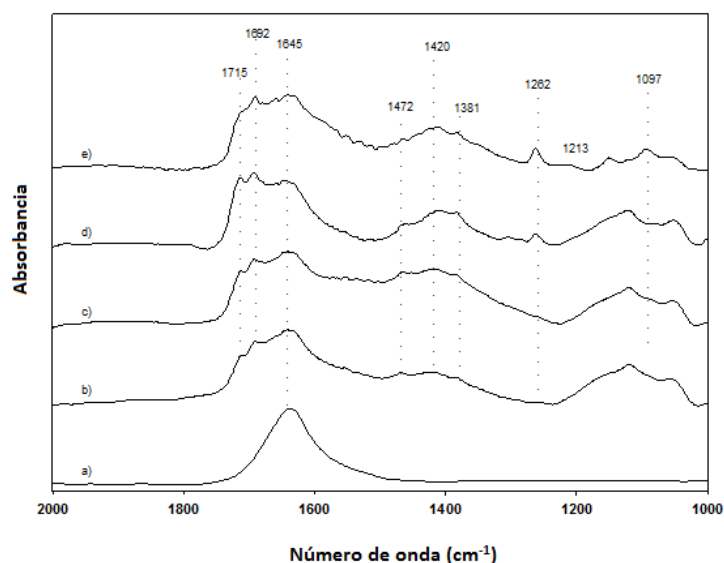


Figura 4.18. Espectros de FTIR de la interacción de imazalil y sus subproductos con Evonik P25 tras el equilibrio de adsorción (b), y 60 (c), 120 (d) y 240 (e) minutos de irradiación. (a) representa el espectro del catalizador solo.

Con esto, los espectros de FTIR indican que se están produciendo ácidos carboxílicos imidazólicos (Meislich, 1992; Colthup & Daly, 1990; Pouchert, 1981) durante la reacción, y

éstos se adsorben sobre la superficie del catalizador. Estos productos se corresponderían con los compuestos IV y V mostrados en la Tabla 4.2.

Conforme a los resultados obtenidos, se ha propuesto un mecanismo para la degradación de imazalil mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 . Éste se muestra en la Figura 4.19.

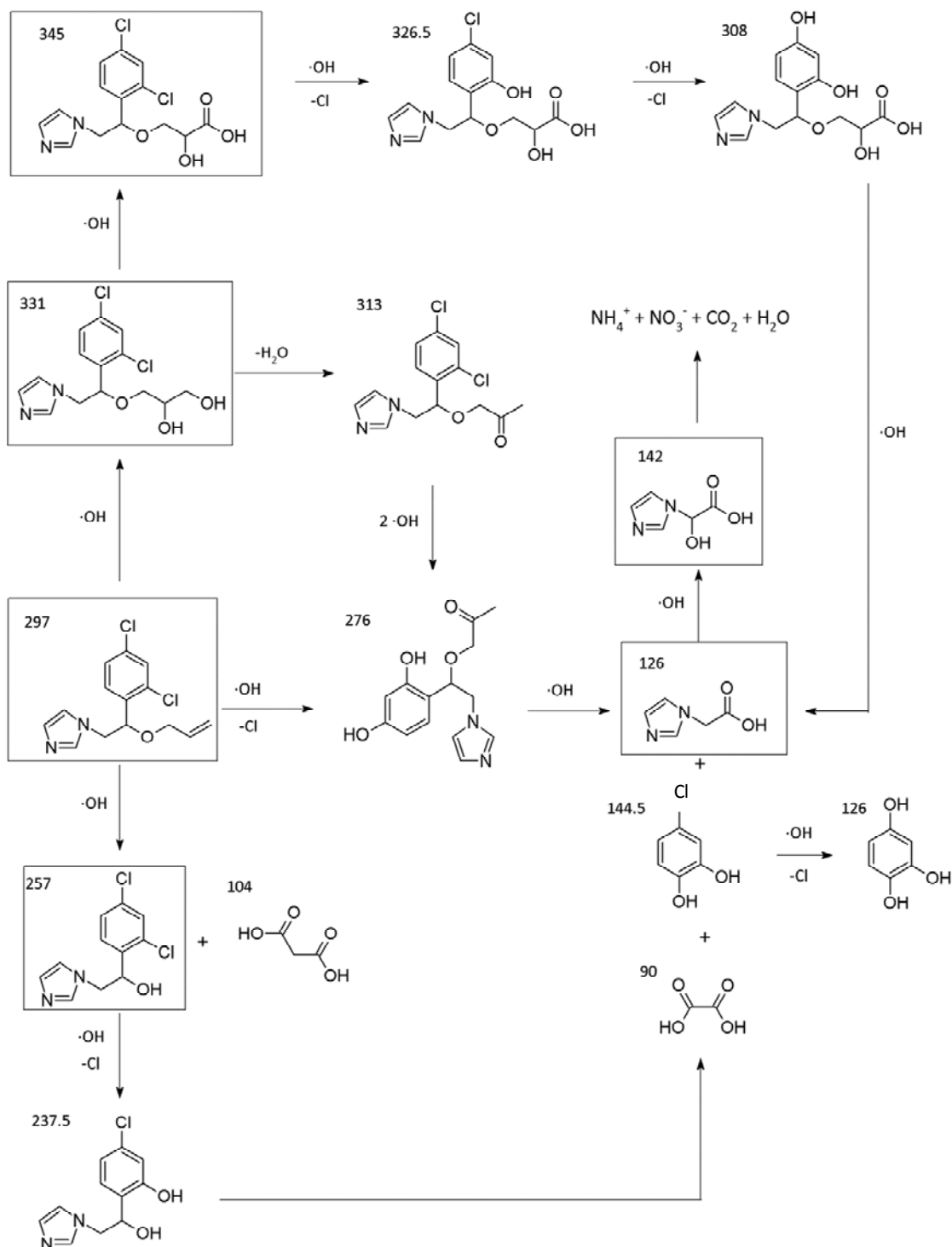


Figura 4.19. Mecanismo de degradación del fungicida imazalil por fotocatalisis heterogénea.

Se han determinados tres posibles vías para la degradación del imazalil mediante fotocátalisis con TiO_2 , obteniéndose como uno de los productos finales para cualquiera de las vías un ácido carboxílico imidazólico, lo cual concuerda con los estudios de FTIR.

En la primera vía, se obtiene el producto con m/z 257 por ataque de radicales hidroxilo u otras especies oxidantes sobre el éter de la molécula de imazalil (m/z 297) (Meislich, 1992). El alcohol con m/z 257 ha sido referenciado anteriormente (Genena, 2009; Hazime et al., 2012a) y es un compuesto que se oxida rápidamente, como se puede ver en la Figura 4.17. La cadena alquílica remanente probablemente se oxida para dar lugar a un ácido carboxílico mediante el mecanismo anti-Markovnikov.

Además, una sustitución nucleofílica radicalaria tiene lugar sobre el anillo aromático, de acuerdo con los resultados obtenidos por cromatografía iónica (ver Figura 4.16). Las otras dos vías consisten en la hidroxilación del imazalil previamente a la ruptura del éter.

4.11 Vías para la degradación de imazalil

La función de las especies, tales como radicales superóxido o radicales hidroxilo, que dan lugar a la fotooxidación de contaminantes orgánicos ha sido ampliamente estudiada para diversos compuestos. Con objeto de conocer detalladamente el mecanismo de degradación de las moléculas, se pretende discernir si la oxidación de los compuestos sigue una vía directa por mediación de los huecos generados en el fotocatalizador (ecuación 4.4) o si por el contrario el mecanismo se encuentra mediado por la formación y posterior ataque de radicales, preferentemente radicales $\cdot\text{OH}$, adsorbidos o libres, que son los que mayormente están atribuidos a las reacciones de fotooxidación (ecuaciones 4.5 y 4.6).



La oxidación directa vía huecos también es posible termodinámicamente, ya que los potenciales de oxidación de muchas moléculas orgánicas son inferiores al potencial de los huecos generados en la banda de valencia. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos, debido a su estructura, son oxidados preferentemente por la vía de huecos mediante un proceso photo-Kolbe (Mao & Schoneich, 1991). Por otra parte, se sabe que existen algunos compuestos que

son oxidados por una vía u otra dependiendo de las condiciones del medio, como el pH (Sun & Pignatello, 1995).

A partir de los resultados mostrados en las secciones anteriores, podría considerarse que el imazalil es una molécula cuya oxidación sigue principalmente la vía de radicales libres, tal como se comentó en las Secciones 4.6 y 4.10.

Para comprobar esta hipótesis, se realizaron experiencias de degradación de imazalil en presencia de un alcohol de cadena corta, que actúa como *scavenger* de radicales. Con esto, se pretendió suprimir la disponibilidad de los radicales $\cdot\text{OH}$ para su reacción con las moléculas de imazalil. Para ello se introdujo isopropanol (i-PrOH) en el sistema. El i-PrOH es uno de los alcoholes más fácilmente oxidados por radicales hidroxilo, siendo su constante de velocidad $1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Se sabe que el isopropanol es un buen *scavenger* de radicales hidroxilo, y se utiliza ampliamente para discernir entre la oxidación de moléculas vía huecos o radicales (Chen et al., 2005; Doorslaer et al., 2012; Hazime et al., 2012). Se añadió una concentración 50 y 500 veces superior de i-PrOH que de imazalil al sistema fotocatalítico con el objeto de evaluar la influencia del alcohol sobre el proceso fotocatalítico de degradación del fungicida. La relación de concentraciones de i-PrOH/imazalil añadida se ha denominado α . Los resultados se pueden apreciar en la Figura 4.20. Al igual que en las secciones anteriores, el estudio fue realizado manteniendo el pH de trabajo en 5.

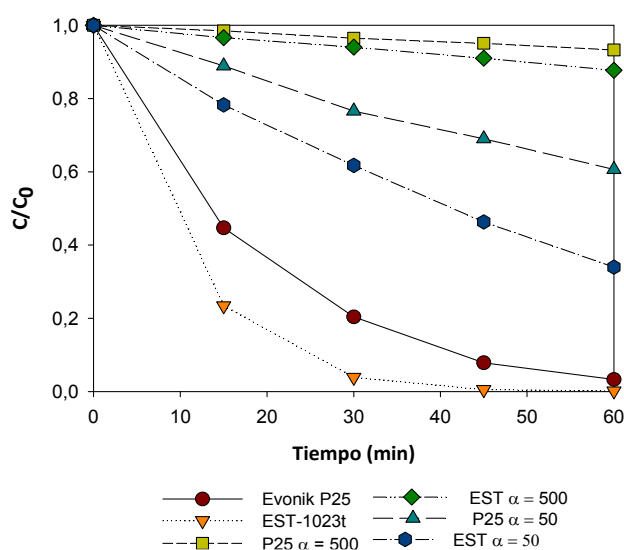


Figura 4.20. Perfiles de degradación de imazalil (C/C_0) para la eliminación fotocatalítica del fungicida usando los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t en ausencia y presencia de i-PrOH ($\alpha = 50$ y 500).

Cabe destacar que se hicieron estudios preliminares para evaluar si la adición de i-PrOH, en las concentraciones aquí empleadas, afectaba a la adsorción del compuesto a degradar, y se comprobó que la adsorción de imazalil no resulta afectada por la adición de 100 mM del alcohol ($\alpha = 500$). Con esto se puede afirmar que el i-PrOH no compite con el imazalil por centros de adsorción bajo las condiciones estudiadas.

Los resultados mostrados en la Figura 4.20 indican que la oxidación del fungicida imazalil mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , bajo las condiciones estudiadas, sigue principalmente la vía radicalaria, en la que los radicales hidroxilo juegan un papel fundamental. Tal es así que la degradación del fungicida se inhibe prácticamente al 100% al añadir al sistema catalítico i-PrOH en una relación i-PrOH:IMZ de 500. Esto ratifica lo descrito en la *Sección 4.10* y se encuentra de acuerdo con lo descrito por otros autores (Hazime et al., 2012).

Además, si se comparan los perfiles de degradación obtenidos para el sistema sin adición de i-PrOH y aquel en el que la adición del alcohol fue de $\alpha = 50$, se aprecia que tras 60 minutos de iluminación la inhibición producida por la presencia de i-PrOH es significativamente superior al emplear el catalizador Evonik P25.

De acuerdo con lo descrito anteriormente, esto pudiera sugerir que, efectivamente, el catalizador EST-1023t es capaz de generar una mayor cantidad de radicales hidroxilo bajo las condiciones estudiadas.

4.12 Empleo de coadyuvantes en la oxidación

Con el objeto de evitar la recombinación de los pares e^-/h^+ , se añaden aceptores de electrones al sistema, siendo el más habitual el oxígeno. Otros aceptores que pueden ser añadidos además de este son el peróxido de hidrógeno o el anión persulfato, entre otros, habiéndose publicado una notable mejora de la degradación de diversos contaminantes mediante esta táctica (Grätzel, Jirousek & Grätzel, 1990; Maillard, Guillard & Pichat, 1992; Malato et al., 1998; Tanaka, Hisanaga & Harada, 1989).

Para evaluar el efecto de la adición de H_2O_2 se realizaron experimentos añadiendo distintas concentraciones de H_2O_2 (entre 150 y 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a la degradación de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil a pH 5 utilizando para ello los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t.

Las experiencias constaron de una etapa de 15 minutos para establecer el equilibrio de adsorción del contaminante sobre el catalizador, y una posterior etapa de iluminación de dos

horas. El H_2O_2 fue añadido al sistema tras haberse establecido el equilibrio de adsorción y antes de comenzar la iluminación.

Los resultados se muestran en la Figura 4.21. Como se puede observar, la adición de hasta 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 da lugar a un aumento en las constantes aparentes de velocidad.

Adiciones superiores resultan perjudiciales, produciéndose un descenso en la constante aparente de velocidad de eliminación de imazalil a medida que aumenta la concentración añadida de H_2O_2 . Por tanto, se puede establecer que 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 es la concentración óptima a añadir para que la eliminación de imazalil sea favorecida.

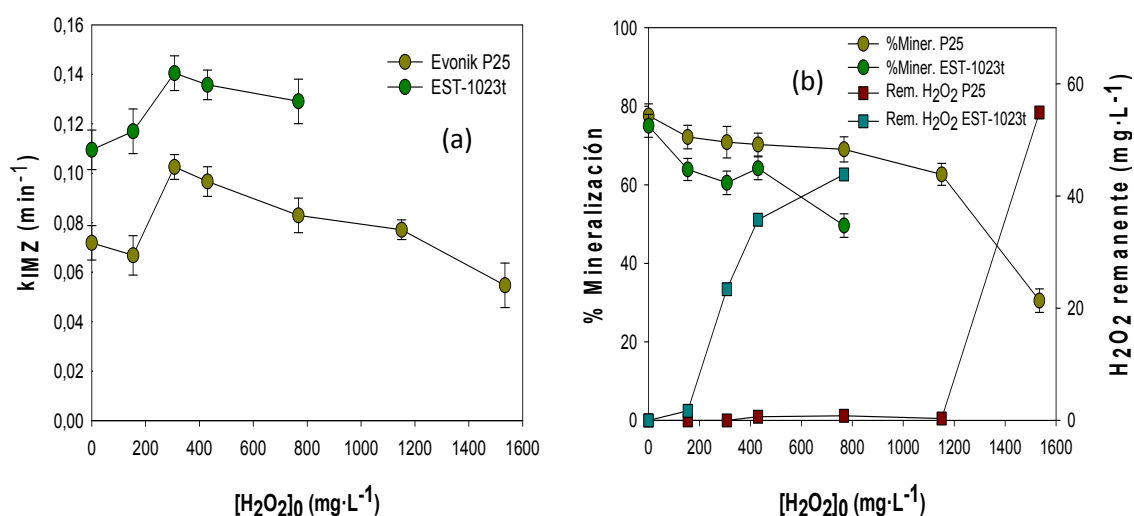


Figura 4.21. Constante aparente de velocidad (a) y porcentaje de mineralización tras dos horas de iluminación y H_2O_2 remanente (b) para la eliminación de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil a pH 5 utilizando Evonik P25 o EST-1023t como catalizadores y con la adición de distintas concentraciones de H_2O_2 .

Sin embargo, la adición de H_2O_2 produce un efecto inhibitorio sobre la mineralización. Este efecto es menos pronunciado cuando se utiliza Evonik P25 como catalizador. En este sentido se puede ver como la adición de 770 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 provoca un descenso marcado de la mineralización cuando se emplea el catalizador EST-1023t.

Este descenso de mineralización tiene lugar al añadir una cantidad mucho mayor de H_2O_2 , en concreto 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, si el catalizador empleado es Evonik P25. Esta diferencia se atribuye a la mayor capacidad del catalizador EST-1023t para producir H_2O_2 , que concuerda con lo observado en estudios anteriores (Araña et al., 2010; Seck et al., 2012).

4.13 Conclusiones

A continuación se resumen los resultados más relevantes de este capítulo.

- La degradación fotocatalítica del imazalil sigue una cinética de pseudo-primer orden. Sin embargo, no se ha podido confirmar su ajuste al modelo de Langmuir-Hinshelwood.
- La adsorción del fungicida sobre catalizadores basados en TiO_2 es significativa sólo a pH superiores a 7.
- La isoterma de Freundlich se ajusta correctamente a los datos experimentales obtenidos para la adsorción de imazalil.
- Un *screening* de catalizadores indica que los catalizadores más adecuados para la degradación del compuesto estudiado son aquellos con un mayor tamaño de cristalito de anatasa.
- Los catalizadores sin contenido en rutilo no ofrecen buenos resultados en la eliminación del compuesto.
- Asimismo, los catalizadores conteniendo Pt fotodepositado resultan en una disminución de la constante aparente de velocidad para las cinéticas estudiadas.
- Entre los catalizadores estudiados, los más efectivos en cuanto a la eliminación de imazalil fueron los sintetizados en el laboratorio (ECT-1023t, EST-1023t y ET-973t), seguidos del catalizador comercial Evonik P25.
- Se demuestra a lo largo del estudio que el catalizador EST-1023t es capaz de producir una mayor cantidad de radicales hidroxilo que el Evonik P25.
- Se determina el mecanismo de degradación del compuesto, observándose que la mayor parte de los intermedios son compuestos hidroxilados.

- Se confirma la liberación de los átomos de Cl y N al medio a lo largo del proceso fotocatalítico, así como la detoxificación de la muestra tras la eliminación completa del compuesto parental (con el microorganismo *V. fischeri*).
- La especie *L. minor* ofrece una mayor sensibilidad que *V. fischeri* hacia los intermedios de degradación de imazalil.
- El compuesto imazalil es degradado fotocatalíticamente principalmente por la vía de radicales libres.
- La adición de hasta 300 mg·L⁻¹ de H₂O₂ produce un incremento en la constante aparente de velocidad de imazalil, siendo este efecto más pronunciado para el catalizador Evonik P25 que para EST-1023t.

4.14 Referencias

- Agrios, A.G. & Pichat, P. (2006). Recombination rate of photogenerated charges versus surface area: Opposing effects of TiO₂ sintering temperature on photocatalytic removal of phenol, anisole, and pyridine in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180(1-2), 130–135.
- Ahmed, S. M. & Maksimov, D. (1969). Studies of the double layer on cassiterite and rutile. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29(1), 97–104.
- Alexander, M. (1999). *Biodegradation and bioremediation* (2^o ed., p. 455). California, USA: Academic Press.
- Ambrus, Z., Mogyorósi, K., Szalai, Á., Alapi, T., Demeter, K., Dombi, A., Sipos, P. (2008). Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ with tailor-made rutile to anatase ratio. *Applied Catalysis A: General*, 340(2), 153–161.
- Araña, J., Garriga i Cabo, C., Fernández Rodríguez, C., Herrera Melián, J.A., Ortega Méndez, J.A., Doña Rodríguez, J. M., Pérez Peña, J. (2008). Combining TiO₂-photocatalysis and wetland reactors for the efficient treatment of pesticides. *Chemosphere*, 71(4), 788–794.

- Araña, J., Doña-Rodríguez, J.M., Portillo-Carrizo, D., Fernández-Rodríguez, C., Pérez-Peña, J., González-Díaz, O., Navío, J.A., Macías, M. (2010). Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B : Environmental*, 100, 346–354.
- Arroyave Rojas, J.A., Garcés Giraldo, L.F., Cruz Castellanos, A.F. (2007). Fotodegradación de las aguas residuales con pesticida Mertect en la industria bananera empleando fotocátalisis con dióxido de titanio y lámpara de luz ultravioleta. *Revista Lasallista de Investigación*, 4(1), 1–7.
- Bacsa, R.R. & Kiwi, J. (1998). Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of *p*-coumaric acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 19–29.
- Bahnemann, D., Kholuiskaya, S., Dillert, R., Kulak, A., Kokorin, A. (2002). Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(2), 161–169.
- Billik, P. & Plesch, G. (2007). Mechanochemical synthesis of anatase and rutile nanopowders from TiOSO₄. *Materials Letters*, 61(4-5), 1183–1186.
- BOC (2015). Decreto 33/2015, Pub. L. No. 63, 6870-6920. España.
- BOE (2007). Real Decreto 1620/2007, Pub. L. No. 294, 50639-50661. España.
- Burrows, H.D., Canle, M.L., Santaballa, J.A., Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67, 71–108.
- Chen, J., Yiacoumi, S. & Blaydes, T.G. (1996). Equilibrium and kinetic studies of copper adsorption by activated carbon. *Separations Technology*, 6(2), 133–146.
- Chen, Y., Yang, S., Wang, K., Lou, L. (2005). Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172, 47–54.
- Colón, G., Sánchez-España, J. M., Hidalgo, M. C., Navío, J. A. (2006). Effect of TiO₂ acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179(1-2), 20–27.

- Colthup, N. B. & Daly, L. H. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (3rd ed., p. 547). Nueva York: Academic Press.
- Doorslaer, X., Heynderickx, P.M., Demeestere, K., Debevere, K., Langenhove, H., Dewulf, J. (2012). TiO₂ mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: operational variables and scavenger study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 112, 150–156.
- DOUE. (1997). Reg. 97/73/CE, L353, 26–28. Unión Europea.
- DOUE. (2005). Reg. 396/2005/CE, L70, 1–16. Unión Europea.
- European Commission Health & Consumer Directorate (2007). Safety of the food chain. Imazalil 1688/VI/97. Unión Europea.
- FAO (2001). *FAO specifications and evaluations for plant protection products: Imazalil* (p. 27). Roma: FAO.
- Felipe Izquierdo, F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C. (2004). *Cinética de las reacciones químicas* (p. 307). Barcelona: Edicions de la Universitat de Barcelona.
- Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., Nieves, F. (2003). Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research*, 37(13), 3180–3188.
- Fernández-Nieves, A. & De las Nieves, F. J. (1999). The role of ζ potential in the colloidal stability of different TiO₂/electrolyte solution interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 148, 231–243.
- Fernández-Rodríguez, C., Doña-Rodríguez, J.M., González-Díaz, O., Seck, I., Zerbani, D., Portillo, D. (2012). Synthesis of highly photoactive TiO₂ and Pt/TiO₂ nanocatalysts for substrate-specific photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 383–389.
- EFSA (2010). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance imazalil. *EFSA Journal*, 8(3), 1526.

- Genena, A.K., Luiz, D.B., Gebhardt, W., Moreira, R., José, H.J., Schröder, H.F. (2001). Imazalil degradation upon applying ozone—transformation products, kinetics, and toxicity of treated aqueous solutions. *Ozone: Science & Engineering*, 33, 308–328.
- Genena, A. K. (2009). Tratamento de efluente agroindustrial contend compostos persistentes por meio dos processos de coagulação-floculação, Fenton, foto-Fenton, foto-peroxidação e ozonização. Tesis Doctoral: Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Gerischer, H. & Heller, A. (1991). The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *Journal of Physical Chemistry*, 95(13), 5261–5267.
- Gonzalez-Reyes, L., Hernández-Pérez, I., Robles Hernández, F.C., Rosales, H.D., Arce-Estrada, E.M. (2008). Sonochemical synthesis of nanostructured anatase and study of the kinetics among phase transformation and coarsening as a function of heat treatment conditions. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(8), 1585–1594.
- Grätzel, C. K., Jirousek, M. & Grätzel, M. (1990). Decomposition of organophosphorus compounds on photoactivated TiO_2 surfaces. *Journal of Molecular Catalysis*, 60(3), 375–387.
- Hazime, R., Ferronato, C., Fine, L., Salvador, A., Jaber, F., Chovelon, J. (2012). Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO_2 and influence of alcohols on the degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 90–99.
- Hazime, R., Nguyen, Q. H., Ferronato, C., Huynh, T. K. X., Jaber, F., Chovelon, J. (2013). Optimization of imazalil removal in the system $\text{UV/TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133, 519–526.
- Hazime, R., Nguyen, Q. H., Ferronato, C., Salvador, A., Jaber, F., Chovelon, J. (2014). Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO_2 , $\text{UV/K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $\text{UV/TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 286–291.
- Herrmann, J. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 461–468.

- Hidalgo, M. C., Maicu, M., Navío, J. A., Colón, G. (2008). Study of the synergic effect of sulphate pre-treatment and platinisation on the highly improved photocatalytic activity of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, 49–55.
- Hu, L., Flanders, P. M., Miller, P. L., Strathmann, T. J. (2007). Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, 41(12), 2612–2626.
- Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., Thurnauer, M. C. (2003). Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 4545–4549.
- Janssen, M. J. & Stein, H. (1986). The TiO₂/electrolyte solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(1), 112–118.
- Kosmulski, M. (2002). The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Advances in Colloid and Interface Science*, 99(3), 255–264.
- Kosmulski, M. (2009). pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2), 439–48.
- Li, G., Richter, C.P., Milot, R.L., Cai, L., Schmuttenmaer, C.A., Crabtree, R.H., Batista, V. S. (2009). Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, 45, 10078–10085.
- Li, X., Chen, C. & Zhao, J. (2001). Mechanism of photodecomposition of H₂O₂ on TiO₂ surfaces under visible light irradiation. *Langmuir*, 17, 4118–4122.
- Maillard, C., Guillard, C. & Pichat, P. (1992). Comparative effects of the TiO₂-UV, H₂O₂-UV, H₂O₂-Fe²⁺ systems on the disappearance rate of benzamide and 4-hydroxybenzamide in water. *Chemosphere*, 24(8), 1085–1094.
- Malato, S. (2007). Wastewater treatment by advanced oxidation processes (solar photocatalysis in degradation of industrial contaminants). *In Innovative processes and practices for wastewater treatment and re-use* (p. 46). Turquía: Innova-Med.
- Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Braun, B., Maldonado, M. I. (1998). Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17(4), 347–356.

- Mao, Y., Schoneich, C. & Asmus, K. D. (1991). Identification of organic acids and other intermediates in oxidative degradation of chlorinated ethanes on titania surfaces en route to mineralization: a combined photocatalytic and radiation chemical study. *Journal of Physical Chemistry*, 95, 10080–10089.
- Mazellier, P., Leroy, É. & Legube, B. (2002). Photochemical behavior of the fungicide carbendazim in dilute aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153(1-3), 221–227.
- Mechiakh, R., Sedrine, N. Ben, Karyauoi, M., Chtourou, R. (2011). Annealing temperature effect on the properties of mercury-doped TiO₂ films prepared by sol–gel dip-coating technique. *Applied Surface Science*, 257(13), 5529–5534.
- Meislich (1992). *Química orgánica* (p. 355). Bogotá, Colombia: McGraw-Hill.
- Nohara, K., Hidaka, H., Pelizzetti, E., Serpone, N. (1997). Processes of formation of NH₄⁺ and NO₃[−] ions during the photocatalyzed oxidation of N-containing compounds at the titania/water interface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 102(2-3), 265–272.
- Pichat, P., Guillard, C., Amalric, L., Renard, A. C., Plaidy, O. (1995). Assessment of the importance of the role of H₂O₂ and O₂^{•−} in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38(1-4), 391–399.
- Pouchert, C. (1981). *Aldrich Library of Infrared Spectra* (3rd ed., p. 1850). Milwaukee: Aldrich Chemical Co.
- Pruden, L. & Ollis, D. (1981). Photoassisted heterogeneous catalysis: rate equations for oxidation of 2-methyl-2-butyl-alcohol and isobutane. *Journal of Catalysis*, 67 (1), 35–48.
- Pruden, L & Ollis, D. (1983). Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, 82(2), 404–417.
- Ren, R., Li, K., Zhang, C., Liu, D., Sun, J. (2011). Biosorption of tetradecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on activated sludge: kinetic, thermodynamic and reaction mechanisms. *Bioresource Technology*, 102(4), 3799–804.

- Rincón, A. G. & Pulgarin, C. (2006). Comparative evaluation of Fe^{3+} and TiO_2 photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(3-4), 222–231.
- Rivera, A. P., Tanaka, K. & Hisanaga, T. (1993). Photocatalytic degradation of pollutant over TiO_2 in different crystal structures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 3(1), 37–44.
- Sakata, T., Kawai, T. & Hashimoto, K. (1982). Photochemical diode model of Pt/TiO_2 particle and its photocatalytic activity. *Chemical Physics Letters*, 88(1), 50–54.
- Sakthivel, S., Shankar, M.V, Palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D.W., Murugesan, V. (2004). Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst. *Water Research*, 38(13), 3001–3008.
- Sánchez, L. D., Taxt-Lamolle, S. F. M., Hole, E. O., Krivokapić, A., Sagstuen, E., Haugen, H. J. (2013). TiO_2 suspension exposed to H_2O_2 in ambient light or darkness: degradation of methylene blue and EPR evidence for radical oxygen species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 662–667.
- Seck, E. I., Doña-Rodríguez, J. M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Araña, J., Pérez-Peña, J. (2012). Photocatalytical removal of bentazon using commercial and sol-gel synthesized nanocrystalline TiO_2 : operational parameters optimization and toxicity studies. *Chemical Engineering Journal*, 203, 52–62.
- Seck, E. I., Doña-Rodríguez, J. M., Pulido Melián, E., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Portillo-Carrizo, D., Pérez-Peña, J. (2013). Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 400, 31–40.
- Singh, H. K., Saquib, M., Haque, M. M., Muneer, M., Bahnemann, D. W. (2007). Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264(1-2), 66–72.

- Sun, Y. & Pignatello, J. J. (1995). Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the titanium dioxide photocatalytic oxidation of 2,4-D. *Environmental Science & Technology*, 29(8), 2065–2072.
- Tanaka, K., Capule, M. F. V. & Hisanaga, T. (1991). Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*, 187(1-2), 73–76.
- Tanaka, K., Hisanaga, T. & Harada, K. (1989). Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 48(1), 155–159.
- Thurman, E. M., Ferrer, I., Zweigenbaum, J. A., Garc, J. F., Woodman, M., Fern, A. R. (2005). Discovering metabolites of post-harvest fungicides in citrus with liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry and ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1082 (1), 71-80.
- Tseng, R. L., Wu, F. C. & Juang, R. S. (2003). Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon*, 41(3), 487–495.
- Turchi, C. (1989). Mixed reactant photocatalysis: Intermediates and mutual rate inhibition. *Journal of Catalysis*, 119(2), 483–496.
- Veselý, M., Čeppan, M., Brezová, V., Lapčík, L. (1991). Photocatalytic degradation of hydroxyethylcellulose in aqueous Pt-TiO₂ suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 61(3), 399–406.
- Wiese, G. & Healy, T. (1975). Adsorption of Al(III) at the TiO₂-H₂O interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 51(3), 434–442.
- Yang, C. C. & Li, S. (2008). Size, dimensionality, and constituent stoichiometry dependence of band-gap energies in semiconductor quantum dots and wires. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(8), 2851–2856.
- Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Rodríguez, J. J. (2005). Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, 39, 9295–9302.

- Zhang, H. & Banfield, J. F. (2000). Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 . *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 3481–3487.
- Zhang, Z., Wang, C., Zakaria, R., Ying, J. Y. (1998). Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 10871–10878.

CAPÍTULO 5

Efecto de la matriz acuosa sobre el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales contaminadas con imazalil



5 Efecto de la matriz acuosa sobre el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales contaminadas con imazalil

5.1 Introducción

El empleo de fungicidas resulta necesario en la agricultura para evitar la aparición de enfermedades post-cosecha de la fruta y verdura. Estas enfermedades suelen proliferar durante el transporte y almacenamiento de los alimentos. Entre las sustancias más empleadas en la Unión Europea para el tratamiento post-cosecha de fruta se encuentra el imazalil, que es un fungicida de amplio espectro que se utiliza en el lavado de plátanos, manzanas, peras, naranjas, etc (Kader & Pelayo Zaldívar, 2011; Viñas et al., 2013).

El agua de lavado resultante, agua residual contaminada con imazalil, debe ser tratada antes de ser vertida al alcantarillado, de acuerdo con las diversas normativas europeas, estatales y autonómicas, por las que no está permitido verter al alcantarillado concentraciones superiores a $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cualquier pesticida. Así, muchos países han establecido una legislación para controlar el uso y vertido de pesticidas y fungicidas, estableciéndose una concentración límite permitida para algunas sustancias (incluyendo al imazalil) en la fruta (MRL) (DOUE, 2005; DOUE, 2009) y en el agua residual (MCL) (Hamilton et al., 2003).

Teniendo en cuenta esta problemática, en el presente capítulo se abordó el tratamiento de aguas residuales post-cosecha. Para ello se recogieron muestras de agua residual procedente de distintas cooperativas agrícolas que emplean imazalil como fungicida post-cosecha. Las aguas residuales recolectadas pueden presentar significativas diferencias en cuanto a su composición debido, principalmente, a la manera de trabajar de cada cooperativa. Concretamente, la cantidad de fruta procesada, el origen del agua empleada en el proceso post-cosecha, el volumen de caldo fungicida empleado en el proceso, la adición de cicatrizantes como el sulfato de aluminio, o la frecuencia con la que el agua de lavado es renovada son factores fundamentales a tener en cuenta a la hora de aplicar un tratamiento fotocatalítico a estas aguas. Generalmente, cada empresa emplea un tratamiento post-cosecha acorde a su capacidad de producción (COPLACA, 2004).

Habitualmente, las cooperativas agrícolas emplean agua corriente o agua de pozo adecuadamente tratada en el proceso post-cosecha. Además, en función de la producción, algunas empresas emplean una sola etapa de lavado de la fruta, otras dos y otras tres etapas

de lavado conectadas en serie. Asimismo, estos ciclos de lavado pueden estar compuestos por tanques, túneles de limpieza o cascadas. Por tanto, el volumen de agua residual generado depende, no sólo de la cantidad de fruta procesada, sino también del procedimiento empleado en la post-cosecha de frutas y la maquinaria instalada para tal fin.

Por otra parte, uno de los compuestos más frecuentes en estas aguas residuales es el sulfato de aluminio, que es frecuentemente empleado en el proceso post-cosecha debido a dos factores: por un lado, este agente floculante permite retardar la renovación del agua de lavado de la fruta (COPLACA, 2004), y, por otro, este compuesto actúa como cicatrizante de posibles heridas que haya sufrido la fruta en el proceso de recolecta o transporte. La presencia de sulfato de aluminio y/o imazalil en el agua de lavado provoca un descenso en el pH, lo cual puede ser perjudicial para el adecuado mantenimiento de algunos componentes de la maquinaria post-cosecha, que pudieran sufrir de corrosión. Por ello, en algunas cooperativas agrícolas se añade al agua hidróxido de calcio con el objeto de incrementar su pH y prevenir desperfectos por corrosión.

Cabe destacar que las aguas residuales generadas en los procesos agrícolas descritos no pueden ser tratadas mediante procesos biológicos convencionales, debido a la baja biodegradabilidad del fungicida imazalil (EPA, 2013; FAO, 2001). En este sentido, las técnicas avanzadas de oxidación, como se ha indicado en el *Capítulo 4*, pueden suponer una vía apropiada para la eliminación de imazalil en agua desionizada (Amir et al., 2006; Hazime et al., 2012; Arroyave Rojas et al., 2007; Santiago et al., 2013). Sin embargo, la presencia de iones inorgánicos en la matriz acuosa ha demostrado tener un efecto inhibitor sobre estas técnicas para la eliminación de contaminantes orgánicos (Afzal et al., 2012; Brezovb et al., 1995; Yap & Lim, 2011; Zhang et al., 2012). Por ello resulta necesario profundizar en este aspecto, con objeto de optimizar el proceso de eliminación del contaminante al trabajar con aguas residuales de distinta procedencia.

De esta forma, el objetivo de este capítulo es la optimización de la eliminación de imazalil presente en el agua residual procedente de la industria agrícola mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 . Para ello se han empleado los dos catalizadores: Evonik P25 (comercial) y EST-1023t (sintetizado en el laboratorio), que presentaron mayores eficiencias en los estudios realizados en el *Capítulo 4*. Ambos catalizadores han mostrado ser efectivos para la degradación y mineralización de imazalil en agua desionizada (Santiago et al., 2013).

5.2 Caracterización del agua a tratar

Las principales cooperativas empaquetadoras de plátanos de la isla de Gran Canaria, donde se ha llevado a cabo este estudio, se encuentran enumeradas en la Tabla 5.1.

Entre ellas, las cooperativas 1 y 5 han colaborado en el desarrollo de este estudio mediante el suministro de muestras de agua residual.

Tabla 5.1. Listado de las principales cooperativas agrícolas de Gran Canaria.

Cooperativa	Procesado de fruta (Tn/año)	Producción de agua residual (m ³ /semana)
1	10000	63
2	25200	540
3	18000	120
4	4500	15
5	2400	9.5
6	1000	8.8

Todas estas empresas utilizan imazalil, bajo el nombre comercial de Fruitgard-IS-7.5, como fungicida en el tratamiento post-cosecha de la fruta. Sin embargo, el proceso productivo de las dos cooperativas colaboradoras es completamente diferente.

5.2.1 Cooperativa de fruta número 1

La compañía número 1 cuenta con una pequeña planta de ósmosis inversa con la que realizan un pretratamiento del agua de un pozo costero de su propiedad. El agua resultante es utilizada en el proceso post-cosecha para lavar la fruta. El proceso productivo consta de tres etapas de lavado, como se puede observar en la Figura 5.1.

La primera etapa consiste en pulverizar agua sobre la fruta en racimos con el fin de eliminar las partículas más gruesas y el polvo que pueda traer la fruta desde los lugares de cultivo.

El segundo lavado comprende unas cubas donde se introduce la fruta ya desmanillada con el fin de eliminar posibles restos de polvo o suciedad que no hayan sido eliminados en el primer lavado. En esta etapa se le añade al agua sulfato de aluminio como coagulante de la suciedad y a la vez como cicatrizante de posibles heridas que puedan haberse producido en la piel de la fruta.



Figura 5.1. Primer (izquierda), segundo y tercer (derecha) lavados en el proceso post-cosecha de la cooperativa número 1.

En el tercer lavado se emplea un caldo fungicida a base de imazalil que es aplicado mediante cascada.

El agua empleada en el primer lavado de la fruta es renovada a diario debido a la gran suciedad acumulada durante la jornada. Esto supone unos 10 000 litros de agua. Por su parte, el agua del segundo y tercer lavado es renovada dos veces a la semana, y supone otros 6 500 litros de agua en total. Éste es el agua contaminada con restos de aluminio disuelto e imazalil que debe ser tratada adecuadamente antes de ser vertida al alcantarillado o reutilizada para regadío.

5.2.2 Cooperativa de fruta número 5

La empresa número cinco es una cooperativa pequeña donde se emplea agua de abasto en el tratamiento post-cosecha. Éste consta de dos etapas, componiéndose la primera de un pequeño túnel de lavado donde se pulveriza agua a presión sobre los plátanos ya desmanillados, y una segunda etapa donde se aplica una cascada de agua con imazalil a los plátanos que pasan por una cinta transportadora.

El agua de la primera etapa supone unos 2500 litros y es renovada tres veces a lo largo de la semana, mientras que el agua de la cascada es renovada semanalmente y supone 2000 litros de agua contaminada con imazalil.

En la Figura 5.2 se muestra la entrada de la fruta al túnel de lavado (a), la misma una vez dentro del dispositivo de lavado a presión (b) y su posterior aplicación del caldo fungicida en cascada (c).

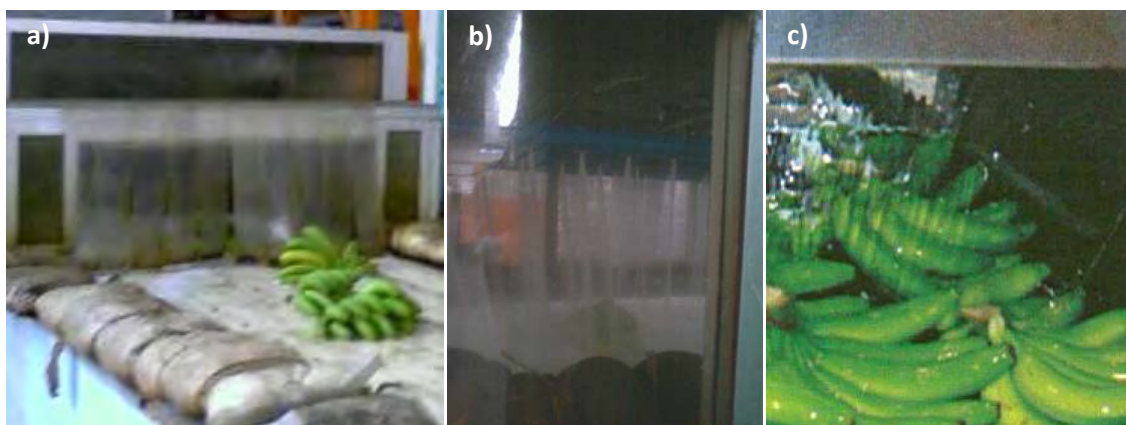


Figura 5.2. Primer (a y b) y segundo (c) lavado en el proceso post-cosecha de la cooperativa número 5.

5.2.3 Muestreo y análisis del agua residual a tratar

Se realizaron varios muestreos de agua residual de las cooperativas 1 y 5 durante los años 2011 a 2014. En concreto, se realizó una media de cuatro muestreos por año en la cooperativa 1 (años 2011 a 2014), y dos muestreos por año en la cooperativa 5 (sólo los años 2011 y 2014).

La media de los análisis realizados para las aguas de ambas empresas se muestra en la Tabla 5.2. Las muestras 1 y 2 corresponden a las cooperativas 1 y 5, respectivamente.

Como se puede observar en la Tabla 5.2, la concentración de imazalil puede variar significativamente dependiendo de la cooperativa. Esto se encuentra relacionado con el proceso productivo empleado, el tipo de agua empleada en la post-cosecha así como la cantidad de fruta procesada. Así, diferentes vertidos de la misma cooperativa pueden contener distintas concentraciones de imazalil.

La principal diferencia que se puede observar entre las aguas residuales de las cooperativas 1 y 5 es la cantidad de carbono orgánico total (COT) y DQO que presentan. Así, la muestra número 2 contiene una mayor cantidad de materia orgánica.

Si se analiza la estequiometría entre la concentración de imazalil y el carbono orgánico total, se deduce que solo el 7.38% del COT de la muestra número 2 corresponde al imazalil contenido en la misma. La materia orgánica remanente puede ser debida a suciedad procedente de la fruta lavada y, mayormente, al lixiviado de lignocelulosa contenida en la cáscara de la fruta y los restos vegetales. En concreto, el agua residual procedente de la cooperativa número 5 presenta un color oscuro marrón característico que indica la lixiviación de lignina (Martín-González et al., 2014).

Tabla 5.2. Análisis de las aguas residuales de las cooperativas colaboradoras y límites legales para la reutilización y vertido al alcantarillado.

Parametros	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 2 -Pretratada-	MCL para reutilización (BOE, 2007)	MCL para vertido (BOC, 2015)
Imazalil ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	45.20 ± 4.96	9.40 ± 3.01	9.53	0.05	0.05
pH	4.02	7.60	4.55	6.5 – 8.5	5.5 – 9.5
TSS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	39	124	13	80	1200
BOD ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	15	14	12	40	1000
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	93.01	297.60	27.06	160	1600
Turbidez (NTU)	56.9	47.4	3.3	1-10	-
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	27.89	71.82	9.70	-	-
Cl ⁻ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	80.3	101.0	100.0	2000	300
SO ₄ ²⁻ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	298.6	219.5	319.1	2000	350
NO ₃ ⁻ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.9	< 0.78	< 0.78	10	20
HCO ₃ ⁻ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 5.08	44.20	42.81	-	-
P total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 1.34	< 1.34	< 1.34	10	5
Ca ²⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	17.8	12.12	11.93	-	-
Mg ²⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0.83	9.26	9.12	-	-
Na ⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	50.6	56.11	55.98	-	-
K ⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	54.97	56.25	54.77	-	-
Al ³⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4.04	< 0.001	8.06	1	2
Fe total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	<0.31	< 0.31	< 0.31	2	10
SAR ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.27	3.46	3.48	6	-
Bacterias Heterótrofas Totales (cfu/100 mL)	2·10 ⁴	7·10 ²	1·10 ²	0 ^a	-

^aEste valor corresponde al límite más restrictivo: hasta 10000 CFU/100 mL puede ser autorizado, dependiendo del uso final que se le pretenda dar al agua. Se incluyen sólo las desviaciones típicas para el imazalil; El resto de parámetros mostraron desviaciones estándar inferiores a 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Las bacterias encontradas en las muestras de agua residual fueron del orden de 10⁴ para el agua de la empresa 1 y del orden de 10² para la empresa 5 en todos los casos.

Con objeto de reducir el contenido orgánico y el color oscuro de este agua antes de realizar los tratamientos de oxidación avanzada, se realizó un pretratamiento de floculación con sulfato de aluminio (Ganjidoust et al., 2014). Este tratamiento se utiliza de manera habitual para la depuración de aguas que contienen lignocelulosa (Bayat et al., 1984). La caracterización de la muestra 2 tras este pretratamiento se incluye en la Tabla 5.2 (*Muestra 2 – Pretratada*). Del análisis se puede apreciar que la materia orgánica se reduce significativamente tras el

pretratamiento (COT y DQO), además de la cantidad de bacterias heterótrofas y la turbidez. La reducción de estos parámetros antes de aplicar las técnicas avanzadas de oxidación para la degradación de imazalil resulta imprescindible en caso de aplicar fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , ya que la turbidez, oscuridad del agua y excesiva materia orgánica reducirían la eficiencia del proceso.

Si se consideran las muestras 1 y 2 (pretratada), se aprecia que el contenido de COT es sólo ligeramente superior al estequiométrico para el imazalil presente en las muestras. Cabe destacar que, aunque según el *Registro de Productos Fitosanitarios*, en España están autorizadas tres sustancias (imazalil, tiabendazol y piretrina) en la post-cosecha del plátano, por acuerdo entre empresarios, solo se emplea imazalil. Esto es debido a que el LMR permitido en plátanos es mayor para el imazalil que para los otros dos compuestos (DOUE, 2005). Sin embargo, muchos pesticidas están autorizados en el cultivo de plataneras en España (MAAM, 2014), entre los cuales destacan clorpirifos, glifosato y hexitiazox. Sin embargo, mediante la técnica de LC-MS no se detectó ninguno de estos compuestos en las aguas residuales estudiadas. Por tanto, se concluye que la baja concentración de COT encontrada en las aguas residuales y que no se corresponde con el imazalil presente, puede ser debida a restos de suciedad incorporada en el proceso de lavado de la fruta. Por otra parte, de la relación $\text{DBO}_5/\text{DQO} < 0.1$ observada en las muestras 1 y 2 (pretratada) podemos concluir que el agua residual a tratar contiene principalmente materia orgánica no biodegradable.

Para poder contrastar el efecto de las diferentes matrices acuosas en el proceso fotocatalítico, en todas las muestras se homogeneizó el contenido en imazalil en $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta concentración fue establecida debido a que en ninguna de las muestras de agua tomadas en las empresas colaboradoras se encontró mayor concentración, como se puede apreciar de los datos mostrados en la Tabla 5.2.

Con el objeto de simplificar el estudio, se sintetizó un agua residual representativa de los principales parámetros encontrados en ambas aguas de estudio. Este agua sintética (en adelante SW), está compuesta por $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloruro (como NaCl), $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato (como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$) y $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de calcio (como $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

5.3 Degradación fotocatalítica de imazalil en agua sintética (SW)

En primer lugar se evaluó el posible efecto que la composición salina del agua sintética descrita pudiera tener sobre la degradación y mineralización de imazalil. Para ello, se comparó la

actividad de los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t en el tratamiento $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil disuelto en agua destilada (DW) o en agua sintética (SW). La carga de catalizador empleada fue de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y se estudió el efecto del pH sobre el proceso. Así, se realizaron ensayos a pH natural (≈ 3.8), 5, 7 y 9. Para los experimentos realizados a pH 5, 7 y 9, el pH fue monitorizado y regulado cuando fue necesario para mantener el pH de trabajo a lo largo de la reacción.

En la Figura 5.3 se muestran los resultados, expresados como perfiles de degradación, o concentración de imazalil frente a tiempo de reacción, y también como porcentaje de mineralización para la evaluación de la eliminación de carbono orgánico total tras finalizar la reacción (120 minutos).

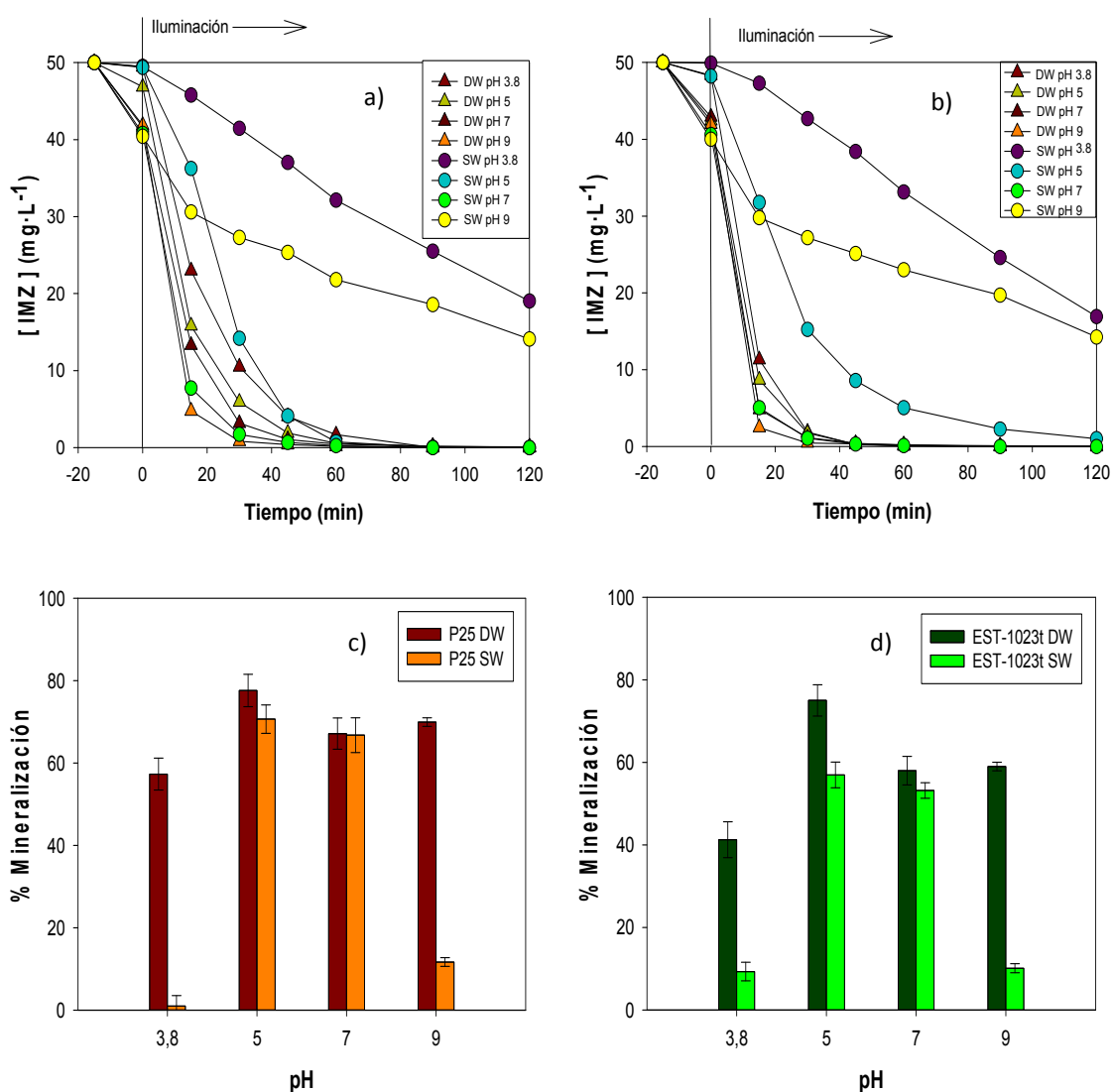


Figura 5.3. Perfiles de degradación utilizando como fotocatalizadores Evonik P25 (a) y EST-1023t (b) y porcentaje de mineralización tras 120 minutos de irradiación (c y d) para la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua destilada (DW) y sintética (SW) a distintos pH de trabajo.

Se aprecia claramente como los resultados difieren significativamente en función del pH de trabajo, si se comparan las dos matrices acuosas de estudio. Se puede observar que la degradación y mineralización de imazalil fue inhibida por la presencia de sales en la matriz (SW) a los valores de pH menor y mayor (natural y 9).

Con el objeto de determinar cuál o cuáles de los componentes del agua sintética son responsables de la disminución en la actividad fotocatalítica de los catalizadores, se estudió a continuación la influencia de los principales aniones y cationes por separado: cloruro, sulfato, sodio, calcio y aluminio.

Además se estudió también el efecto del anión bicarbonato, ya que, aunque el pH natural de las aguas con imazalil es ácido (el imazalil comercial Fruitgard-IS-7.5 se compone de imazalil en una solución de ácido sulfúrico concentrada para aumentar la solubilidad del fungicida), y a estos valores de pH la concentración de carbono inorgánico se minimiza, se encontró bicarbonato en las aguas procedentes de la cooperativa número 5 (ver Tabla 5.2).

5.4 Efecto de los aniones

En esta sección se estudió la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en presencia de una misma concentración de cloruro (como NaCl), sulfato (como Na_2SO_4) o bicarbonato (como NaHCO_3) con objeto de determinar el efecto individual producido por cada anión sobre el proceso fotocatalítico. La concentración de anión escogida inicialmente fue $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ya que la mayor concentración de alguno de los aniones en las aguas residuales analizadas fue de $\approx 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (sulfato en el agua residual de la cooperativa 1 – ver Tabla 5.2).

Los experimentos con adición de bicarbonato se llevaron a cabo sólo a pH 7 debido a la inestabilidad del anión bicarbonato con el pH. Se controló que el valor de pH se mantuviera inferior a 8.3, para prevenir la aparición de carbonatos (Dodds et al., 2002).

El resto de experimentos fueron realizados a pH natural (≈ 3.8) y 7, ya que de los resultados mostrados en la Sección 5.3 se puede concluir que éstos son los pH de trabajo para los que se dan los peores o mejores resultados de actividad, respectivamente.

Los resultados experimentales se han incluido en la Figura 5.4. Los ensayos mostrados se efectuaron empleando $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Evonik P25 o EST-1023t como catalizador, y con un tiempo de reacción de 120 minutos.

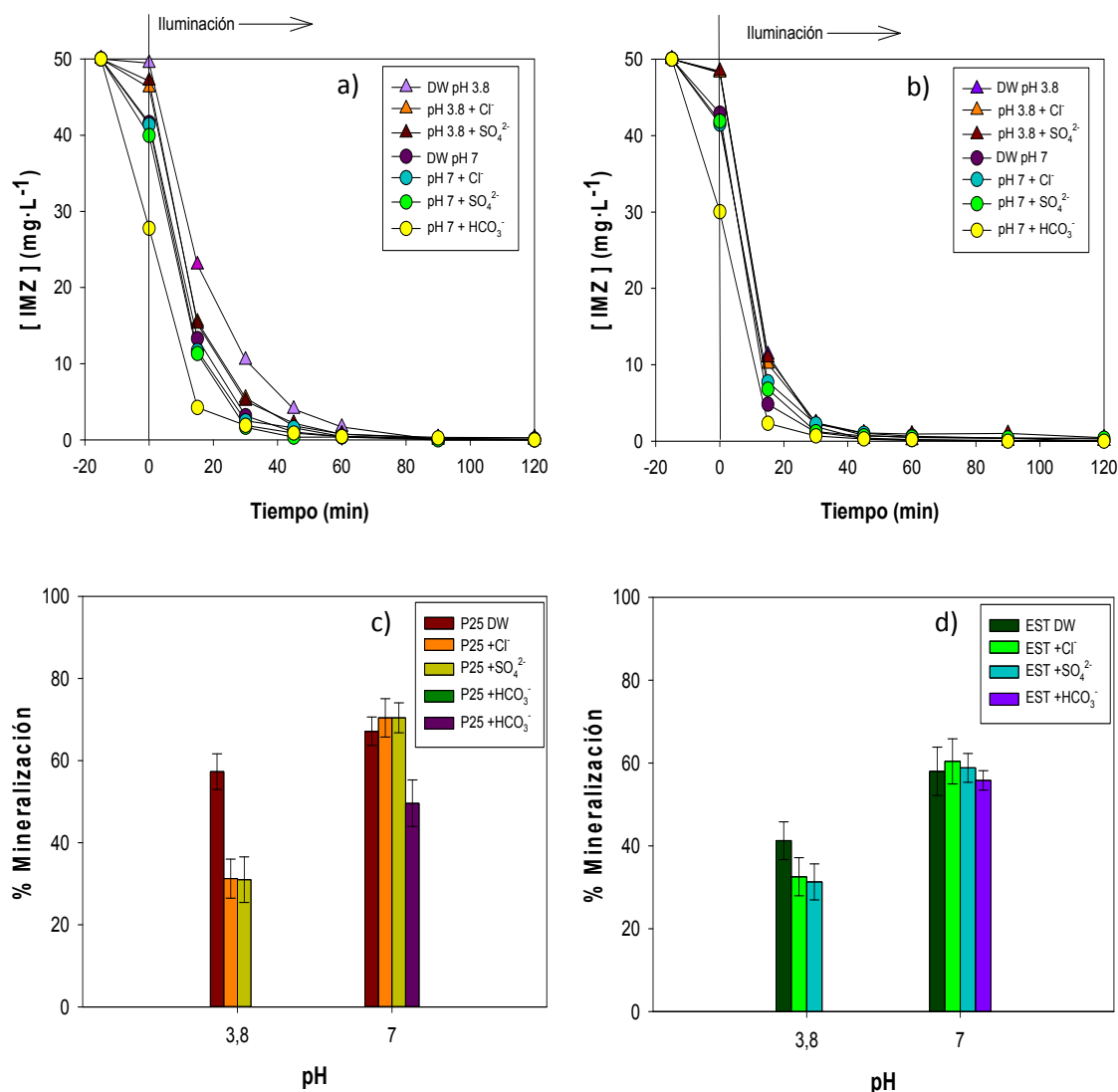


Figura 5.4. Perfiles de degradación utilizando como fotocatalizadores Evonik P25 (a) y EST-1023t (b) y porcentaje de mineralización tras 120 minutos de irradiación (c y d) para la eliminación de 50 mg·L⁻¹ de imazalil a distintos pH y en distintas matrices acuosas: agua destilada (DW), + Cl⁻, + SO₄²⁻, + HCO₃⁻.

Los resultados muestran que a pH natural (≈3.8) existe una inhibición en la mineralización debido a la presencia de cloruros o sulfatos en el medio, y que a pH 7 sólo se ralentiza el proceso fotocatalítico al añadir bicarbonato al sistema. Sin embargo, la inhibición mostrada a pH natural al añadir, independientemente, cloruro o sulfato no es tan acentuada como la que se observó en la *Sección 5.3* al emplear el agua sintética (SW).

A continuación, la concentración de aniones se aumentó hasta 1500 mg·L⁻¹ para poder evaluar el efecto de concentraciones mayores de cada anión individualmente sobre el tratamiento fotocatalítico.

Los resultados mostrados en la Figura 5.5 indican que un aumento en la concentración de aniones por encima de 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ no produce mayor inhibición sobre el proceso.

De manera general se observa que el efecto de los iones sobre la constante aparente de velocidad es poco significativo, pudiendo incluso apreciarse un ligero aumento de la misma al emplear el catalizador Evonik P25 y encontrarse presente en el medio elevadas concentraciones de sulfato (Figura 5.5.a).

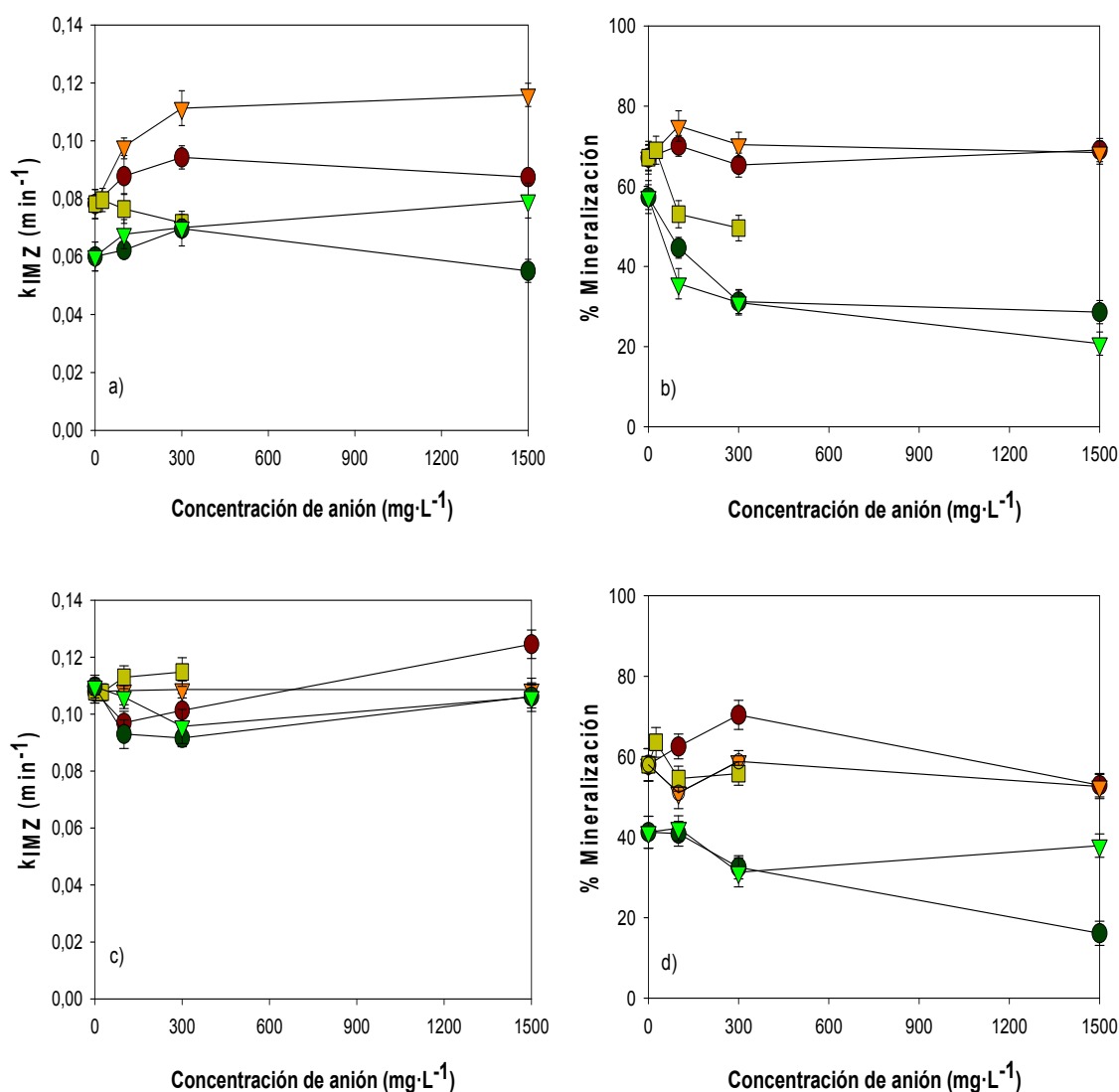


Figura 5.5. Constante aparente (a y c) y porcentaje de mineralización tras 120 minutos de irradiación (b y d) para la eliminación de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil a pH natural (≈ 3.8 – símbolos verdes) y 7 (símbolos marrones), empleando distintos catalizadores (Evonik P25 – a y b- y EST-1023t – c y d -) y distintas matrices acuosas: agua destilada (DW) + Cl^- (-o-), + SO_4^{2-} (-▽-), + HCO_3^- (-□-).

El catalizador EST-1023t parece no ser afectado por la presencia de los aniones de estudio, en cuanto a la degradación de imazalil se refiere. Cabe destacar además que la adsorción de

imazalil sobre los catalizadores estudiados es prácticamente nula a pH natural, tanto en agua destilada como en agua sintética (con iones).

Los efectos más notables a consecuencia de la adición de aniones a la matriz acuosa se manifiestan en los resultados de mineralización. La inhibición sobre la mineralización del proceso se produce a pH natural (ligeramente ácido) por la presencia de iones cloruro y sulfato, y a pH 7 por la presencia de iones bicarbonato (Figuras 5.5.b y d). Esta observación ocurre al emplear los dos catalizadores de estudio, aunque la inhibición parece ser mayor para el catalizador Evonik P25.

A continuación, con objeto de comprender mejor los procesos superficiales que pudieran estar dando lugar a modificaciones en la actividad de los catalizadores en presencia de materia inorgánica, se estudia individualmente el efecto de cada uno de los aniones presentes en las aguas de estudio. Además de los aniones contenidos en el agua sintética (cloruro, sulfato y bicarbonato), se han realizado algunos ensayos en presencia de nitrato, debido a la posibilidad de encontrar puntualmente concentraciones moderadas de este anión en aguas residuales agrícolas.

5.4.1 Efecto de iones cloruro

Se puede ver en la Figura 5.4 que el anión cloruro produce un efecto negativo sobre la mineralización a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ de los catalizadores (ver Tabla 4.1 – Capítulo 4). De manera general, esto se debe a la adsorción de aniones en la superficie del catalizador, que se produce a valores de pH inferiores al punto de carga cero del catalizador (Ahmed et al., 2011; Hu et al., 2003; Lair et al., 2008; Naeem & Feng, 2009; Rincon & Pulgarin, 2004a; Wang et al., 1999). Bajo las condiciones descritas, la superficie del catalizador se encontrará mayoritariamente cargada positivamente, y, por tanto, la adsorción de aniones, con carga negativa, se encuentra favorecida. La adsorción de iones sobre el catalizador reduce la capacidad de adsorción de otros compuestos, como por ejemplo los ácidos carboxílicos, que requieren adsorberse para su oxidación, ya que la principal vía de oxidación de estos compuestos es la oxidación directa en huecos (Chen et al., 2005).

A $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, como por ejemplo a pH 7, la adsorción de aniones sobre los catalizadores resulta despreciable debido a las repulsiones electrostáticas entre la superficie del sólido y los iones de carga negativa.

La adsorción de aniones a pH ácido fue confirmada mediante estudios de FTIR, y los resultados se discuten en la *Sección 5.4.5*.

Por otra parte, muchos estudios indican que los iones cloruro pueden actuar como *scavenger* de huecos (h^+) y radicales hidroxilo ($\cdot OH$), siguiendo el siguiente mecanismo (Rincon & Pulgarin, 2004a; Sirtori et al., 2010; Sökmen & Özkan, 2002; Wang et al., 1999; Yap & Lim, 2011; Yu & Barker, 2003):



Los radicales producidos pueden ser reducidos por los electrones del semiconductor a iones cloruro, disminuyendo así la disponibilidad de electrones, huecos y radicales para la reacción fotocatalítica (Lair et al., 2008).

Como referencia, en la Tabla 5.3 se muestran los potenciales redox de algunos radicales.

Tabla 5.3. Potenciales redox de algunas especies oxidantes.

Par redox	E^0 (V) vs. NHE	Referencia
$HO^\bullet/H_2O$	2.80	(Legrini, Oliveros & Braun, 1993)
$Cl^\bullet/Cl^-$	2.47	(Yuan et al., 2012)
$SO_4^{\bullet -}/SO_4^{2-}$	2.43	(Neta, 1988)
$CO_3^{\bullet -}, H^+/HCO_3^-$	1.78	(Augusto et al., 2002)
$NO_2^\bullet/NO_3^-$	1.03	(Neta, 1988)

Los radicales cloro producidos pueden reaccionar con la materia orgánica presente en el medio (Saran et al., 1999). Sin embargo, por LC-MS no se detectaron compuestos clorinados durante la reacción.

Como se vió en el *Capítulo 4 – Sección 4.10* el fungicida imazalil (m/z 297) se puede oxidar mediante tres vías al ser sometido a un proceso de fotocátalisis heterogénea. La primera vía, que es la mayormente descrita, consiste en el ataque de especies oxidantes en el éter para dar el producto con m/z 257 (Genena, 2009; Hazime et al., 2012; Santiago et al., 2013). Las otras

dos vías implican la hidroxilación de la molécula de imazalil mediante la formación del compuesto con m/z 331, que posteriormente puede dar lugar a la formación de m/z 313 ó m/z 345 (Santiago et al., 2013). En la Figura 5.6 se muestra un esquema resumen del mecanismo descrito.

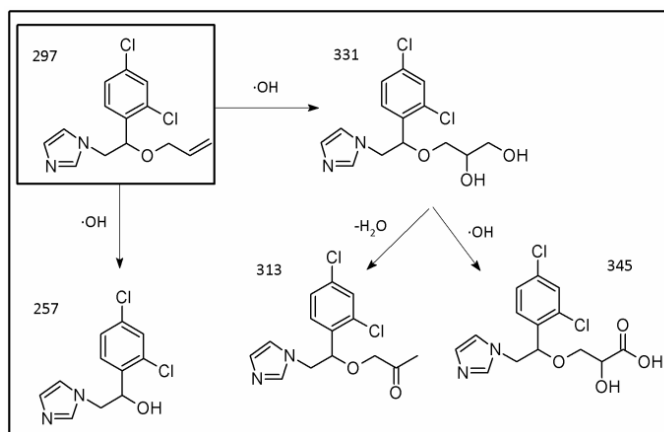


Figura 5.6. Esquema de las etapas iniciales en la degradación fotocatalítica (con TiO_2) de imazalil.

La presencia de iones cloruro provoca una ralentización en la aparición de los intermedios mayoritarios de imazalil, m/z 257 y m/z 331. Además, a pH natural (ácido), la producción del intermedio m/z 331 se inhibe, y el subproducto m/z 257 parece acumularse. Estos resultados se muestran en la Figura 5.7. Cabe destacar que, ya que el efecto salino en la matriz puede interferir con las mediciones realizadas en LCMS, todas las muestras fueron pretratadas de igual forma mediante el procedimiento SPE descrito en el *Capítulo 3* antes de su medición.

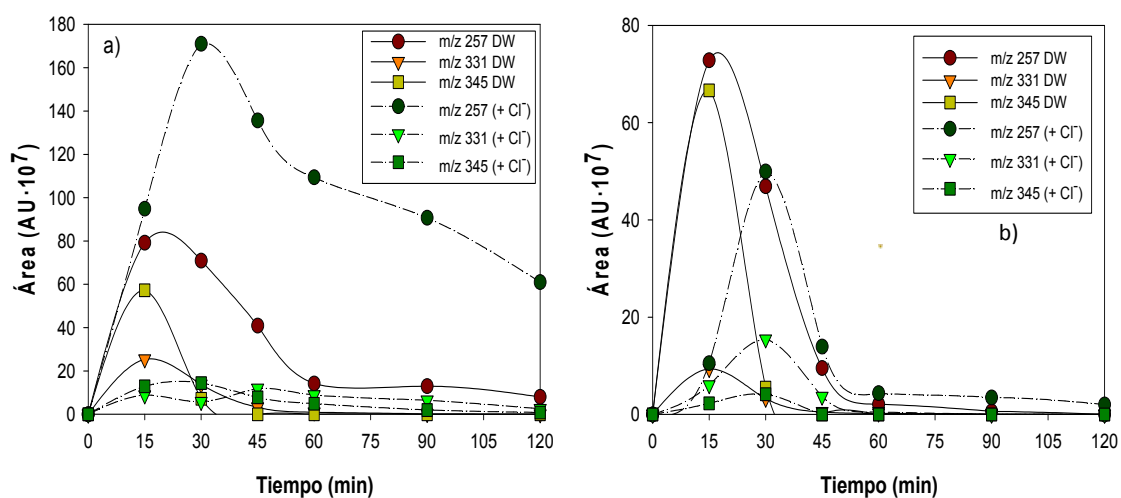


Figura 5.7. Producción de los principales subproductos de degradación de imazalil en agua destilada (DW) y en presencia de $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloruro (como NaCl) a pH natural (a) y 7(b). Los resultados son para el catalizador Evonik P25.

Según lo descrito, se puede concluir que la presencia de iones cloruro inhibe la degradación fotocatalítica del fungicida mediante hidroxilación directa y, por tanto, podría favorecer otras vías para su degradación. Esto concuerda con referencias descritas para la eliminación de otros compuestos, donde se observaba una disminución en intermedios de degradación hidroxilados por la presencia de elevadas concentraciones de cloruro (Sirtori et al., 2010).

5.4.2 Efecto de iones sulfato

El efecto provocado por la adición de iones sulfato al sistema fotocatalítico produjo observaciones similares a aquellas descritas por la adición de iones cloruro. En las Figuras 5.4 y 5.5 se comprueba que la presencia de aniones sulfato conlleva una inhibición en la mineralización de imazalil a pH ligeramente ácido (natural). Esto ocurre debido a la adsorción de iones sulfato sobre el fotocatalizador y su reacción con huecos y radicales hidroxilo, de acuerdo con lo siguiente (Ahmed et al., 2011; Naeem & Feng, 2009; Yap & Lim, 2011; Zhang et al., 2005):



Al emplear Evonik P25 como catalizador, la constante aparente de degradación para el imazalil aumentó ligeramente en presencia de iones sulfato (ver Figura 5.5.a).

A pesar de que el radical anión sulfato es menos oxidante que el radical hidroxilo (ver Tabla 5.3), éste puede oxidar moléculas orgánicas. De forma directa, el radical sulfato puede reaccionar de tres formas con los compuestos orgánicos: mediante abstracción de un átomo de hidrógeno desde un carbón saturado, por adición a carbonos insaturados o aromáticos o por extracción de un electrón de los aniones carboxilato (Neta et al., 1977; Peyton, 1993).

Además, el radical anión sulfato es más oxidante que el oxígeno y puede capturar los electrones fotogenerados (reacción 5.7) y/o generar radicales hidroxilo (reacción 5.8) (Ahmed et al., 2011; Naeem & Feng, 2009; Sheng et al., 2013).

Cabe descartar que se ha descrito que la presencia de radicales hidroxilo y/o sulfato depende fuertemente del pH de trabajo. Así, a $pH < 7$, el radical sulfato se convierte en el radical más

abundante (Liang & Su, 2009), mientras que a pH entorno a 7, son tanto los radicales sulfato como hidroxilo los responsables de la degradación fotocatalítica de los contaminantes (Hazime et al., 2014).

Como es sabido, la adición de peroxodisulfato puede aumentar las velocidades de fotodegradación de algunos compuestos, incluyendo el imazalil (Hazime et al., 2013). Este anión puede descomponerse fotolíticamente para formar el radical sulfato ($\lambda \leq 270$ nm) (Liang & Su, 2009):



aunque el radical también puede formarse por reacción del peroxodisulfato con los electrones fotogenerados en el TiO_2 :



Se realizaron experimentos en presencia de distintas concentraciones de persulfato (hasta $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con objeto de comprobar la capacidad de degradación de los radicales sulfato generados consecuentemente.

Los experimentos fueron realizados a pH natural (≈ 3.8), condiciones en las cuales el fungicida imazalil no presenta fotólisis bajo la irradiación empleada, tal como se vió en el *Capítulo 4 – Sección 4.2*.

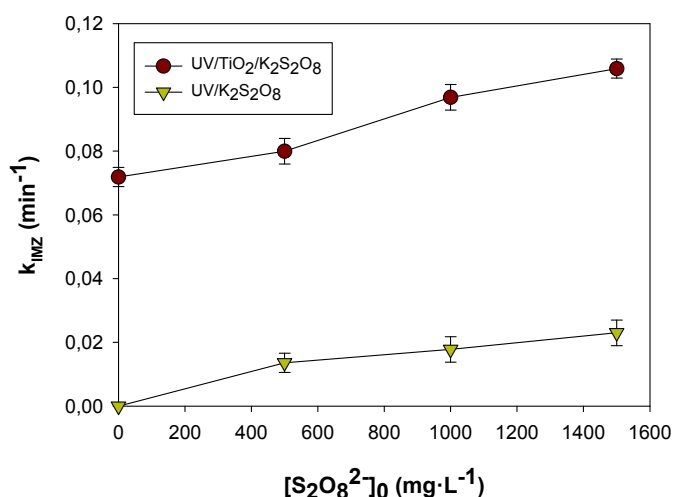


Figura 5.8. Constante aparente de velocidad para la eliminación de imazalil en presencia de aniones persulfato con y sin catalizador (Evonik P25, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

De los resultados, mostrados en la Figura 5.8, se observa como la adición de iones persulfato al sistema produce un aumento en la constante aparente de degradación del imazalil, especialmente en el sistema UV/TiO₂/K₂S₂O₈.

En cuanto a la distribución de intermedios obtenida mediante LC-MS (Figura 5.9), los resultados a pH 7 indican que la formación de subproductos hidroxilados es inhibida por la presencia de una elevada concentración de iones sulfato en el medio.

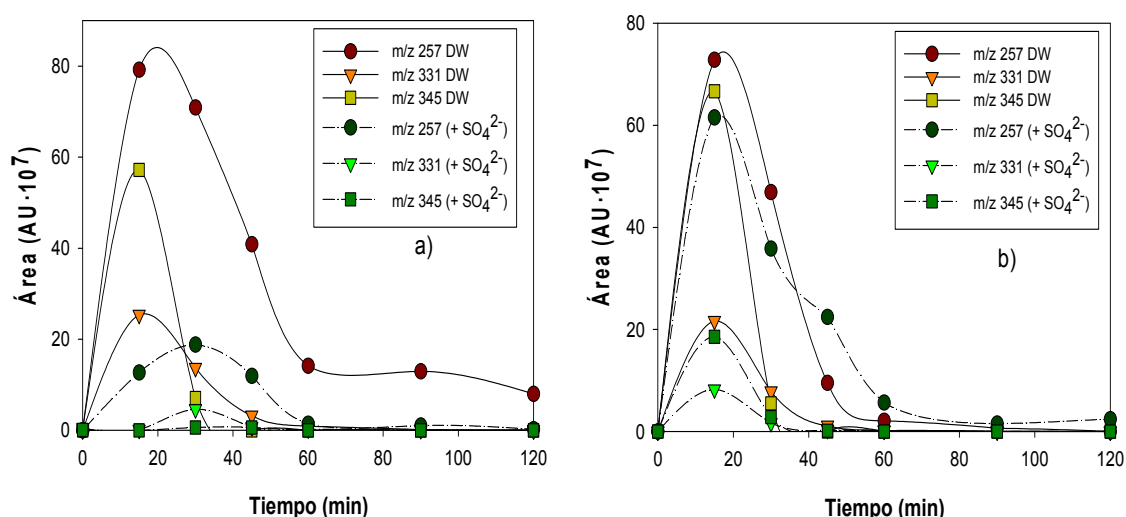


Figura 5.9. Producción de los principales subproductos de degradación de imazalil en agua destilada (DW) y en presencia de 1500 mg·L⁻¹ de sulfato (como NaSO₄) a pH natural (a) y 7 (b). Los resultados son para el catalizador Evonik P25.

A pH natural (ácido), la producción del intermedio mayoritario con m/z 257 fue fuertemente inhibida por la presencia de sulfatos en el medio, mientras que los intermedios con m/z 331 y 345 prácticamente no se produjeron. Esto indica que un mecanismo distinto es responsable de la degradación del imazalil bajo estas condiciones.

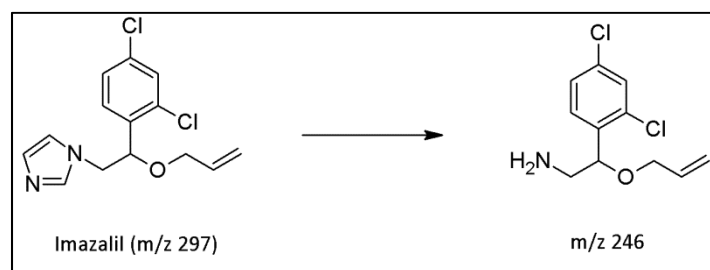


Figura 5.10. Vía de degradación prioritaria del imazalil en presencia de radicales anión sulfato. Fuente: (Hazime et al., 2012)

Estos resultados concuerdan con otro estudio (Hazime et *al.*, 2014) en el que se indica que en presencia del radical anión sulfato la vía predominante en la degradación del fungicida imazalil por fotocatalisis con TiO_2 es la apertura del anillo imidazólico mediante mecanismos de transferencia electrónica inducidos por los radicales sulfato. Esta vía se muestra en la Figura 5.10.

5.4.3 Efecto de iones bicarbonato

Los ensayos realizados en presencia de iones bicarbonato deben ser efectuados con un control preciso del pH debido a la inestabilidad de este anión ante variaciones de pH, como se muestra en la Figura 5.11. Por ello, el pH de trabajo se mantuvo constante (7 ± 0.5) a lo largo de las reacciones en las que se estudió la influencia del carbono inorgánico sobre el proceso fotocatalítico de degradación de imazalil.

En las Figura 5.5.b y d se apreciaba que la presencia de bicarbonato provoca un efecto negativo sobre el proceso de mineralización. Además de esto, la degradación de imazalil se encontraba afectada al emplear el catalizador Evonik P25. Esto no ocurría para el catalizador EST-1023t, probablemente debido a la mayor capacidad de este catalizador para producir radicales hidroxilo (Pastrana-Martínez et *al.*, 2012).

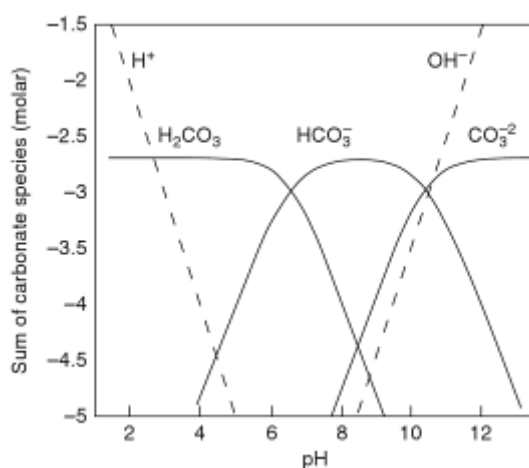


Figura 5.11. Gráfica Bjerrum para la especiación del carbono inorgánico a distintos pH (25 °C). Fuente: (Ryan, 2014).

Los iones bicarbonato actúan como *scavenger* de radicales y huecos, de acuerdo con el siguiente mecanismo (Hu et *al.*, 2007; Zhang et *al.*, 2012; Molinari, Samiolo & Amadelli, 2015):





Cabe destacar en este caso particular que la introducción de iones bicarbonato en el sistema fotocatalítico favorece la adsorción de imazalil sobre los catalizadores estudiados, Evonik P25 y EST-1023t, tal como se muestra en la Figura 5.12.

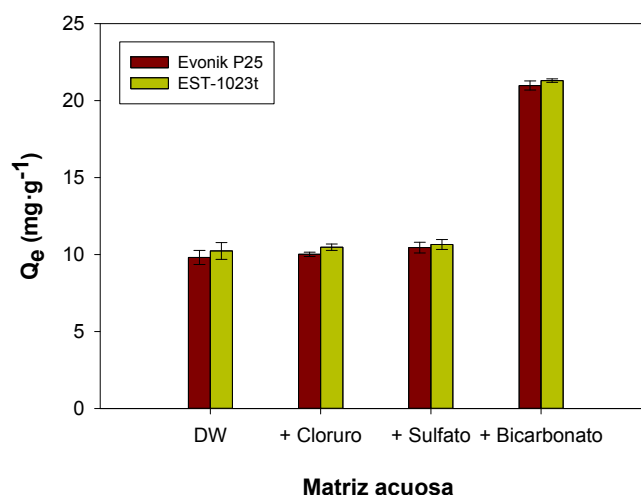


Figura 5.12. Adsorción de imazalil sobre los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t en el equilibrio (mg_{IMZ}/g_{cat}) en presencia de $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de distintos iones.

Esto es debido a la modificación que los iones bicarbonato provocan sobre la superficie del catalizador (*ver Sección 5.4.5: estudio de FTIR*): un aumento en la hidrofobicidad superficial del catalizador favorece la adsorción de imazalil a pH 7. Cabe destacar que la adsorción de imazalil no fue modificada por la presencia de iones cloruro o sulfato.

5.4.4 Efecto de iones nitrato

A pesar de que la concentración encontrada para iones nitrato en las aguas residuales procedentes del lavado post-cosecha de frutas es baja, y el límite autorizado para este anión en las aguas residuales para vertido y/o aguas depuradas para reutilización se encuentra entre 10 y $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (*ver Tabla 5.2*), se ha estudiado el efecto de este ión sobre el proceso fotocatalítico.

Como se observa en la Figura 5.13, la introducción de nitratos en la matriz acuosa favorece tanto la degradación como mineralización, independientemente del pH de trabajo.

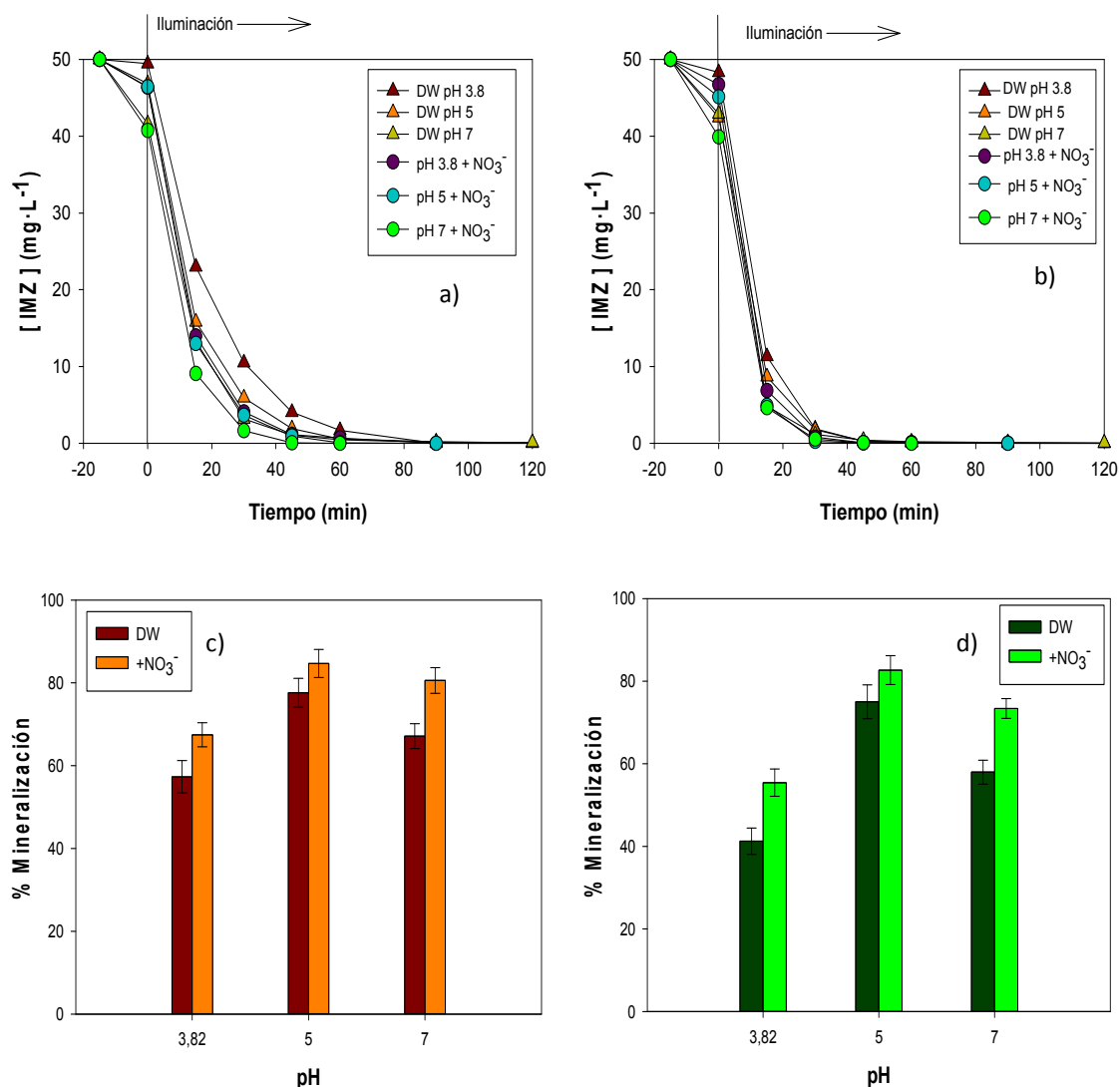


Figura 5.13. Perfiles de degradación utilizando como fotocatalizadores Evonik P25 (a) y EST-1023t (b) y porcentaje de mineralización tras 120 minutos de irradiación (c y d para los catalizadores P25 y EST-1023t, respectivamente) para la degradación de 50 mg·L⁻¹ de imazalil en agua destilada (DW) y DW + 300 mg·L⁻¹ de nitrato manteniendo distintos valores de pH.

La mejora en la actividad provocada por adición de nitrato puede ser consecuencia de una producción adicional de radicales hidroxilo, resultado de la fotólisis de los iones nitrato siguiendo el siguiente mecanismo (Minero et al., 2007; Sontakke et al., 2011; Vióne et al., 2004; Zhang et al., 2005):



Por otra parte, los iones nitrato pueden actuar como trampa de electrones, como sigue (Buxton, 1988; Navío, 1998):



Esta propiedad resulta beneficiosa, ya que tiene como principal efecto la inhibición de la recombinación electrón-hueco.

Sin embargo, como se comentó anteriormente, no suelen encontrarse elevadas concentraciones de nitrato en las aguas residuales.

5.4.5 Estudios de FTIR

Se realizaron estudios de FTIR para determinar posibles cambios superficiales en los catalizadores al ser suspendidos en una matriz acuosa con una elevada carga iónica.

Los iones estudiados fueron aquellos más abundantes encontrados en las aguas residuales recolectadas: cloruro, sulfato y bicarbonato. Los resultados se muestran en la Figura 5.14.

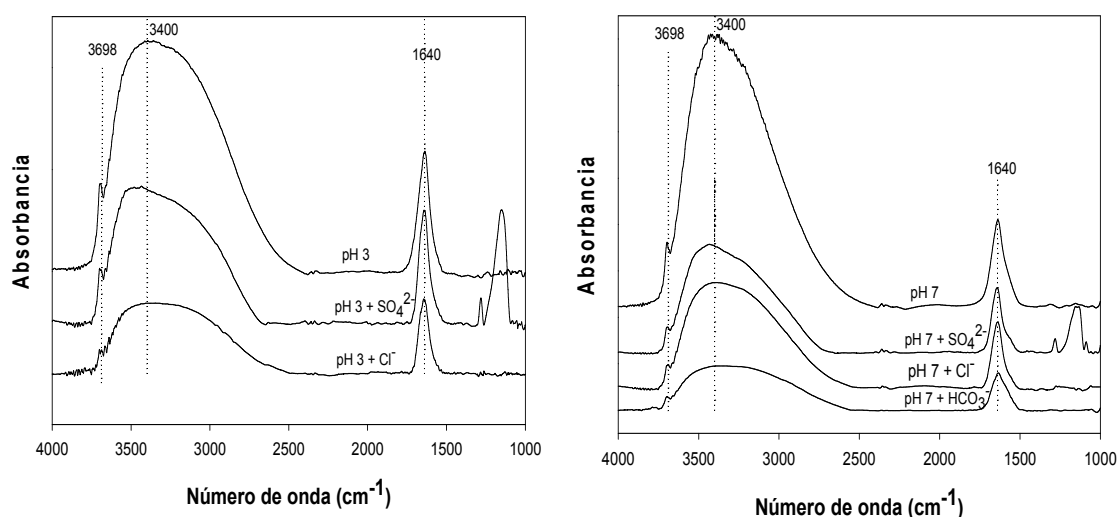


Figura 5.14. Espectros de FTIR de la interacción del catalizador Evonik P25 a distintos pH solo y con 300 mg·L⁻¹ de Cl⁻ (como NaCl), SO₄²⁻ (como Na₂SO₄) o HCO₃⁻ (como NaHCO₃).

La banda observada a 3698 cm^{-1} corresponde a los grupos hidroxilo aislados. Estos grupos indican la presencia de defectos en la superficie del catalizador, o vacantes de oxígeno (Trimboli et al., 2006).

La banda observada a 1640 cm^{-1} se atribuye al modo vibracional de flexión del agua (v2), mientras que la banda ancha entre 3650 y 3000 cm^{-1} denota los modos vibracionales asimétrico (v3) y simétrico (v1) del agua (Al-Abadleh & Grassian, 2002).

La forma e intensidad relativa entre las bandas v3 y v1 y la banda v2 nos dará información acerca del estado superficial del catalizador. Las intensidades relativas observadas para estas bandas dependen del pH al que se encuentre la muestra, y de la presencia de iones.

En la Figura 5.14 se puede apreciar que la superficie del catalizador con sólo agua a pH 3 está más hidroxilada que a pH 7. Esto se atribuye a una mayor protonación de la superficie a pH 3, que provoca mayor interacción del agua mediante puentes de hidrógeno (Al-Abadleh & Grassian, 2002; Cammarata et al., 2001).

Al añadir distintos iones al sistema, bajo distintas condiciones de pH, la superficie del catalizador se modifica de la siguiente forma: la interacción de iones cloruro y sulfato a pH 3, o bicarbonato a pH 7 indica que la capa de agua adsorbida sobre el catalizador disminuye en presencia de estos iones. Esto implica una mayor agregación de las partículas de catalizador al encontrarse en un medio con fuerte carga iónica (Fernández-Ibáñez et al., 2003), que pudiera ser consecuente de la pérdida de actividad observada.

Cabe destacar que sólo se observa mediante estudios de FTIR una mayor agregación de las partículas de catalizador en las condiciones en que la mineralización y degradación del fungicida imazalil fue negativamente afectada por la presencia de materia inorgánica en la matriz acuosa. Esto se encuentra de acuerdo con otras referencias (Rincón & Pulgarin, 2004a).

5.5 Efecto de los cationes

En esta sección se estudió la eliminación de $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil a distintos pH y en presencia de distintos cationes (sodio, potasio, calcio, magnesio y aluminio). Para ello, se emplearon sales de sulfato con una concentración de $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ del anión. Los resultados se muestran en la Figura 5.15.

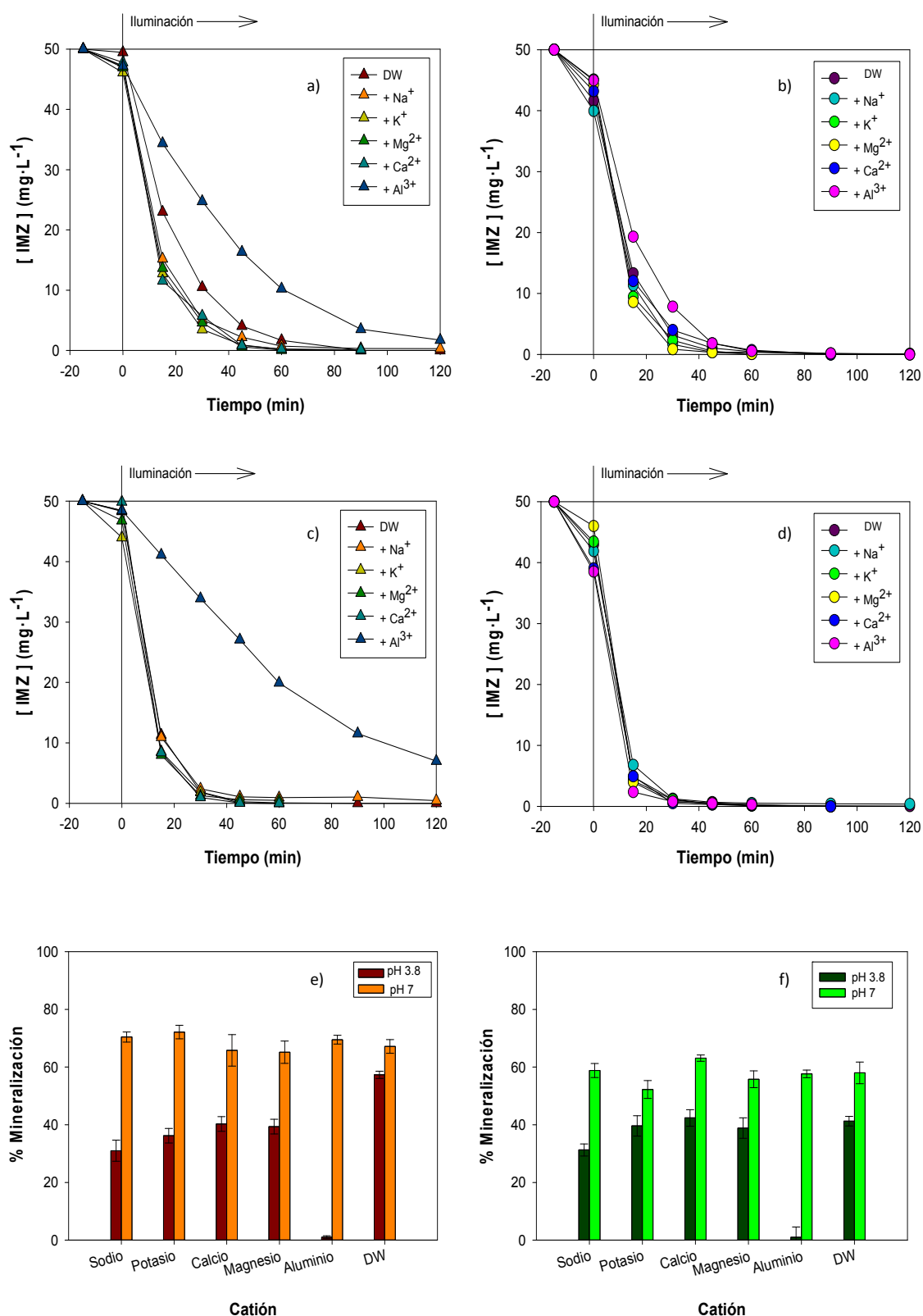


Figura 5.15. Perfiles de degradación utilizando como fotocatalizadores Evonik P25 a pH natural (≈ 3.8) (a) y 7 (b) y EST-1023t a pH natural (≈ 3.8) (c) y 7 (d) y porcentaje de mineralización tras 120 minutos de irradiación (e y f para los catalizadores P25 y EST-1023t, respectivamente) para la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua destilada (DW) y DW + $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato (de distintos cationes).

Se puede observar que la adición de aluminio disuelto al sistema provoca una fuerte inhibición en el proceso fotocatalítico. A pH 7 esta inhibición no se observa debido a que a este valor de pH prácticamente todo el aluminio añadido a la disolución precipitó como hidróxido de aluminio y fue eliminado del medio antes de comenzar la reacción catalítica.

Por otra parte, no se observan importantes cambios en la actividad fotocatalítica de los catalizadores al añadir sodio, potasio, calcio o magnesio al sistema. La disminución en la mineralización observada a pH natural (≈ 3.82) se debe a los sulfatos añadidos al medio, ya que para añadir los diferentes cationes estudiados se emplearon sales de sulfato, tal como se comentó anteriormente.

La capacidad del semiconductor TiO_2 para la transferencia de electrones a las especies adsorbidas sobre su superficie depende de los potenciales de las bandas del catalizador y de los potenciales redox de las especies adsorbidas. Así, para que el proceso tenga lugar el potencial de las especies aceptoras debe ser numéricamente más positivo que el potencial de la banda de conducción del semiconductor. Por tanto, el efecto que los cationes metálicos puedan tener sobre el proceso fotocatalítico depende fuertemente del potencial redox del elemento.

Por otra parte, cabe destacar que los potenciales de las bandas de valencia y conducción de un semiconductor se encuentran condicionados por el pH del medio y por las características estructurales del sólido (Linsebigler et al., 1995).

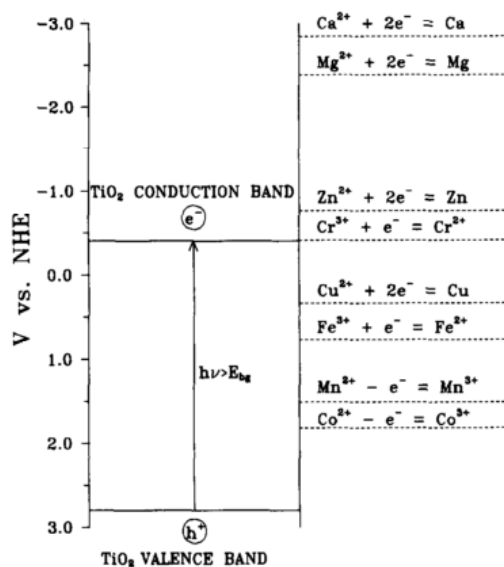


Figura 5.16. Esquema de los potenciales de la banda de valencia y de conducción de TiO_2 (anatasa a pH 7) y su comparación con los potenciales redox de algunos iones metálicos. Fuente: (Brezovb et al., 1995).

Para distintos TiO_2 suspendidos en agua a diferentes valores de pH, el potencial frente al electrodo de hidrógeno para las bandas de valencia y conducción son $\approx 2.39\text{-}2.80$ V y $\approx 0.4\text{-}0.52$ V, respectivamente (Brezovb et al., 1995; Fujishima, Rao & Tryk, 2000; Linsebigler et al., 1995).

Tabla 5.4. Potenciales redox de algunos iones metálicos. Fuente: (Gillespie et al., 1990)

Par redox	E^0 (V) vs. NHE
Na^+/Na	-2.71
K^+/K	-2.93
Ca^{2+}/Ca	-2.87
Mg^{2+}/Mg	-2.36
Al^{3+}/Al	-1.66

Los potenciales redox de los cationes incluidos en este estudio se indican en la Tabla 5.4, y se esquematiza en la Figura 5.16 su posición en comparación con los potenciales de banda del TiO_2 . De los datos mostrados se puede concluir que la probabilidad de interacción de los cationes de estudio es despreciable. Ello concuerda con los datos experimentales, mostrados en la Figura 5.15, que demuestran que la adición de sodio, potasio, calcio o magnesio al sistema fotocatalítico no provoca inhibición en la actividad de los catalizadores de TiO_2 .

Sin embargo, debido al notable efecto negativo que produce la adición de sales de aluminio al sistema fotocatalítico, se decidió estudiar en mayor profundidad el efecto de este catión.

5.5.1 Efecto del aluminio disuelto

Se sabe que la especiación del aluminio en agua es fuertemente dependiente del pH del medio. La Figura 5.17 muestra las especies de aluminio que se encuentran en agua en función del pH. Puede observarse como la precipitación de hidróxido de aluminio se produce entre pH 4.5 y 8.5.

Por ello, se determinó experimentalmente, mediante espectrometría de absorción atómica, la concentración de aluminio disuelto en una solución acuosa de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de iones sulfato (como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$) a distintos valores de pH. Las concentraciones de aluminio disuelto fueron $56.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $328.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $73.4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $2.94 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH 3.82, 5, 7 y 9, respectivamente.

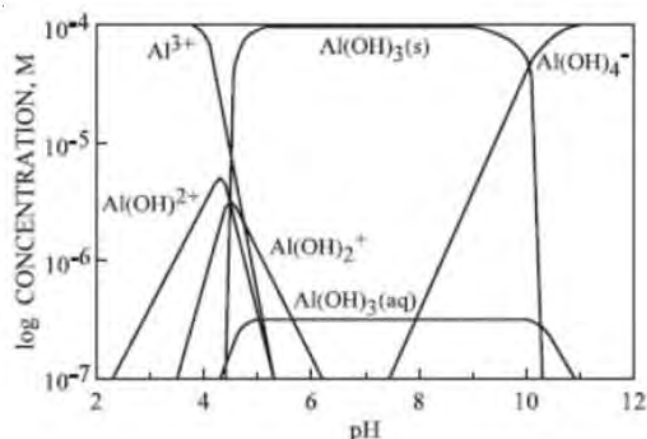


Figura 5.17. Especiación de aluminio en función del pH (Kragten, 1978).

Sin embargo, en la Tabla 5.2 puede verse que la máxima concentración de aluminio disuelto encontrada en las aguas residuales procedentes de las cooperativas es de $8.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En base a esto, se estudió el efecto del aluminio disuelto sobre la actividad fotocatalítica de los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t para distintas concentraciones añadidas de aluminio. Los resultados se muestran en la Figura 5.18.

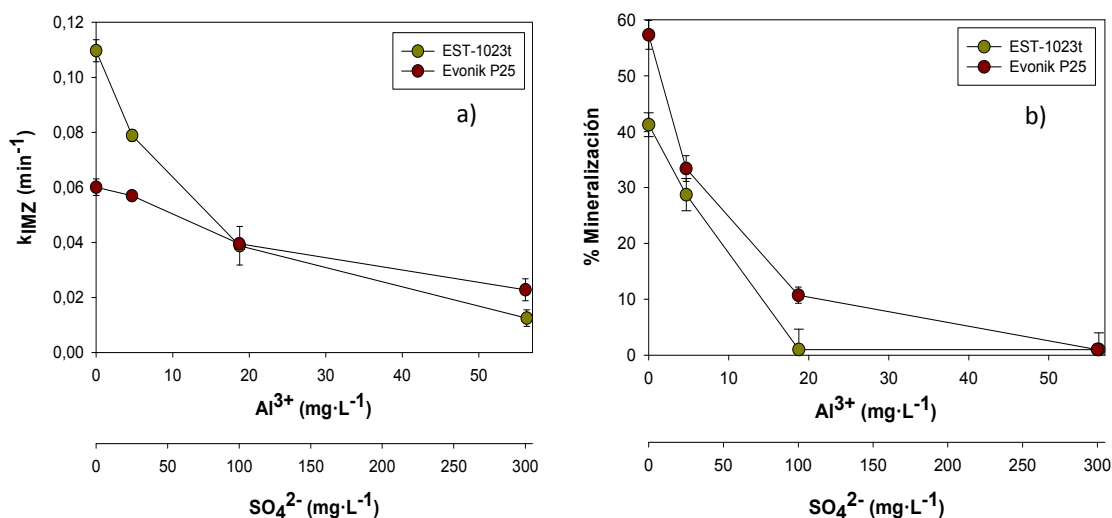


Figura 5.18. Constante aparente (a) y porcentaje de mineralización tras 120 minutos de irradiación (b) para la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en presencia de distintas concentraciones de aluminio disuelto (como sulfato), a pH natural (≈ 3.8) y empleando los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t.

En la Figura 5.18 se puede observar que tanto la eliminación como la mineralización del fungicida imazalil se ven notablemente afectadas por la presencia de aluminio disuelto en el medio, incluso a concentraciones bajas ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Ese efecto es aún más notorio al emplear el

catalizador EST-1023t. A pesar de que tanto los iones aluminio como la superficie del catalizador se encuentran cargados positivamente a valores de pH inferiores al del punto de carga cero del catalizador, se ha demostrado que no ocurre una repulsión electrostática entre ellos, sino que, por el contrario, se produce la adsorción de iones aluminio sobre el fotocatalizador (Wiese & Healy, 1975).

Por tanto, podría suponerse que la actividad fotocatalítica se inhibirá siempre que la matriz acuosa de trabajo contenga una concentración del orden de pocos $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de aluminio. Esto pudiera explicar la inhibición de la mineralización observada en la Figura 5.3 al estudiar la eliminación a pH 9 de $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua sintética (SW).

Se llevaron a cabo estudios de FTIR con objeto de tener un mayor conocimiento del efecto de la presencia de especies de aluminio sobre la superficie de los catalizadores y su actividad.

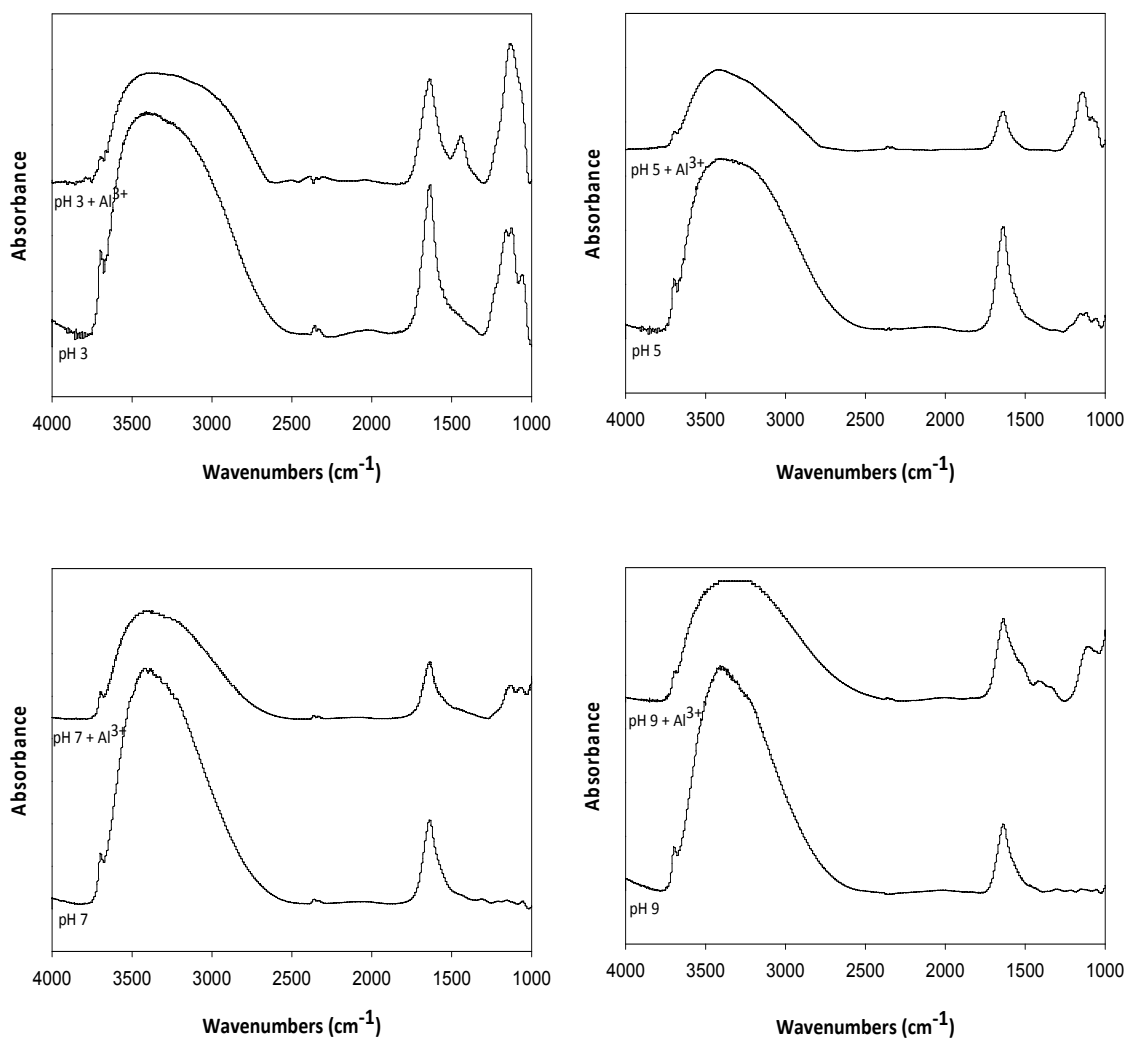


Figura 5.19. Espectros de FTIR de la interacción del catalizador Evonik P25 a distintos pH solo y tras la adsorción de $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de SO_4^{2-} (como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$).

Los espectros de FTIR incluidos en la Figura 5.19 muestran que se produce una reducción en los grupos hidroxilo aislados (banda a 3698 cm^{-1}) cuando se encuentra aluminio presente en el medio. Este efecto es más notable a pH 3 y 9, que es donde se encuentra la mayor concentración de aluminio disuelto. Los grupos hidroxilo aislados normalmente se encuentran presentes en defectos de la superficie del catalizador y están considerados como los grupos más fotoactivos (Araña et al., 2009). Por ello, la disminución de estos grupos provocada por la presencia de aluminio disuelto resulta en la inhibición de la actividad fotocatalítica, como se observa en la Figura 5.18.

Por otro lado, las intensidades relativas de las bandas vibracionales del agua ν_1 y ν_3 con respecto a la banda ν_2 indican que la superficie del catalizador se encuentra menos hidratada en el supuesto en el que existe una interacción con sulfato de aluminio. Esto es debido a la fuerza iónica de la matriz acuosa, tal como se comentó en la Sección 5.4.5.

Son escasas las referencias bibliográficas que relacionan el efecto del aluminio disuelto sobre el proceso de fotocatálisis heterogénea con TiO_2 . A pesar de ello, las pocas referencias encontradas ratifican que la presencia de aluminio disuelto, tanto si se encuentra adsorbido sobre el catalizador como si se utiliza para dopar el TiO_2 , produce un efecto inhibitorio sobre la eliminación de compuestos que son oxidados principalmente por vía radicalaria (Brezov, 1997; Franch et al., 2005), como es el caso del imazalil.

Con objeto de estudiar minuciosamente el efecto de la adsorción de iones aluminio sobre el catalizador, se determinó la presencia y modificación de los centros ácidos de Lewis y Brönsted mediante la interacción de amoníaco con los catalizadores a distintos pH y en presencia o ausencia de aluminio.

Los centros ácidos de Lewis se caracterizan por mostrar bandas entre 1215 y 1000 cm^{-1} y son más fuertes si se manifiestan a longitudes de onda mayores. Por tanto, los centros ácidos de Lewis se dividen en fuertes ($1215\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$) y débiles o de fisisorción ($1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$).

Los centros ácidos de Brönsted, por su parte, se manifiestan por una banda a $1460\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$. Si la interacción de la molécula ocurre simultáneamente en centros de Lewis fuertes y centros de Brönsted, se rompe dando lugar a bandas de ruptura, que aparecen entre 1340 y 1320 cm^{-1} (Hadjiivanov, 1998).

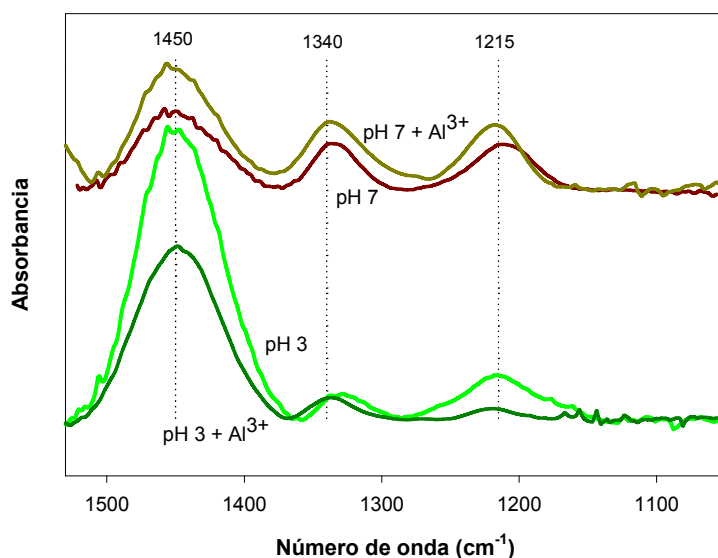


Figura 5.20. Espectros de FTIR de la interacción con NH_3 del catalizador Evonik P25 a distintos pH solo y tras la adsorción de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ (como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$).

Se puede apreciar de la Figura 5.20 que tras la adsorción de la sal de aluminio sobre el catalizador se produce un desplazamiento de las bandas correspondientes a los centros ácidos de Lewis y a los centros de ruptura hacia longitudes de onda mayores (1340 y 1215 cm^{-1} , respectivamente). Además a pH 3 la intensidad de dichas bandas es mayor cuando previamente se ha adsorbido sulfato de aluminio sobre el catalizador, si se compara con los espectros obtenidos para el catalizador solo.

Estas observaciones pudieran indicar la creación de centros ácidos fuertes de Lewis por la presencia de especies de aluminio adsorbidas sobre el fotocatalizador, lo que se encuentra en consonancia con otras referencias (Lahousse et al., 2000). La creación de ácidos fuertes de Lewis está directamente relacionada con una mayor capacidad de los catalizadores para la adsorción de oxígeno, y por ende, con una mayor producción de radicales superóxido.

Por tanto, una mayor producción de estas especies oxidantes puede tener lugar por la interacción de Al(III) con la superficie del catalizador (Franch et al., 2005). Debido a la inhibición producida por la adsorción de aluminio sobre el catalizador para la degradación del fungicida imazalil, se concluye que la especie oxidante radical superóxido no es de especial relevancia en la oxidación fotocatalítica del fungicida.

5.6 Modificación del mecanismo de reacción: ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos de cadena corta son generados como producto intermedio de cualquier reacción fotocatalítica, y se caracterizan por ser aquellos productos que se producen en el paso previo a la mineralización completa, proceso que tiene lugar a partir de la descarboxilación de estos compuestos.

Por ello, se hace imprescindible seguir la evolución de estos productos a lo largo de los procesos fotocatalíticos. En este apartado se pretende comparar la producción de ácidos carboxílicos en el proceso de mineralización mediante fotocatálisis heterogénea de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil utilizando como matriz acuosa agua desionizada (milli-Q, DW) o agua sintética (SW) a distintos pH de trabajo. Los resultados se muestran en la Figura 5.21.

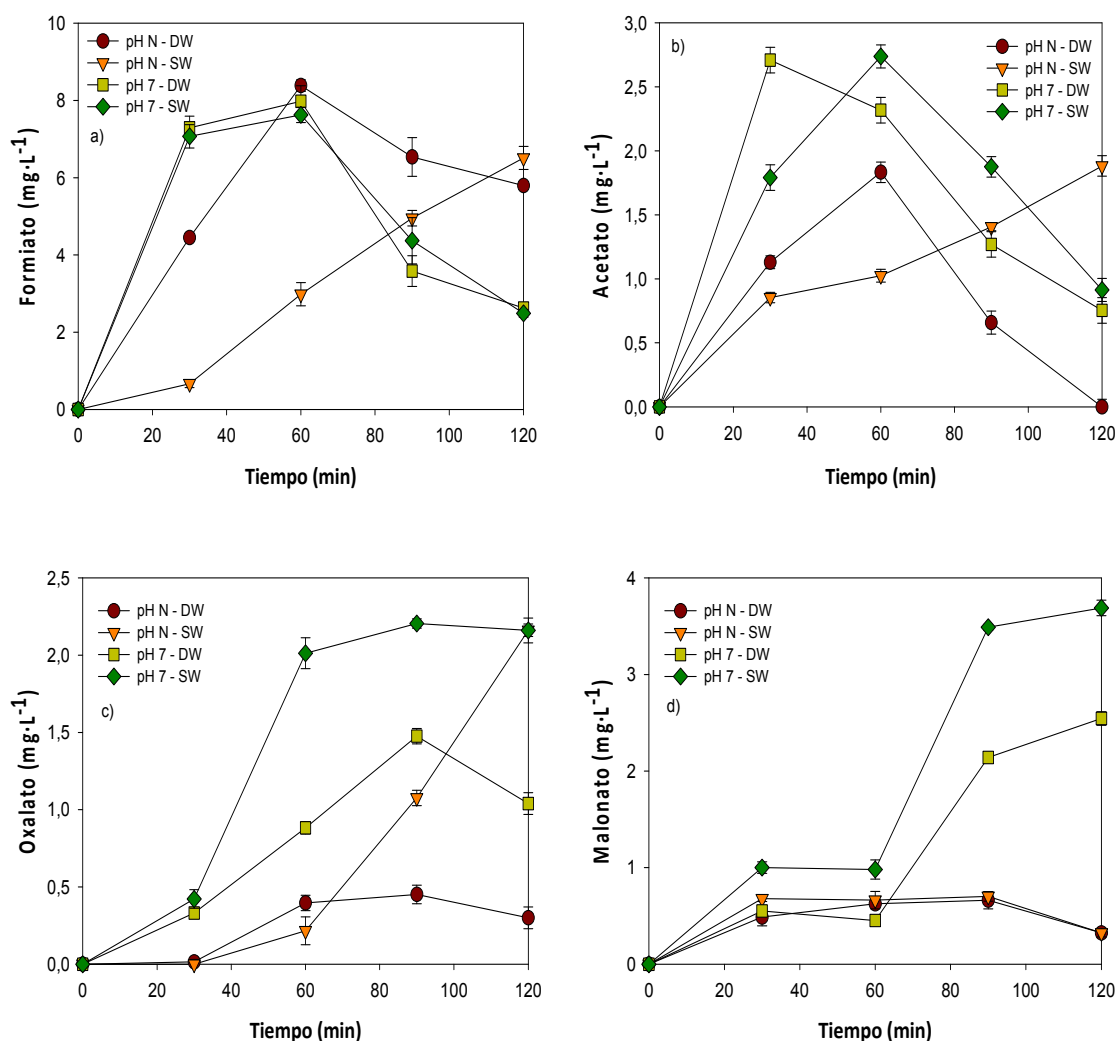


Figura 5.21. Evolución de iones orgánicos durante el tratamiento de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua desionizada (DW) o sintética (SW) a pH natural (≈ 3.8) (N) ó 7, empleando $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Evonik P25.

Los ácidos identificados en el proceso de estudio fueron: malónico, oxálico, acético y fórmico. El ácido malónico se produce a raíz de la apertura del anillo aromático (Zazo et al., 2005), y el resto de ácidos son producidos como consecuencia de la hidroxilación y ruptura de tanto el imazalil como los intermedios de degradación presentes en el medio.

Se observa (Figura 5.21) de manera general, como a pH natural (≈ 3.8) los ácidos orgánicos se producen y degradan a lo largo de la reacción fotocatalítica sólo si la matriz de trabajo es agua desionizada. Exceptuando al ácido malónico, el resto de ácidos se acumulan en el medio al emplear agua sintética como matriz acuosa. Esto se encuentra de acuerdo con el hecho de que bajo estas últimas condiciones la mineralización del proceso se inhibe (ver Sección 5.3).

Cabe destacar que el ácido orgánico más abundante resultó ser el más sencillo, es decir, el ácido fórmico, como era de esperar, llegando a encontrarse concentraciones máximas de alrededor de $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A pH 7, a pesar de que la mineralización es independiente del medio de trabajo (agua desionizada o sintética), como se demostró en la Sección 5.3, sí se aprecia una ligera ralentización y acumulación en la aparición de algunos ácidos carboxílicos al emplear agua sintética.

Así, la acumulación de los ácidos acético, oxálico y malónico, especialmente los dos últimos, parece encontrarse favorecida a pH 7, si se compara con los resultados obtenidos a pH natural. Esto es debido a que la velocidad de degradación de los ácidos orgánicos, por lo general es mayor a pH ácido (Chang, Hsieh & Chen, 2012; Gandhi, Mishra & Joshi, 2012; Mendive, Blesa & Bahnemann, 2007; Sad & Kosanic, 1998), debido a sus propiedades ácido-base en relación con la carga superficial del TiO_2 . En la Tabla 5.5 se pueden observar las reacciones de disociación y pK_a de estos ácidos.

A valores de pH superiores a 1.25 y 2.85 los ácidos oxálico y malónico, respectivamente, se encontrarán en sus formas ionizadas, que dependiendo del pH variará según las reacciones mostradas en la Tabla 5.5.

La carga negativa adquirida por estas especies favorecerá la adsorción de las mismas sobre los catalizadores de TiO_2 a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, que como se comentó en el Capítulo 4 (Tabla 4.1), se encuentra en torno a 6.5. Por tanto, es de esperar que a pH 7, donde la adsorción de los ácidos orgánicos mencionados sobre los fotocatalizadores será previsiblemente inferior, la degradación de los mismos se vea desfavorecida.

Tabla 5.5. Equilibrios de disociación de algunos ácidos orgánicos.

Compuesto	Reacciones	pK _a
Ácido acético	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	4.76
	$M^{2+} + CH_3COO^- \rightleftharpoons MCH_3COO^+$	-
Ácido oxálico	$(COOH)_2 \rightleftharpoons H^+ + HOOC-COO^-$	1.25
	$HOOC-COO^- \rightleftharpoons H^+ + (COO^-)_2$	4.27
	$M^{2+} + (COO^-)_2 \rightleftharpoons M(COO)_2$	-
Ácido malónico	$CH_2(COOH)_2 \rightleftharpoons H^+ + HOOCCH_2COO^-$	2.85
	$HOOCCH_2COO^- \rightleftharpoons H^+ + CH_2(COO^-)_2$	5.70
	$M^{2+} + CH_2(COO^-)_2 \rightleftharpoons MCH_2(COO)_2$	-

Fuente: (Zhang et al., 2014).

Recordemos que la mineralización de ácidos carboxílicos en agua generalmente sigue el mecanismo denominado photo-Kolbe, tal como se esquematiza en la Ecuación 5.19 (Tadayoshi et al., 1984):



Por ello, la adsorción de los ácidos orgánicos resulta una etapa fundamental para la oxidación de los mismos mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 .

5.7 Tratamiento de agua residual agro-industrial

Por último, para poder verificar los resultados obtenidos en los estudios realizados con agua sintética (imitando al agua residual proveniente de las cooperativas agrícolas), se han realizado ensayos con aguas residuales procedentes de las cooperativas 1 y 5 listadas en la Sección 5.2. La composición media de dichas aguas puede consultarse en la Tabla 5.2, siendo las muestras 1 y 2 (pretratada), correspondientes a las cooperativas 1 y 5, respectivamente, las empleadas en este estudio.

Los ensayos fueron realizados a pH 7, debido a que a lo largo de este capítulo se ha demostrado que ese es el pH más apropiado para trabajar con matrices acuosas con elevada carga inorgánica y, particularmente, con presencia de especies de aluminio. Además, se realizaron experiencias con el sobrenadante del agua agroindustrial (una vez decantados los sólidos en suspensión), y con el agua agroindustrial filtrada (0.45 μm), para poder evaluar el posible efecto de trazas de turbidez y/o bacterias heterótrofas presentes en el medio. Los resultados se muestran en la Figura 5.22.

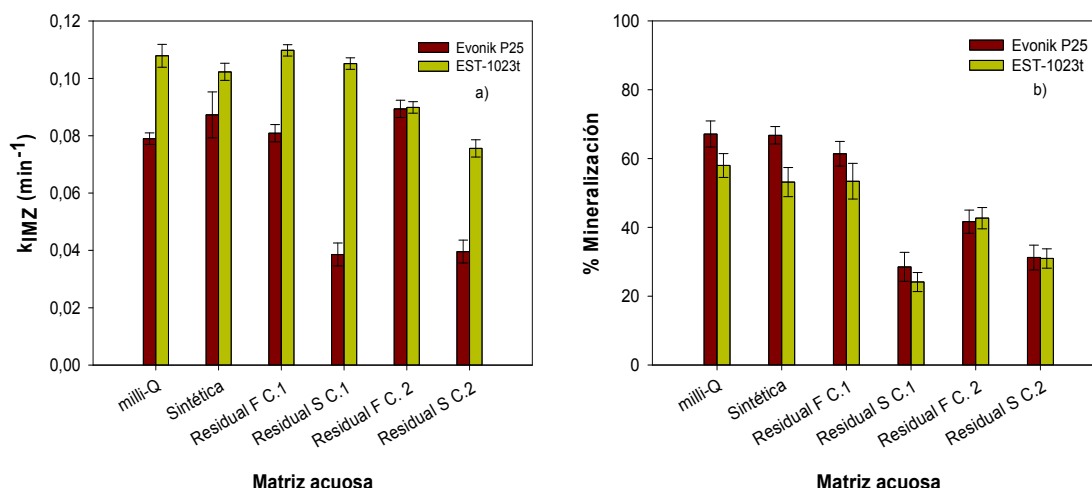


Figura 5.22. Constante aparente (a) y porcentaje de mineralización tras 120 minutos de irradiación (b) para la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en distintas matrices acuosas (agua milli-Q, sintética y residual), a pH 7 y empleando los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t. Las siglas S y F se refieren, respectivamente, a “sobrenadante” del agua residual y al agua residual “filtrada” de las muestras 1 (C1) y 2 (C2).

Se observa de la figura que si el pH de trabajo se establece en $7 (\pm 0.3)$, el efecto de los iones es despreciable cuando la matriz acuosa es agua residual filtrada. Sin embargo, al emplear el sobrenadante del agua residual como matriz, la constante aparente de degradación disminuye notablemente para el catalizador Evonik P25, y la mineralización se inhibe significativamente para ambos catalizadores estudiados.

Esto puede deberse a la presencia de bacterias en el sobrenadante del agua agro-industrial o a trazas de turbidez. La inactivación bacteriana mediante fotocátalisis heterogénea es un proceso que ha sido ampliamente estudiado por muchos autores (Cho et al., 2004; Huang et al., 2000; Planchon et al., 2013; Rincon & Pulgarin, 2004b; Sontakke et al., 2011), y se cree que la eficiencia en la inactivación se debe a principalmente al ataque de radicales hidroxilo (Cho et al., 2004).

En este estudio, la concentración inicial de bacterias heterótrofas fue de hasta $2 \times 10^4 \text{ UFC}\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, como puede apreciarse en la Tabla 5.2. La inactivación bacteriana ocurre tras 15 minutos de irradiación al emplear el catalizador EST-1023t y tras 30 minutos para Evonik P25. La mayor capacidad de producción de radicales por parte del catalizador sintetizado en el laboratorio, como se comentó anteriormente, puede ser la causa de la mayor tasa de velocidad en la

eliminación de microorganismos por parte del mismo. Este hecho contribuye a que la inhibición en la degradación de imazalil sea inferior al utilizar el catalizador EST-1023t.

Sin embargo, la mineralización se encontró fuertemente inhibida al emplear ambos catalizadores para tratar el sobrenadante del agua residual. Esto es debido a que a raíz de la inactivación bacteriana se generan metabolitos que también tienden a ser oxidados (Gumy et al., 2006) y compiten por tanto con la eliminación de los intermedios de degradación del imazalil.

Por otra parte, al comparar las eficiencias obtenidas en la degradación del compuesto parental y su posterior mineralización, cuando la matriz acuosa es agua residual filtrada (libre de trazas de turbidez y microorganismos), se aprecia como los rendimientos son menores al considerar el agua residual número 2. Debe tenerse en cuenta que esto puede ser debido a que esta agua presenta bicarbonato en disolución, mientras que el agua residual de la cooperativa 1 no. Como se comentó en la *Sección 5.4.3*, los iones bicarbonato actúan como *scavengers* en los procesos fotocatalíticos, y por ello tienden a la inhibición del proceso.

5.8 Conclusiones

En este capítulo se ha evaluado el efecto que produce la introducción de diversos iones sobre un sistema fotocatalítico con TiO_2 . A continuación se resumen los resultados más relevantes.

- Se ha demostrado que los aniones, como cloruros o sulfatos, se adsorben sobre el catalizador a pH inferiores al pH_{PZC} del mismo, y provocan la inhibición de la mineralización del contaminante.
- Un efecto similar al descrito se observa para la adición de iones bicarbonato al trabajar a pH 7.
- La adición de iones nitrato a cualquier pH de trabajo produce un aumento en la degradación y mineralización del compuesto parental.
- La adsorción de iones sobre el catalizador provoca la aglomeración de sus partículas.
- Los cationes mono y divalentes, en general, parecen no provocar efectos inhibitorios sobre el proceso fotocatalítico.
- La presencia de aluminio disuelto inhibe fuertemente la actividad fotocatalítica, tanto en cuanto a la degradación como mineralización del imazalil, debido a la adsorción del catión sobre el catalizador y la modificación superficial del mismo.

- La modificación de la superficie del catalizador a causa de la adsorción de especies de aluminio disuelto se demostró mediante estudios de FTIR.
- Los microorganismos y trazas de turbidez encontrados en el agua residual han mostrado tener un efecto negativo sobre el proceso.
- Las bacterias presentes en el agua residual son eliminadas rápidamente por el sistema TiO_2/UV .
- Se ha demostrado que el tratamiento de agua residual conteniendo imazalil es posible mediante fotocátalisis heterogénea siempre que se filtre el agua y se mantenga el pH de trabajo en torno a 7 para evitar la adsorción de aniones sobre el fotocatalizador.
- Los rendimientos obtenidos al emplear agua residual filtrada, si el pH de trabajo se mantiene en torno a 7, son equiparables a los obtenidos al emplear agua desionizada.

5.9 Referencias

- Afzal, A., Drzewicz, P., Martin, J. W., Gamal El-Din, M. (2012). Decomposition of cyclohexanoic acid by the $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process under various conditions. *The Science of the Total Environment*, 426, 387–92.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., Hashib, M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 311–30.
- Al-Abadleh, H. A. & Grassian, V. H. (2002). FT-IR Study of Water Adsorption on Aluminum Oxide Surfaces. *Langmuir*, 19(2), 341–347.
- Araña, J., Alonso, A. P., Doña-Rodríguez, J. M., Colón, G., Navío, J. A., Peña, J. P. (2009). FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO_2 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1-2), 204–213.
- Arroyave Rojas, J. A., Giraldo, G. & Castellanos, C. (2006). Fotodegradación del pesticida Mertect empleando fotofenton con lámpara de luz ultravioleta. *Revista Lasallista de Investigación*, 3, 19–24.
- Arroyave Rojas, J.A., Giraldo, G. & Castellanos, C. (2007). Fotodegradación de las aguas residuales con pesticida Mertect en la industria bananera empleando fotocátalisis con

dióxido de titanio y lámpara de luz ultravioleta. Revista Lasallista de Investigación, 4(1), 1–7.

Augusto, O., Bonini, M. G., Amanso, A. M., Linares, E., Santos, C. C. X., De Menezes, S. L. (2002). Nitrogen dioxide and carbonate radical anion: two emerging radicals in biology. Free Radical Biology and Medicine, 32(9), 841–859.

Bayat, O., Arslan, V., Bayat, B., Poole, C. (2004). Application of a flocculation–ultrafiltration process for bacteria (*Desulfovibrio desulfuricans*) removal from industrial plant process water. Biochemical Engineering Journal, 18(2), 105–110.

BOC (2015). Decreto 33/2015, Pub. L. No. 63, 6870-6920. España.

BOE (2007). Real Decreto 1620/2007, Pub. L. No. 294, 50639-50661. España.

Brezová, V., Blazková, A., Karpinský, J., Havlíňová, B., Jorík V., Ceppan, M. (1997). Phenol decomposition using $\text{Mn}^{2+}/\text{TiO}_2$ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 109, 177–183.

Brezová, V., Blazková, A., Borosová, E., Ceppan, M., Fiala, R. (1995). The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO_2 suspensions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 98, 109-116.

Bulson, P. C., Johnstone, D. L., Gibbons, H. L., Funk, W. H. (1984). Removal and inactivation of bacteria during alum treatment of a lake. Applied and Environmental Microbiology, 48(2), 425–430.

Buxton, G.V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17, 513.

Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A., Welton, T. (2001). Molecular states of water in room temperature ionic liquids. Physical Chemistry Chemical Physics, 3(23), 5192–5200.

Chang, C. Y., Hsieh, Y. H. & Chen, Y. Y. (2012). Photoelectrocatalytic degradation of sodium oxalate by TiO_2/Ti thin film electrode. International Journal of Photoenergy, 2012, 1–6.

- Chen, Y., Yang, S., Wang, K., Lou, L. (2005). Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172, 47–54.
- Cho, M., Chung, H., Choi, W., Yoon, J. (2004). Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Research*, 38(4), 1069–1077.
- COPLACA. (2004). Pudricion de corona en el plátano canario (1st ed., p. 41). Tenerife: COPLACA.
- Dodds, W. K. (2002). *Freshwater ecology: concepts and environmental applications (aquatic ecology)* (p. 553). California: Academic Press.
- DOUE. (2005). Reglamento (CE) 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos, L70(1), 16.
- DOUE (2009). Reglamento (CE) 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo relativo a la comercialización de productos fitosanitarios, L309, 1–50.
- Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., Nieves, F. J. (2003). Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research*, 37(13), 3180–3188.
- Franch, M., Peral, J., Domenech, X., Howe, R., Ayllon, J. (2005). Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by adsorbed aluminium (III). *Applied Catalysis B: Environmental*, 55(2), 105–113.
- Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1–21.
- Gandhi, V., Mishra, M. & Joshi, P. A. (2012). Titanium dioxide catalyzed photocatalytic degradation of carboxylic acids from wastewater: a review. *Materials Science Forum*, 712, 175–189.
- Ganjidoust, H., Tatsumi, K., Yamagishi, T., Gholian, R. N. (1997). Effect of synthetic and natural coagulant on lignin removal from pulp and paper wastewater. *Water Science and Technology*, 35(2-3), 291–296.

- Genena, A. K. (2009). Tratamento de efluente agroindustrial contend compostos persistentes por meio dos processos de coagulação-floculação, Fenton, foto-Fenton, foto-peroxidação e ozonização. Tesis doctoral: Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Gillespie, R. J., Humphreys, D. A., Baird, N. C., Robinson, E. A. (1990). Química (Tomo II, p. 745). Barcelona: Ediciones Reverté.
- Gumy, D., Morais, C., Bowen, P., Pulgarin, C., Giraldo, S., Hajdu, R., Kiwi, J. (2006). Catalytic activity of commercial of TiO_2 powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: influence of the isoelectric point. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1-2), 76–84.
- Hadjivanov, K. (1998). FTIR study of CO and NH_3 co-adsorption on TiO_2 rutile. *Applied Surface Science*, 135, 331–338.
- Hamilton, D. J., Ambrus, Á., Dieterle, R. M., Felsot, A. S., Harris, C. A. (2003). Commission on agrochemicals and the environment. Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, 75(8), 1123–1155.
- Hazime, R., Ferronato, C., Fine, L., Salvador, A., Jaber, F., Chovelon, J. (2012). Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO_2 and influence of alcohols on the degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 90–99.
- Hazime, R., Nguyen, Q. H., Ferronato, C., Huynh, T. K. X., Jaber, F., Chovelon, J. (2013). Optimization of imazalil removal in the system $\text{UV/TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133, 519–526.
- Hazime, R., Nguyen, Q. H., Ferronato, C., Salvador, A., Jaber, F., Chovelon, J. (2014). Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO_2 , $\text{UV/K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $\text{UV/TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 286–291.
- Hu, C., Yu, J. C., Hao, Z., Wong, P. (2003). Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(1), 35–47.
- Hu, L., Flanders, P. M., Miller, P. L., Strathmann, T. J. (2007). Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO_2 photocatalysis. *Water Research*, 41(12), 2612–2626.

- Huang, Z., Maness, P. C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. L., Jacoby, W. A. (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130 (2-3), 163–170.
- Kader, A. A. & Pelayo Zaldívar, C. (2011). *Tecnología post-cosecha de cultivos hortofrutícolas* (3rd ed., p. 575). Davis, USA: Universidad de California.
- Kragten, J. (1978). *Atlas of metal-ligand equilibria in aqueous solution* (p. 173). Chichester: Ellis Horwood.
- Lahousse, C., Mauge, F., Bacheiier, J., Lavalley, J. (2000). Acidic and basic properties of titania-alumina mixed oxides; active sites for propan-2-ol dehydration. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(17), 2907–2912.
- Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J. M., Herrmann, J. M. (2008). Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: an investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193(2-3), 193–203.
- Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671–698.
- Liang, C. & Su, H. W. (2009). Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(11), 5558–5562.
- Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758.
- MAAM. (2014). *Registro de Productos Fitosanitarios*. España: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.
- Martín-González, M. A., González-Díaz, O., Susial, P., Araña, J., Herrera-Melián, J. A., Doña-Rodríguez, J. M., Pérez-Peña, J. (2014). Reuse of *Phoenix canariensis* palm frond mulch as biosorbent and as precursor of activated carbons for the adsorption of imazalil in aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 245, 348–358.
- Mendive, C. B., Blesa, M. A. & Bahnemann, D. (2007). The adsorption and photodegradation of oxalic acid at the TiO_2 surface. *Water Science & Technology*, 55(12), 139.

- Minero, C., Bono, F., Rubertelli, F., Pavino, D., Maurino, V., Pelizzetti, E., Vióne, D. (2007). On the effect of pH in aromatic photonitration upon nitrate photolysis. *Chemosphere*, 66(4), 650–656.
- Molinari, A., Samiolo, L. & Amadelli, R. (2015). EPR spin trapping evidence of radical intermediates in the photo-reduction of bicarbonate/CO₂ in TiO₂ aqueous suspensions. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 14, 1039-1046.
- Naeem, K. & Feng, O. (2009). Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 527–533.
- Navío, J. A., Colón, G., Trillas, M., Peral, J., Domènech, X., Testa, J. J., Padrón, J., Rodríguez, D., Litter, M. I. (1998). Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr (VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 187-196.
- Nawaz, A., Ahmed, Z., Shahbaz, A., Khan, Z., Javed, M. (2014). Coagulation-flocculation for lignin removal from wastewater - a review. *Water Science and Technology*, 69(8), 1589–1597.
- Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R. W. (1977). Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 99(1), 163–164.
- Neta, P., Huie, R. E. & Ross, A. B. (1988). Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 1027–1247.
- Pastrana-Martínez, L. M., Faria, J. L., Doña-Rodríguez, J. M., Fernández-Rodríguez, C., Silva, A. M. T. (2012). Degradation of diphenhydramine pharmaceutical in aqueous solutions by using two highly active TiO₂ photocatalysts: operating parameters and photocatalytic mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 221–227.
- Petit, N., Bouzaza, A., Wolbert, D., Petit, P., Dussaud, J. (2007). Photocatalytic degradation of gaseous perchloroethylene in continuous flow reactors: rate enhancement by chlorine radicals. *Catalysis Today*, 124(3-4), 266–272.

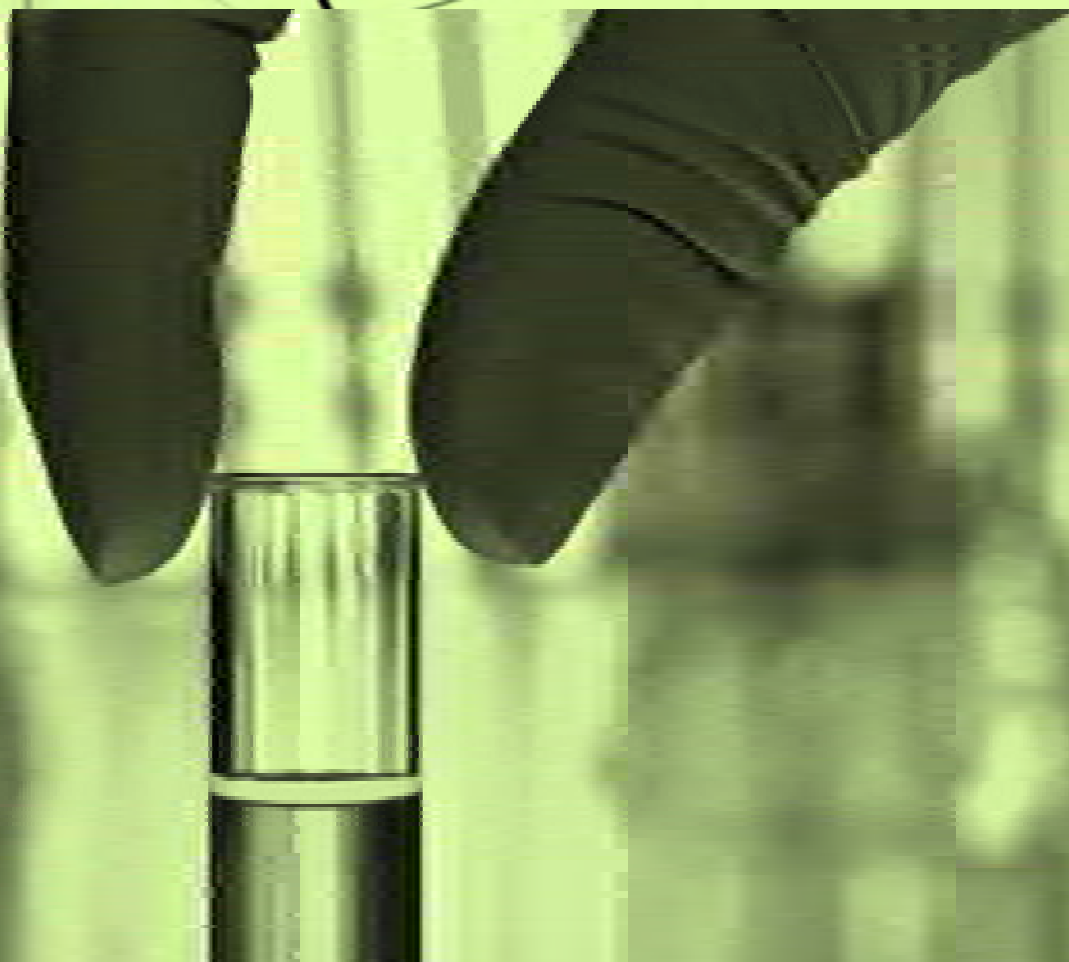
- Peyton, G. R. (1993). The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Marine Chemistry*, 41(1-3), 91–103.
- Planchon, M., Ferrari, R., Guyot, F., Gélabert, A., Menguy, N., Chanéac, C., Spalla, O. (2013). Interaction between *Escherichia coli* and TiO₂ nanoparticles in natural and artificial waters. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 102, 158–64.
- Rincon, A. & Pulgarin, C. (2004a). Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂. Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(4), 283–302.
- Rincón, A. & Pulgarin, C. (2004b). Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(2), 99–112.
- Ryan, P. (2014). *Environmental and low temperature geochemistry* (p. pp. 152). Sussex, UK: Wiley Blackwell.
- Sad, N. & Kosanic, M. M. (1998). Photocatalytic degradation of oxalic acid over TiO₂ power. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 119, 119–122.
- Sakata, T., Kawai, T. & Hashimoto, K. (1984). Heterogeneous photocatalytic reactions of organic acids and water. New reaction paths besides the photo-Kolbe reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(11), 2344–2350.
- Santiago, D. E., Doña-Rodríguez, J. M., Araña, J., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O., Pérez-Peña, J., Silva, A. M. T. (2013). Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: comparison between commercial and lab-made photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139, 391–400.
- Saran, M., Beck-Speier, I., Fellerhoff, B., Bauer, G. (1999). Hypothesis paper: phagocytic killing of microorganisms by radical processes: consequences of the reaction of hydroxyl radicals with chloride yielding chlorine atoms. *Free Radical Biology & Medicine*, 26(98), 482–490.

- Sheng, H., Li, Q., Ma, W., Ji, H., Chen, C., Zhao, J. (2013). Photocatalytic degradation of organic pollutants on surface anionized TiO₂: common effect of anions for high hole-availability by water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 139, 212–218.
- Sirtori, C., Agüera, A., Gernjak, W., Malato, S. (2010). Effect of water-matrix composition on trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways. *Water Research*, 44(9), 2735–2744.
- Sökmen, M. & Özkan, A. (2002). Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147(1), 77–81.
- Sontakke, S., Modak, J. & Madras, G. (2011). Effect of inorganic ions, H₂O₂ and pH on the photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* with silver impregnated combustion synthesized TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3-4), 453–459.
- Trimboli, J., Mottern, M., Verweij, H., Dutta, P. K. (2006). Interaction of water with titania: implications for high-temperature gas sensing. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(11), 5647–5654.
- Viñas, I., Recasens, I., Usall, J., Graell, J. (2013). Post-cosecha de pera, manzana y melocotón. (p. 329). Madrid, España: Ediciones Mundi-Prensa.
- Vióne, D., Maurino, V., Minero, C., Lucchiari, M., Pelizzetti, E. (2004). Nitration and hydroxylation of benzene in the presence of nitrite/nitrous acid in aqueous solution. *Chemosphere*, 56(11), 1049–1059.
- Wang, K. H., Hsieh, Y. H., Chou, M. Y., Chang, C. Y. (1999). Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(1), 1–8.
- Wiese, G. & Healy, T. (1975). Adsorption of Al (III) at the TiO₂-H₂O interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 51(3), 434–442.
- Yap, P. S. & Lim, T. T. (2011). Effect of aqueous matrix species on synergistic removal of bisphenol-A under solar irradiation using nitrogen-doped TiO₂/AC composite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 709–717.

- Yu, X. Y. & Barker, J. R. (2003). Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. II. Quantum yield of $\text{HO}\cdot_{(\text{aq})}$ radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(9), 1325–1332.
- Yuan, R., Ramjaun, S. N., Wang, Z., Liu, J. (2012). Photocatalytic degradation and chlorination of azo dye in saline wastewater: kinetics and AOX formation. *Chemical Engineering Journal*, 192, 171–178.
- Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Rodríguez, J. J. (2005). Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, 39, 9295–9302.
- Zhang, W., An, T., Cui, M., Sheng, G., Fu, J. (2005). Effects of anions on the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of reactive dye in a packed-bed reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(2), 223–229.
- Zhang, W., Li, Y., Su, Y., Mao, K., Wang, Q. (2012). Effect of water composition on TiO_2 photocatalytic removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) and estrogenic activity from secondary effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 215-216, 252–258.
- Zhang, Y., Boyd, S. A., Teppen, B. J., Tiedje, J. M., Li, H. (2014). Organic acids enhance bioavailability of tetracycline in water to *Escherichia coli* for uptake and expression of antibiotic resistance. *Water Research*, 65, 98–106.

CAPÍTULO 6

Estudio de la degradación de imazalil por procesos homogéneos: Fenton y foto-Fenton



6 Estudio de la degradación de imazalil por procesos homogéneos: Fenton y foto-Fenton

6.1 Introducción

En este capítulo se estudia el proceso de eliminación, mineralización y detoxificación de aguas residuales procedentes de la industria post-cosecha del plátano, y que se encuentran contaminadas con el fungicida imazalil, mediante procesos de oxidación avanzada homogéneos, como son el proceso Fenton o foto-Fenton.

Para ello, se han realizado experiencias utilizando aguas residuales facilitadas por algunas cooperativas de frutas de las Islas Canarias. En este sentido, y como se comentó en los capítulos anteriores, se encuentra que la composición de las aguas residuales post-cosecha de la fruta es variable dependiendo del proceso productivo y de las condiciones particulares de cada empresa.

Como se ha comentado anteriormente, entre las técnicas avanzadas de oxidación, la fotocatálisis heterogénea a base de TiO_2 se considera una de las más apropiadas en la eliminación de sustancias recalcitrantes. Sin embargo, la presencia de iones inorgánicos y/o microorganismos en la matriz acuosa, como se vió en el *Capítulo 5*, ha demostrado tener un efecto perjudicial sobre el proceso. Así, La eliminación de imazalil de agua agro-industrial ha demostrado ser factible sólo bajo ciertas condiciones mediante fotocatálisis heterogénea con TiO_2 (Santiago et *al.*, 2014).

En cuanto al caso particular que nos ocupa, cabe recordar que las referencias literarias en cuanto a la eliminación de imazalil mediante técnicas avanzadas de oxidación son muy escasas y principalmente se refieren a la degradación del contaminante mediante fotocatálisis con TiO_2 en agua destilada (Hazime et *al.*, 2012, 2013; Malato et *al.*, 2007; Santiago et *al.*, 2013). Por tanto, con el objeto de conseguir un tratamiento más rápido, económico y simple de estas aguas, deben estudiarse otras alternativas, como pueden ser los procesos Fenton.

El reactivo de Fenton consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos que proporciona una importante fuente de radicales hidroxilo bajo condiciones ácidas (pH 2-4) (Fenton, 1894; Haber & Weiss, 1934). Como se desarrolló en el *Capítulo 1 – Sección 1.12*, en presencia de radiación UV, la reacción de Fenton se convierte en catalítica, dando lugar al proceso conocido como foto-Fenton.

La técnica de foto-Fenton ha demostrado ser efectiva en el tratamiento de aguas que contengan contaminantes persistentes, como fenol, fertilizantes, algunos pesticidas o colorantes (Akyol et al., 2013; Karthikeyan et al., 2011; Hernández-Rodríguez et al., 2014; Ortega-Liébaná et al., 2012). Existen numerosos estudios que abarcan la comparación entre las técnicas de fotocatalisis con TiO_2 y Fenton/foto-Fenton, y, en todos los casos se indica que la eliminación del compuesto parental resulta favorecida por la aplicación de las técnicas homogéneas (Bauer et al., 1999; González Sánchez et al., 2014; Malato et al., 2002). A pesar de ello, la técnica de Fenton por si sola puede resultar en bajos rendimientos de mineralización (González Sánchez et al., 2014; Hermosilla, Cortijo & Huang, 2009), por lo que se suele emplear de manera más generalizada el proceso foto-Fenton o el proceso de Fenton seguido de otros tratamientos, como los biológicos (Herrera-Melián et al., 2012; Ortega-Méndez et al., 2015).

Sin embargo, los estudios existentes sobre el tratamiento de aguas con imazalil mediante procesos homogéneos son escasos, y se refieren a la eliminación del compuesto en agua destilada, bajo condiciones muy concretas (Amir et al., 2006; Genena, 2009; Malato et al., 2007; Santiago et al., 2011) o para concentraciones muy bajas de contaminante (Carra et al., 2014).

Debido a la escasez de bibliografía, se pretende en este capítulo dar respuesta al comportamiento que presenta el imazalil en su degradación mediante los procesos Fenton y foto-Fenton, estudiando además el mecanismo de oxidación del mismo, así como la influencia de diversos factores, como concentración de Fe(II) y H_2O_2 añadida, pH, concentración inicial del contaminante, etc., sobre la eliminación y mineralización del fungicida.

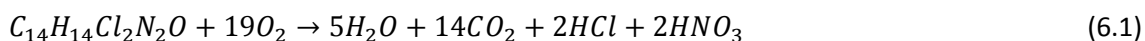
6.2 Eliminación de imazalil en agua destilada mediante el proceso Fenton

Para abordar adecuadamente la problemática que se nos presenta, y lograr el objetivo propuesto, que es la degradación, mineralización y detoxificación de las aguas residuales procedentes de distintas empresas que utilizan imazalil en su proceso productivo pero cuyas aguas de desecho presentan composiciones variables, se comenzó estudiando el comportamiento de este fungicida disuelto en agua destilada a una concentración máxima de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El pH de esta disolución es 3.8 y los ensayos fueron realizados a pH natural.

El principal objetivo en este apartado es estudiar cómo influye la adición de distintas concentraciones de Fe(II) y H_2O_2 al proceso de eliminación de imazalil mediante la técnica de Fenton. Con este estudio se pretende concretar las cantidades óptimas tanto de Fe(II) como de

H₂O₂ que deben ser añadidas al sistema, manteniendo las cantidades de reactivos a añadir en lo mínimo posible.

Para ello, inicialmente se calculará el oxígeno teórico que es preciso añadir al sistema para oxidar 50 mg·L⁻¹ de imazalil, que resulta 102.08 mg·L⁻¹.



Suponiendo que todo el oxígeno aportado a la reacción viene del H₂O₂ añadido, se requerirían 218 mg·L⁻¹ para la oxidación completa de 50 mg·L⁻¹ de imazalil.



Sin embargo, cabe destacar que en la mayoría de los casos resulta necesario añadir más cantidad de la calculada debido a que no todo el peróxido añadido se aprovecha eficientemente en la reacción (Velázquez et al., 2002).

Por tanto, los primeros ensayos para la optimización de los reactivos de Fenton a utilizar se realizaron manteniendo una concentración de H₂O₂ constante e igual a 306.90 mg·L⁻¹, y variando la concentración de Fe(II), añadida como sulfato de hierro (II) heptahidratado, entre 0 y 80 mg·L⁻¹.

Los experimentos realizados fueron de 120 minutos y los resultados se muestran en la Figura 6.1.a. Cabe destacar que no se muestran datos de degradación de imazalil debido a que, en todos los casos la eliminación del fungicida fue superior al 90% nada más añadir los dos reactivos de Fenton.

De ella se puede observar que el porcentaje de mineralización aumenta con la concentración de Fe(II) añadida hasta alcanzar su máximo para 60 mg·L⁻¹ de Fe(II). La adición de Fe(II) por encima de este valor no da lugar a incrementos de mineralización, considerando la cantidad de H₂O₂ añadida.

A continuación se realizó otra serie de experimentos en los que se mantuvo una concentración constante de Fe(II) de 60 mg·L⁻¹ y se varió la concentración añadida de H₂O₂ entre 75 y 400 mg·L⁻¹.

Los resultados se pueden ver en la Figura 6.1.b. En este caso, la mineralización alcanza su máximo para una concentración inicial añadida de 153.45 mg·L⁻¹ de H₂O₂.

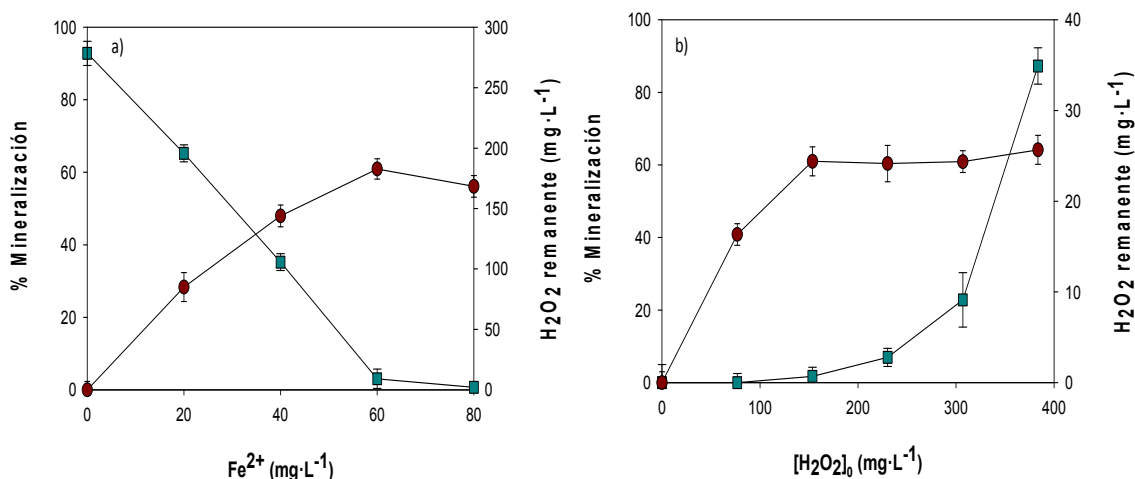


Figura 6.1. Porcentaje de mineralización tras 120 minutos (●) y H₂O₂ remanente (■) para la eliminación de 50 mg·L⁻¹ de imazalil en agua destilada mediante el proceso Fenton utilizando para ello diferentes concentraciones de Fe (II) (manteniendo la concentración inicial de H₂O₂ en 306.90 mg·L⁻¹) (a) y H₂O₂ (manteniendo la concentración inicial de Fe(II) en 60 mg·L⁻¹) (b).

De los resultados puede concluirse que las concentraciones óptimas de Fe(II) y H₂O₂ para la mineralización de 50 mg·L⁻¹ de imazalil mediante el proceso Fenton son 60 y 153.45 mg·L⁻¹, respectivamente. La máxima mineralización alcanzada bajo las condiciones especificadas es de alrededor de 60%.

Adiciones mayores tanto de Fe(II) como de H₂O₂ da lugar a valores de mineralización mayores. Por ejemplo, la adición de 120 mg·L⁻¹ de Fe(II) y 306.9 mg·L⁻¹ de H₂O₂ da lugar a una mineralización del 74.87%. Sin embargo, esto supondría duplicar los costes en reactivos para alcanzar sólo un 14.87% más de mineralización, motivo por el cual se ha descartado el uso de concentraciones tan elevadas de reactivos en este estudio.

Cabe destacar que bajo estas condiciones todo el H₂O₂ añadido se consume en el proceso, lo cual es importante para la detoxificación, ya que el H₂O₂ se clasifica como un compuesto dañino para el medio acuático (Abdollahi et al., 2014).

En la Figura 6.2 se muestra un mayor detalle del porcentaje de imazalil eliminado, mineralización y detoxificación del agua contaminada a lo largo del tratamiento Fenton utilizando para ello las concentraciones optimizadas de Fe(II) y H₂O₂.

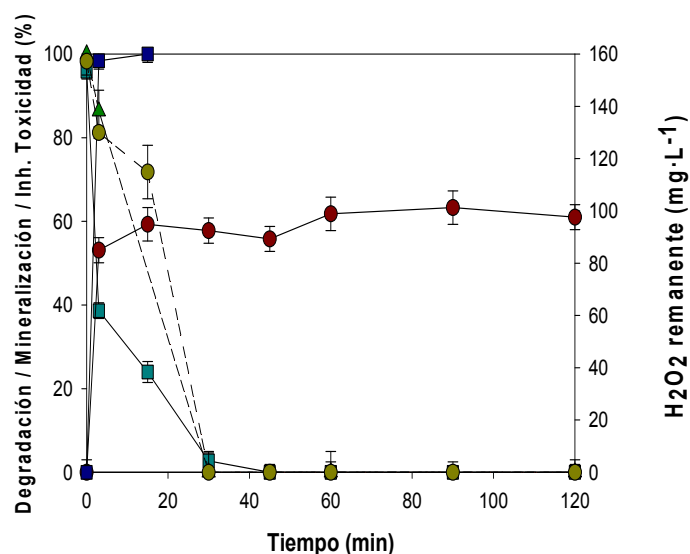


Figura 6.2. Evolución de H_2O_2 (■), IMZ (■), COT (●) y toxicidad hacia *V. fischeri* (●) y *L. minor* (▲) durante el tratamiento mediante Fenton de una disolución acuosa de $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil utilizando $60\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe(II) y $153.45\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

En la figura se aprecia como el imazalil es eliminado en su totalidad nada más añadir los reactivos de Fenton, y la mineralización alcanza el 60% en ese momento. Durante los 120 minutos restantes de reacción, la mineralización permanece constante.

El 62.5% del H_2O_2 añadido se consume inmediatamente al añadir el Fe(II) , y el H_2O_2 restante es consumido a lo largo de la reacción, quedando completamente consumido a los 45 minutos. La toxicidad disminuye a lo largo de la reacción para los dos organismos de ensayo, produciéndose la detoxificación total a los 45 minutos de reacción, de acuerdo con el consumo de H_2O_2 . Por tanto, a partir de estos resultados podría deducirse que la toxicidad evoluciona principalmente de acuerdo al consumo de H_2O_2 .

6.2.1 Efecto de la temperatura sobre el proceso Fenton

Es sabido que la temperatura es un parámetro fundamental a tener en cuenta en cualquier reacción química, ya que puede provocar variaciones en la cinética. Así, se ha demostrado que la temperatura tiene influencia sobre las reacciones 1.24-1.26, ya que ambas reacciones son endotérmicas, y el incremento de temperatura favorecería la producción de radicales (Lee & Yoon, 2004; Walling & Goosen, 1973). A pesar de ello, se ha demostrado que a temperaturas mayores el peróxido de hidrógeno se descompone en oxígeno y agua más rápidamente, lo cual no favorecería la producción de radicales (Dutta et al., 2001).

El incremento de la temperatura ha demostrado ser eficaz para el tratamiento de diversos contaminantes mediante el proceso Fenton (Araña et al., 2012; Pérez et al., 2002; Santos et al., 2007).

En esta sección se ensayó la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil mediante el proceso de Fenton, empleando para ello las concentraciones de Fe (II) y H_2O_2 optimizadas en la sección anterior (60 y $153.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente), pero aumentando la temperatura de reacción a 45 , 70 y 90°C . Se pretendía con ello discernir si el aumento de temperatura conllevaría un aumento en la mineralización en el caso particular que nos ocupa.

Cabe destacar que se realizaron pruebas previas para determinar la estabilidad química del imazalil con la temperatura, comprobándose que el compuesto no se encuentra afectado por incrementos de temperatura en el rango de trabajo.

Los resultados de la variación de temperatura sobre el proceso Fenton indicaron que un aumento de este parámetro provoca una aceleración en el consumo de peróxido de hidrógeno y, bajo las condiciones descritas, no produce un aumento en la mineralización.

A continuación se aumentó la concentración inicial de H_2O_2 adicionada hasta $383.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y se volvió a evaluar el efecto de un aumento en la temperatura de reacción sobre la mineralización del proceso y el consumo de peróxido. Los resultados se muestran en la Figura 6.3.

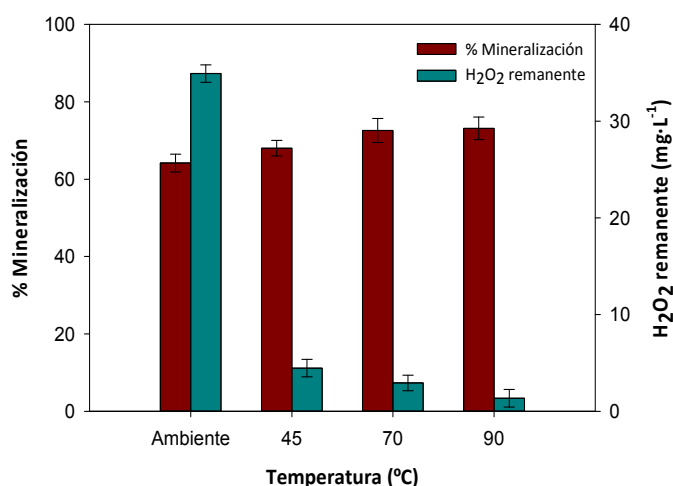


Figura 6.3. Porcentaje de mineralización y H_2O_2 remanente para la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua destilada mediante el proceso Fenton utilizando para ello $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe(II) y $383.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 a distintas temperaturas. Se empleó un tiempo de reacción de 120 minutos.

De los resultados mostrados se puede concluir, por una parte, que el aumento de temperatura implica un consumo acelerado de peróxido de hidrógeno, de acuerdo con lo comentado anteriormente y con la bibliografía.

Por otra, parece que al trabajar con peróxido de hidrógeno en exceso un aumento en la temperatura de reacción propicia un ligero aumento en la mineralización. Así, en la Figura 6.3 se puede ver como a mayor temperatura existe una menor concentración remanente de H_2O_2 y, a su vez, mayor mineralización.

6.3 Eliminación de imazalil en agua destilada mediante el proceso foto-Fenton

Se llevaron a cabo varios ensayos en los que se variaron las concentraciones a añadir de Fe (II) y H_2O_2 con objeto de optimizar las concentraciones de ambos para el tratamiento de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil mediante el proceso foto-Fenton. El procedimiento empleado fue similar al de la sección anterior.

Primero se mantuvo constante la concentración añadida de H_2O_2 en $306.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y se varió la concentración de Fe (II) entre 0 y $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los experimentos tuvieron una duración de 120 minutos en todos los casos. Los resultados se muestran en la Figura 6.4.a, donde se puede observar que la mineralización alcanza un máximo de 88% para concentraciones de Fe (II) de $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ o superiores.

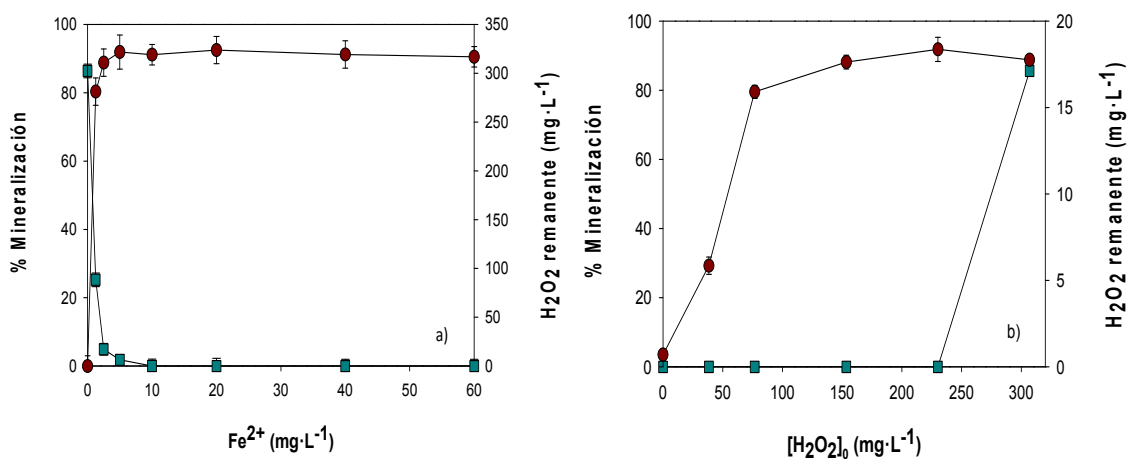


Figura 6.4. Porcentaje de mineralización tras 120 minutos (●) y H_2O_2 remanente (■) para la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua destilada mediante el proceso foto-Fenton utilizando para ello diferentes concentraciones de Fe (II) (manteniendo la concentración inicial de H_2O_2 en $306.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (a) y H_2O_2 (manteniendo la concentración inicial de Fe(II) en $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (b).

Por tanto, en la segunda fase de optimización se mantuvo la concentración de Fe (II) constante en $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y se añadieron distintas concentraciones de H_2O_2 al sistema, concretamente entre 0 y $306.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De los resultados, mostrados en la Figura 6.4.b, se observa que la adición de $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 es suficiente para alcanzar más de 80% de mineralización.

Con esto, se puede concluir que las concentraciones óptimas de Fe (II) y H_2O_2 en la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil mediante el proceso foto-Fenton son 2.5 y $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Esto supone 24 veces menos Fe (II) y la mitad de H_2O_2 si se compara con las necesidades del proceso Fenton. Además, cabe destacar que la mineralización alcanzada es significativamente superior cuando se emplea la técnica de foto-Fenton.

Al igual que en el apartado anterior, se detalla la evolución de la eliminación de imazalil, mineralización y toxicidad a lo largo de 120 minutos de reacción foto-Fenton, cuando se emplean las concentraciones optimizadas de Fe (II) y H_2O_2 , es decir, 2.5 y $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Los resultados se detallan en la Figura 6.5.

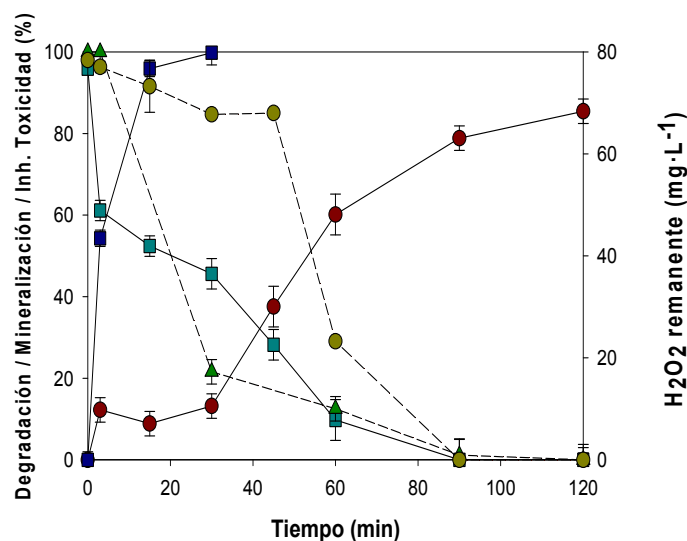


Figura 6.5. Evolución de H_2O_2 (■), IMZ (■), COT (●) y toxicidad hacia *V. fischeri* (●) y *L. minor* (▲) durante el tratamiento mediante foto-Fenton de una disolución acuosa de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil utilizando $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe(II) y $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

De los resultados se puede ver que la mineralización evoluciona con el tiempo, alcanzándose un máximo de 85.5% a las dos horas de iluminación. La eliminación total de imazalil se produce en este caso a los 30 minutos de reacción, momento en el cual se aprecia una gran disminución de la toxicidad hacia *L. minor*.

En los estudios mediante Fenton se observó que la mineralización máxima alcanzada fue de alrededor del 60% (Figura 6.1), Sin embargo mediante el empleo de foto-Fenton se ha observado un aumento de la mineralización hasta $\approx 85\%$. En este sentido, distintos estudios han puesto de manifiesto la formación de complejos fotoactivos Fe-ácidos carboxílicos que permiten la degradación de estos compuestos (Abrahamson, Rezvani & Brushmiller, 1994; Jeong & Yoon, 2004; Rodríguez et al., 2009a; Zuo & Deng, 1997) y que parece ser la razón del aumento de mineralización. Además, cabe destacar que el incremento de mineralización resulta más acentuado una vez todo el imazalil ha sido eliminado.

En cuanto a los resultados de toxicidad, se observa una evolución clara con respecto a la eliminación del compuesto parental, aunque para el caso de *V. fischeri* se puede apreciar cómo la toxicidad no disminuye hasta que los valores de mineralización superan el 60% y la concentración de H_2O_2 remanente se reduce a menos de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, aunque todo el imazalil haya sido degradado. Esto indica que, además del H_2O_2 , alguno de los intermedios de reacción puede resultar tóxico para este microorganismo. En cualquier caso, la toxicidad tras dos horas de tratamiento es nula para los dos organismos estudiados, y esto sólo ocurre con el consumo total de peróxido de hidrógeno.

6.4 Eliminación de imazalil en agua sintética mediante los procesos Fenton y foto-Fenton

A continuación, se estudió el proceso de degradación y mineralización del imazalil usando como matriz un agua sintética que simula de manera general la composición inorgánica de las aguas residuales agro-industriales recolectadas y analizadas en el *Capítulo 5-Sección 5.2*.

Así, análogamente a lo descrito en el *Capítulo 5*, el agua sintética (SW) empleada se compone de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloruro (añadido como NaCl), $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato (añadido como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$) y $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de calcio (como $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

No se ha añadido al agua sintética materia orgánica adicional al imazalil debido a que, según los resultados mostrados en la Tabla 5.2 (*Capítulo 5*), sólo entre 3 y $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ del carbono orgánico total (para la muestra 1 y la 2-pretratada) correspondería a materia orgánica distinta de imazalil. El pH resultante de la disolución sintética es 4.2. Este valor de pH es distinto del pH natural que presenta una disolución de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua destilada (grado milli-Q), que es 3.8, como se comentó en la *Sección 5.2*.

Por su parte, como se detalló en la *Sección 1.12.1.1 – Capítulo 1*, el pH es uno de los principales factores que deben controlarse en los procesos de Fenton debido, principalmente, a la especiación del hierro, que además depende también de la matriz.

Por otro lado, cabe hacer mención a la especiación del aluminio en las aguas, que también es dependiente del pH, ya que al agua sintética de estudio se le añade aluminio, tal como se comentó anteriormente.

El aluminio precipita como $\text{Al}(\text{OH})_3$ a valores de pH superiores a 4.5, tal como se observó en la Figura 5.17 (*Capítulo 5*). Como consecuencia de ello, se forman flóculos en el agua sintética de este estudio cuando el pH supera el valor mencionado.

Para eliminar los flóculos formados, antes de tratar el agua mediante las técnicas avanzadas de oxidación estudiadas, se establece un pretratamiento que consiste en una decantación y posterior filtración ($0.45\ \mu\text{m}$) del sobrenadante. Esta etapa es imprescindible, ya que los flóculos formados pueden interferir en los procesos fotocatalíticos debido, principalmente, a que promueven fenómenos de dispersión de la luz.

A consecuencia de lo descrito, se realizó un estudio de la influencia del pH sobre la aplicación de las técnicas de Fenton y foto-Fenton para la degradación de $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil utilizando para ello dos matrices acuosas diferentes: agua desionizada (grado milli-Q) y agua sintética (descrita anteriormente en este apartado).

6.4.1 Efecto general del pH y la fuerza iónica

En la Figura 6.6 se incluyen los resultados experimentales para la mineralización y consumo de H_2O_2 logrados mediante la aplicación de los procesos de Fenton o foto-Fenton en el tratamiento de aguas contaminadas con imazalil.

De los resultados se observa que a valores de pH superiores a 4 se produce un marcado descenso en la mineralización obtenida mediante el proceso foto-Fenton. Esto es debido a la formación de especies insolubles de hierro, tal como se comentó anteriormente (ver Figura 1.14).

Como consecuencia de esto, también se observa que el H_2O_2 remanente aumenta para valores de pH crecientes. Este efecto se manifiesta de forma más acentuada cuando se emplea agua sintética.

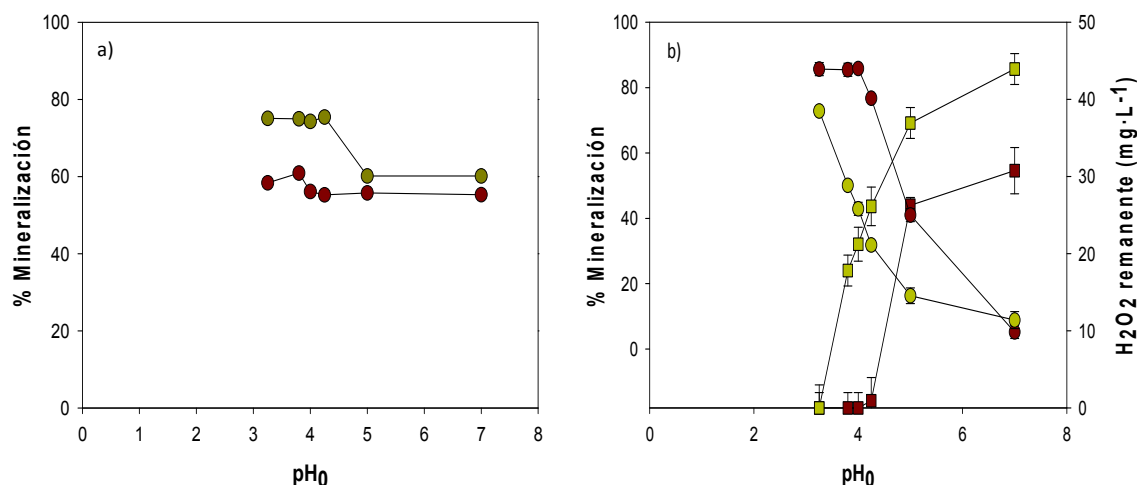


Figura 6.6. Porcentaje de mineralización (●,●) y H₂O₂ (■,■) remanente tras 120 minutos para el tratamiento de 50 mg·L⁻¹ de imazalil en agua desionizada (símbolos marrones) o agua sintética (símbolos amarillos) empleando para ello los procesos Fenton (a) y foto-Fenton (b) y utilizando 60 ó 2.5 mg·L⁻¹ de Fe (II) y 153.45 ó 76.73 mg·L⁻¹ de H₂O₂, respectivamente.

La mayor inhibición observada cuando se efectúan las experiencias utilizando agua sintética es debida a la presencia de iones inorgánicos, como los cloruros o sulfatos añadidos, que han sido clasificados en la bibliografía como inhibidores de los procesos homogéneos.

6.4.1.1 Efecto de los iones cloruro

El efecto inhibitorio que producen los iones cloruro sobre las reacciones de Fenton puede ser debido a varias causas, entre las que se encuentran las siguientes:

Por un lado, la formación de complejos Fe(III)-Cl, de acuerdo con las *reacciones 6.3 a 6.5* (Benjamin et al., 2002):



Por otro, los iones cloruro reaccionan con los radicales hidroxilo, de acuerdo con las *reacciones 5.2 a 5.4*, según lo descrito en la *Sección 5.4.1 – Capítulo 5*.

Los radicales anión cloruro son especies también oxidantes, aunque su capacidad de oxidación de moléculas orgánicas es inferior a la de los radicales hidroxilo. Por otra parte, los radicales

cloro pueden reaccionar con el Fe(II) y H₂O₂ (*reacciones 6.6-6.9*), disminuyendo la disponibilidad de los mismos en solución (De Laat & Le, 2006).



Sin embargo, algunos estudios indican que a pH 3 predomina la especie [Fe(OH)²⁺] (De Laat & Le, 2006; De Laat, Le & Legube, 2004; Lu et al., 2005).

6.4.1.2 Efecto de los iones sulfato

De manera similar a lo ocurrido con los iones cloruro, los iones sulfato puede formar complejos con el hierro disuelto. A pH 3, las dos especies mayoritarias son: FeSO₄⁺ y Fe(OH)₂⁺. Las *reacciones 5.6, 5.8 y 6.10 a 6.12* son algunas de las que pueden tener lugar (Devi et al., 2013). Igual que para el caso de los radicales cloro, los radicales anión sulfato formados también poseen un poder oxidante inferior al de los radicales hidroxilo (Neta, 1988), como se comentó en la *Sección 5.4.2 – Capítulo 5*.



6.4.2 **Efecto del pH y la fuerza iónica sobre el proceso foto-Fenton**

De lo comentado en las *Secciones 6.4.1.1 y 2* puede concluirse que la presencia de iones cloruro y sulfato reduce la concentración de iones ferroso y férrico disponible para que transcurra adecuadamente el proceso foto-Fenton.

Por ello, si trabajando con la matriz de agua sintética se pretende mantener un porcentaje de mineralización igual a aquel obtenido al trabajar con agua destilada, debe reoptimizarse la cantidad de Fe (II) y H₂O₂ a añadir al proceso en las condiciones de estudio. En nuestro caso, se decidió trabajar a pH natural (es decir, 4.2 para el agua sintética), para simplificar el proceso de cara al objetivo final de esta tesis doctoral, que es determinar las condiciones óptimas de

operación tal que el proceso desarrollado pueda ser escalado de manera sencilla a nivel de planta piloto o industrial.

En la Figura 6.7 se muestran los resultados de mineralización para la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil disuelto en agua sintética (SW), empleando para ello la técnica de foto-Fenton y distintas concentraciones iniciales de Fe (II) y H_2O_2 .

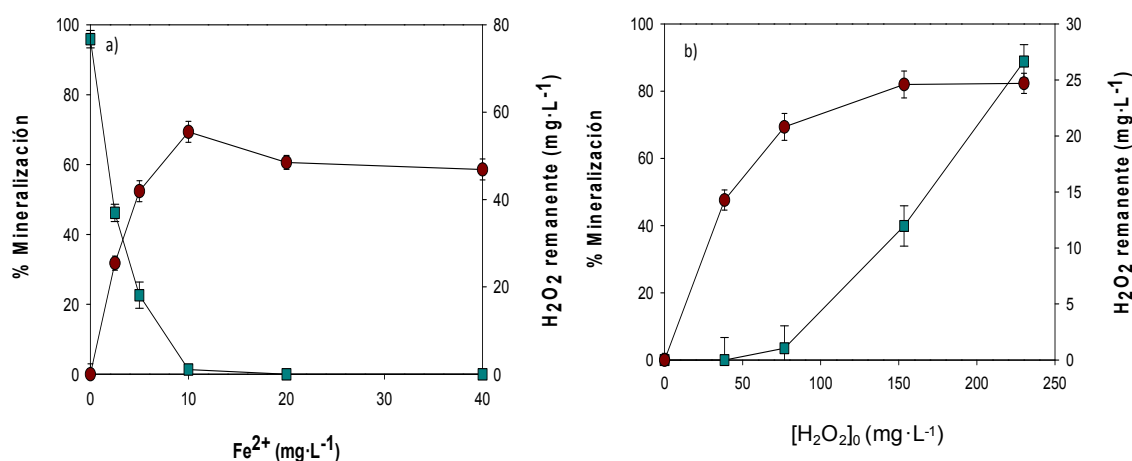


Figura 6.7. Porcentaje de mineralización (●) y H_2O_2 remanente (■) para la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua sintética mediante el proceso foto-Fenton utilizando para ello diferentes concentraciones de Fe (II) (manteniendo la concentración inicial de H_2O_2 en $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (a) y H_2O_2 (manteniendo la concentración inicial de Fe (II) en $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (b).

Se deduce que la concentración de Fe (II) a añadir debe aumentarse 4 veces, hasta $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 6.7.a), si se desea un rendimiento similar (mineralización $\approx 80\%$) al logrado al emplear agua desionizada como matriz (Figura 6.4). Asimismo, si se duplicara la cantidad de H_2O_2 , es decir, si se añadiera $153.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de este compuesto (Figura 6.7.b), se lograría alcanzar porcentajes de mineralización superiores al 80% , equiparable a la mineralización obtenida para la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua destilada.

Sin embargo, esto podría no ser económicamente factible, ya que utilizando la mitad de H_2O_2 se logra una mineralización elevada y la detoxificación completa de la muestra (resultado no mostrado gráficamente). Por tanto, se establece en $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ las concentraciones óptimas de Fe (II) y H_2O_2 , respectivamente, para el tratamiento mediante foto-Fenton de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua sintética a pH natural.

Cabe destacar también que se puede mantener una mineralización elevada (73%) añadiendo $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe(II) y $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , siempre que se mantenga el pH de trabajo por

debajo de 3.25 (ver Figura 6.6.b). Basta con que el pH_0 inicial sea inferior a dicho valor, ya que de la monitorización de pH efectuada en el trabajo se observó que en las reacciones de foto-Fenton aquí estudiadas el pH a lo largo de la reacción siempre se mantuvo en el mismo valor que el pH_0 o, en su caso, descendió.

6.4.3 Efecto del pH y la fuerza iónica sobre el proceso Fenton

Al igual que se comentó en la sección anterior para el proceso foto-Fenton, se estudió el efecto del pH y la matriz acuosa sobre la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil empleando un tratamiento Fenton. De la Figura 6.6.a se puede apreciar que la mineralización sólo se inhibe ligeramente cuando se emplea agua sintética (con iones inorgánicos) a valores de pH_0 superiores a 5. Este comportamiento es muy diferente al observado en la Sección 6.4.2 para el proceso foto-Fenton, donde la actividad prácticamente se anulaba a pH superiores a 5.

Este hecho se atribuye a la mayor cantidad de Fe (II) empleada en el proceso Fenton. En concreto, la cantidad óptima de Fe (II) añadida fue de entre 6 y 24 veces superior a la requerida para la reacción de foto Fenton, si se consideran como matriz el agua sintética y desionizada, respectivamente. Cabe destacar que el H_2O_2 se consumió totalmente para todas las reacciones de Fenton mostradas en la Figura 6.6.a tras 120 minutos de reacción.

En cuanto a las experiencias realizadas utilizando agua sintética, a valores de pH inferiores a 4.2, la mineralización resulta mayor para este tipo de agua si se compara con los resultados obtenidos en agua destilada, de acuerdo con los datos mostrados en la Figura 6.6.a. Así, se observó que la mineralización fue del 61% y 74% para las experiencias de Fenton en agua destilada y sintética, respectivamente. Sin embargo, aunque el consumo de H_2O_2 fue completo en ambos casos tras 120 minutos de reacción, éste fue más lento para el estudio en que se empleó agua sintética. Este hecho concuerda con lo descrito anteriormente referente a la complejación del hierro disuelto con las especies inorgánicas presentes en la solución, ya que si la concentración de hierro disponible para reaccionar con el H_2O_2 disminuye, el consumo de éste será más lento.

Cabría pensar que la capacidad de mineralización debería verse afectada negativamente debido a la complejación del hierro con las sales inorgánicas presentes en el medio, tal como pasaba al aplicar el proceso foto-Fenton. Sin embargo, ocurre lo contrario. El motivo se encuentra asociado a la presencia de aluminio en el agua sintética de estudio. El aluminio tiene

la capacidad de formar complejos insolubles con los ácidos acético y oxálico a pH superiores a 4 (Wang et al., 1983).

El pH de las muestras tomadas a lo largo de las reacciones estudiadas fue incrementado hasta 6-6.8 con el objeto de precipitar el hierro disuelto y así parar la reacción de Fenton para poder realizar las medidas de COT, imazalil, etc., en los correspondientes equipos. Por otra parte, el aumento de pH y la precipitación del hierro es una etapa fundamental en el tratamiento de las aguas residuales de estudio para que éstas puedan ser legalmente vertidas al alcantarillado o reutilizadas para riego, tal como se puede observar en la Tabla 5.2 (Capítulo 5).

Junto con el aumento de pH realizado a las muestras se produce la precipitación de complejos de aluminio-oxalato, y, por tanto, la mineralización resulta mayor en las reacciones efectuadas en agua sintética que en aquellas llevadas a cabo en agua destilada, donde el oxalato simplemente se acumula. La formación de ácidos carboxílicos, incluido el ácido oxálico, en los distintos ensayos se detalla en la Sección 6.5.

En la Figura 6.8 se muestra la evolución de los distintos parámetros medidos durante la reacción de Fenton para la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua sintética.

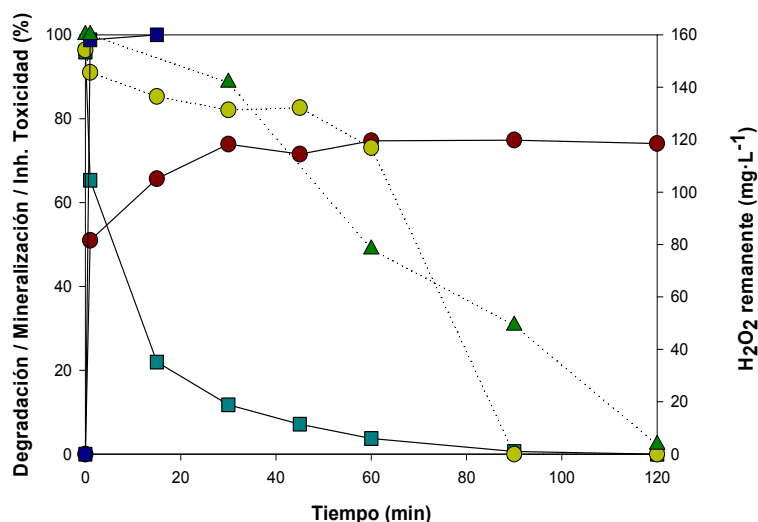


Figura 6.8. Evolución de H_2O_2 (■), IMZ (■), COT (●) y toxicidad hacia *V. fischeri* (●) y *L. minor* (▲) durante el tratamiento mediante Fenton de una disolución de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua sintética utilizando $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe (II) y $153.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Se observa que la degradación de imazalil ocurre inmediatamente al añadir los reactivos de Fenton, y que la mineralización llega al máximo de 74% tras sólo 30 minutos. El consumo total

de H_2O_2 se produce tras 120 minutos de reacción, siendo la detoxificación completa en ese momento.

6.5 Identificación de intermedios de reacción

El conocimiento del mecanismo de degradación de la molécula ayudará a una mejor comprensión de los resultados obtenidos. Con el objeto de identificar el mecanismo de eliminación del imazalil mediante las técnicas de Fenton y foto-Fenton, tanto en agua destilada como en agua sintética, se emplearon dos técnicas complementarias: cromatografía iónica y LC-MS.

Mediante LC-MS no fue posible hacer el seguimiento de los intermedios, ya que las señales de los productos detectados no eran lo suficientemente intensas, debido probablemente a su rápida degradación. Así, los únicos intermedios de reacción detectados fueron ácidos carboxílicos.

La oxidación completa de un mol de imazalil, como ya se comentó en el *Capítulo 4*, debería liberar al medio dos moles de ión cloruro y dos moles de nitrógeno, en forma de amonio, nitrito o nitrato, siendo esta última forma la más oxidada. Se realizó el seguimiento de la producción de estos iones mediante cromatografía iónica. Los resultados, mostrados en la Figura 6.9, son para la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil, tanto en agua destilada como en agua sintética, y utilizando las cantidades óptimas de Fe(II) y H_2O_2 para los procesos de Fenton y foto-Fenton.

En todos los casos estudiados se produjo la liberación estequiométrica de cloruro (Figura 6.9.a), lo que confirma la sustitución nucleofílica radicalaria sobre el anillo aromático de la molécula de imazalil. La decloración de la molécula ocurre de manera inmediata al añadir los reactivos de Fenton en agua desionizada, viéndose este proceso retardado al realizar los ensayos con agua sintética, debido principalmente a la complejación del hierro disuelto con los iones presentes en el medio.

Cuando se emplea la técnica de foto-Fenton, la decloración se produce de manera gradual a lo largo de la reacción, incluso en agua desionizada. Esto es debido a que la concentración de Fe(II) añadida en el proceso foto-Fenton es muchísimo menor que la empleada en la técnica de Fenton, y la cantidad de H_2O_2 también es inferior, como se detalla en la leyenda de la Figura 6.9.

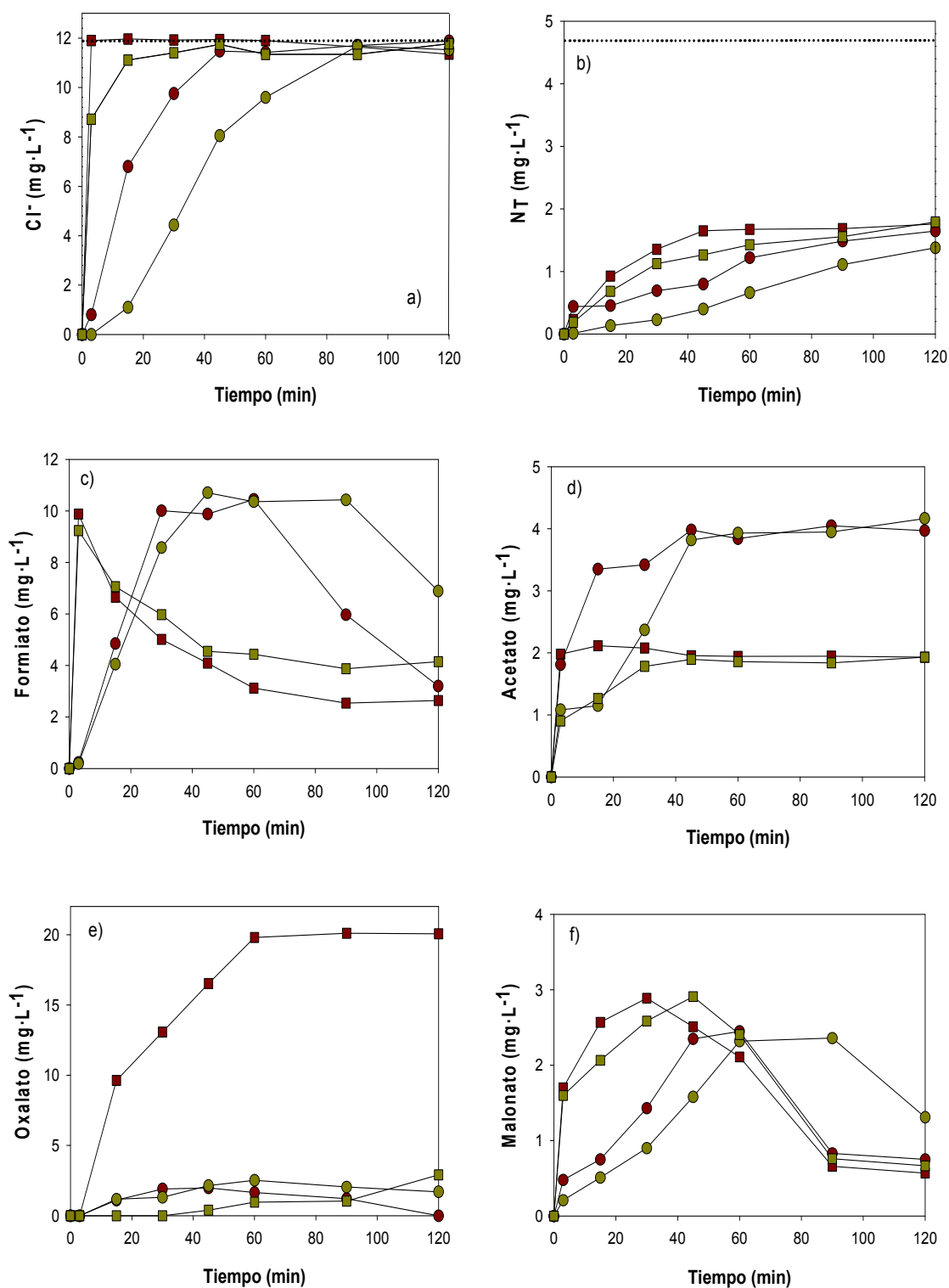


Figura 6.9. Evolución de iones orgánicos e inorgánicos durante los tratamientos de Fenton (■, □) y foto-Fenton (●, ●) en agua destilada (símbolos marrones) y sintética (símbolos amarillos). Las líneas punteadas representan la concentración estequiométrica que habría de liberarse para la oxidación completa de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de imazalil. Se utilizaron las siguientes concentraciones de Fe(II) y H_2O_2 para los procesos de Fenton y foto-Fenton, respectivamente: 60 y $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe(II) , y 153.45 y $76.73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Como se comentó en el *Capítulo 4*, los átomos de nitrógeno presentes en los imidazoles, como el imazalil, suelen liberarse al medio en forma de amonio, nitrito o nitrato, tras oxidación completa, mediante la previa formación de aminas o hidroxilaminas (Nohara et al., 1997). Se observa en la Figura 6.9.b que la liberación de átomos de nitrógeno al medio, en forma de iones inorgánicos nitrogenados, es inferior a la estequiométrica tras 120 minutos de reacción. Esto indica que mediante la aplicación de las técnicas Fenton o foto-Fenton, en las condiciones estudiadas, no es posible producir la mineralización total del anillo imidazólico, quedando remanente en disolución algún producto orgánico nitrogenado, que, aunque no hayamos podido identificar, podría ser una amina o hidroxilamina. De los resultados mostrados en las Figuras 6.2, 6.5 y 6.8 se aprecia que la detoxificación es completa tras 120 minutos de tratamiento, en todos los casos. Por tanto, la presencia de la amina o hidroxilamina mencionada parece no aportar toxicidad para los organismos estudiados: *L. minor* y *V. fischeri*.

Por otra parte, del análisis de los ácidos carboxílicos producidos en el proceso, se ha calculado que estos ácidos constituyen el 75% del carbono orgánico total remanente tras el tratamiento, tanto para las reacciones de Fenton como las de foto-Fenton. La evolución de los ácidos carboxílicos mayoritarios fue estudiada con objeto de determinar la distribución de los mismos según el proceso estudiado.

La distribución de carboxilatos se muestra en la Figura 6.9.c-f. Destaca en la Figura 6.9.e, referente a la evolución de oxalato, que alrededor de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de este anión se produce en la reacción de Fenton (en agua ultrapura) y se acumula pero sin embargo, sólo se detectan cantidades muy pequeñas de oxalato en los demás sistemas: Fenton utilizando agua sintética, y foto-Fenton, empleando tanto agua destilada como sintética.

Como se detalló en la *Sección 1.12 – Capítulo 1*, es sabido que los iones de Fe (III) forman complejos estables con algunos carboxilatos, y que estos complejos son fotoquímicamente activos (Balzani & Carassiti, 1970). Entre ellos, el más estudiado ha sido el complejo ferrioxalato (Faust, 1993; Zuo, 1992), que puede descomponerse para dar lugar a la recuperación de Fe(II) en solución y radicales hidroxilo, entre otras especies oxidantes. Consecuentemente, la formación de este complejo resulta en un incremento de la mineralización.

Esto explicaría la mayor mineralización (como se comentó en la *Sección 6.3*) obtenida mediante la técnica foto-Fenton, si se compara ésta con los ensayos de Fenton. Además la disociación del radical anión oxalato, formado por la disociación fotoquímica de complejos ferrioxalatos, para producir CO_2 y radicales anión superóxido, explicaría la bajísima detección

de oxalato en disolución cuando se estudia el proceso foto-Fenton. La ausencia de irradiación en la reacción de Fenton hace que en dicho sistema el oxalato generado se acumule.

Cabe destacar, sin embargo, que para las reacciones de Fenton en agua sintética prácticamente no se observa producción de ácido oxálico (Figura 6.9.e), al contrario de lo que ocurría para la reacción de Fenton en agua ultrapura. Esto es debido a la precipitación de complejos de aluminio-oxalato, como se comentó anteriormente. Estos complejos son formados en la reacción donde se emplea agua sintética, ya que el agua sintética contiene aluminio, como se puede observar de lo descrito en el segundo párrafo de la *Sección 6.4*. Es más, en la Figura 6.6.a se observaba un aumento del 15% en la mineralización aparente cuando se empleaba agua sintética en el proceso Fenton. Este aumento es debido a la precipitación de alrededor de $16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de oxalato por complejación con los iones aluminio presentes en el medio.

Además del oxalato, se detectaron en todos los sistemas concentraciones de malonato inferiores a $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El ácido malónico se produce a partir de la apertura del anillo aromático, y en su oxidación principalmente se forman ácido oxálico, acético y fórmico (Zazo et al., 2005), siguiendo la *reacción 6.13*.



Se puede observar en la Figura 6.9.f que el ión malonato se produce antes en las reacciones de Fenton que en las de foto-Fenton, y que en ambos casos la presencia de iones en el medio ralentiza la liberación de este anión. Se aprecia también como el anión se produce y consume a lo largo de las reacciones, lo que ratifica su oxidación hacia otros ácidos de cadena corta.

Por otra parte, el anión formiato generalmente se produce en abundancia en las reacciones avanzadas de oxidación, ya que puede generarse a partir de diversas moléculas (Rodríguez et al., 2009b). La degradación del ácido fórmico mediante radicales hidroxilo da lugar al radical formiato, que puede reaccionar con H_2O_2 para formar más ácido fórmico o con oxígeno para ser mineralizado, como se muestra en las *reacciones 6.14-6.16* (Araña et al., 2012).



Los resultados mostrados en la Figura 6.9.c indican que el anión formiato se produce instantáneamente en la reacción de Fenton y de manera más gradual en el sistema foto-Fenton. En ambos casos, la concentración de formiatos disminuye tras alcanzar un máximo, lo que indica la mineralización del ácido fórmico hacia CO_2 a medida que transcurre la reacción. Esta mineralización se ve ralentizada con el empleo de agua sintética como medio de reacción.

En cuanto a la formación de acetato (Figura 6.9.d), se observa que éste se produce pero no se degrada durante la reacción. Esto es debido a que el ácido acético es estable en disolución y la constante de velocidad para la oxidación de este compuesto mediante radicales hidroxilo es despreciable (Buxton et al., 1988). Además, cabe destacar que la concentración de acetato remanente en disolución cuando se emplea agua sintética es inferior a la encontrada en los ensayos realizados con agua ultrapura. Esto es debido a la complejación de iones aluminio presentes en el agua sintética con los iones acetato y su posterior precipitación, de igual forma que lo observado para el ión oxalato, y como se comentó anteriormente.

6.6 Eliminación de imazalil en agua residual agro-industrial mediante los procesos Fenton y foto-Fenton

Finalmente, la eliminación y mineralización de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil fue estudiada en agua residual agro-industrial proporcionada por las cooperativas colaboradoras. Las muestras de agua residual contenían flóculos que fueron decantados antes de efectuar los tratamientos de Fenton. Por tanto, los ensayos que se detallan a continuación fueron efectuados con el sobrenadante del agua residual recolectada.

Se muestran en esta sección aquellos resultados obtenidos para el tratamiento de la muestra número 1 (ver Tabla 5.2 – Capítulo 5) mediante el empleo de la técnica foto-Fenton, utilizando para ello las cantidades de Fe (II) y H_2O_2 que fueron optimizadas en los estudios con agua sintética. Recordemos que las concentraciones óptimas son las siguientes: $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe (II) y $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . Los ensayos se realizaron al pH natural del agua, que fue en torno a 4.0. Se escogió la muestra de agua número 1 para la realización de este estudio debido a que el 91.36% del carbono orgánico total de la muestra se debe a imazalil, siendo el carbono orgánico debido a materia desconocida mínimo (de unos $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), y siendo la concentración de otros iones distintos a los del agua sintética también despreciable. Por tanto, la principal diferencia entre esta muestra de agua residual y el agua sintética estudiada en las secciones anteriores es la presencia de microorganismos y trazas de turbidez.

Los resultados se muestran en la Figura 6.10. Se observa que la mineralización se encuentra en torno al 60% para el tratamiento de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil usando las concentraciones de Fe (II) y H_2O_2 optimizadas para el proceso foto-Fenton en la *Sección 6.4.2*. Recordemos que el empleo de la técnica foto-Fenton utilizando estas concentraciones de Fe(II) y H_2O_2 para la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua sintética suponía una mineralización de en torno al 80% (ver Figura 6.7). El efecto inhibitorio producido sobre la mineralización al emplear agua residual en el tratamiento se asocia principalmente a la presencia de bacterias y posibles trazas de turbidez.

Cabe destacar que el consumo de H_2O_2 fue total en todos los casos tras dos horas de reacción, lo que estaría en consonancia con el hecho de que sea la presencia de microorganismos en el agua lo que afecta a la mineralización. Además, se determinó la presencia de bacterias heterótrofas antes y después del tratamiento, y se comprobó la completa eliminación de las mismas. Estos microorganismos consumen H_2O_2 en su oxidación y por tanto dejan menos cantidad de H_2O_2 disponible para la formación de radicales hidroxilo.

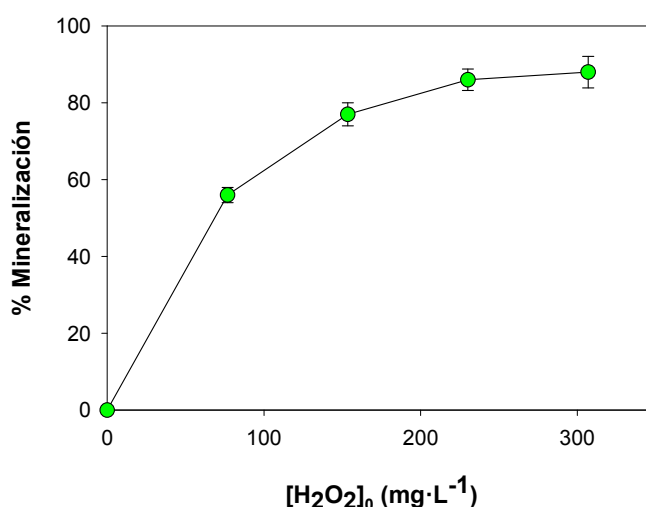


Figura 6.10. Porcentaje de mineralización tras 120 minutos para el tratamiento de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua residual a pH natural mediante foto-Fenton usando $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe (II) y distintas concentraciones de H_2O_2 .

Para contrarrestar el efecto de las bacterias presentes en el agua residual, podría añadirse más H_2O_2 inicialmente al proceso, como se muestra en la Figura 6.10. Así, duplicar la cantidad de H_2O_2 añadida hasta $153.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ resultaría en cerca de un 80% de mineralización, que se equipararía al valor obtenido en agua sintética. Sin embargo, esto no se considera deseable, debido al mayor consumo de H_2O_2 requerido.

Otra alternativa que permitiría mantener el consumo de H_2O_2 en $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (optimizada para el tratamiento de agua sintética) consiste en aplicar un pretratamiento de microfiltración ($0.45 \mu\text{m}$) para eliminar tanto los microorganismos presentes en el agua como las trazas de turbidez. Tras la aplicación de esta etapa previa, se contrastó que añadiendo las cantidades de Fe (II) y H_2O_2 óptimas para el tratamiento en agua sintética ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe(II) y $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2) también se logra alcanzar una mineralización de alrededor del 80% cuando se emplea agua residual.

También se ha estudiado la aplicación de un tratamiento SODIS (del inglés *solar water disinfection*) como etapa previa a la reacción de foto-Fenton. SODIS es una técnica de desinfección que se emplea para la eliminación de colonias bacterianas presentes en las aguas naturales (Barcina et al., 1989; Fujioka et al., 1981), lográndose en este caso buenos resultados en cuanto a la eliminación de microorganismos. En concreto fue necesario un tratamiento de 120 minutos, tiempo en el que, además, la temperatura del agua varió de 20.8 a 35°C debido a la exposición a la radiación solar. Sin embargo, con este tratamiento no se logra eliminar las trazas de turbidez y además se generan subproductos de la degradación de microorganismos, que se ha demostrado interfieren en los procesos de foto-Fenton, ya que la mineralización tras este procedimiento fue de 60.70%, en comparación con el 80% que se obtenía mediante la filtración del agua residual y posterior aplicación de tratamiento foto-Fenton.

6.7 Estudio de la concentración inicial de imazalil

Como se ha comentado anteriormente, las concentraciones de Fe (II) y H_2O_2 a añadir pudieran ser variables en función de la concentración de imazalil a tratar, y deberían ser optimizadas de acuerdo con esta variable, con el objeto de efectuar un consumo mínimo de reactivos.

En las secciones anteriores se estudió la variación de un solo factor manteniendo constantes los demás. Sin embargo, en este apartado se pretende dar una solución general para el tratamiento de aguas contaminadas con imazalil, independientemente de la concentración de fungicida encontrada en los efluentes agro-industriales. Por ello se ha empleado el diseño factorial de experimentos, ya que el diseño estadístico permite evaluar el efecto de la variación de más de un factor simultáneamente, y esto permite mejorar la predicción y obtener información sobre las interacciones entre variables.

En la *Tabla 5.2 (Capítulo 5)* se puede observar que la concentración vertida de imazalil puede variar notablemente en función de la empresa. En este apartado se pretende establecer las

mínimas concentraciones de Fe (II) y H₂O₂ necesarias para lograr el correcto tratamiento de aguas residuales conteniendo imazalil en un rango de concentraciones determinado; en concreto, 50 mg·L⁻¹ o inferior, mediante el diseño factorial de experimentos.

Los ensayos se realizaron para la degradación del fungicida imazalil en agua sintética y las variables estudiadas fueron la concentración tanto de Fe (II) como de H₂O₂ a añadir y la concentración de fungicida a eliminar, expresada como COT. Se realizó el estudio para las técnicas de Fenton y foto-Fenton.

El diseño de experimentos se basa en el uso de herramientas matemáticas y estadísticas que faciliten seleccionar la estrategia experimental adecuada tal que se logre el objetivo planteado con el mínimo coste y se pueda garantizar, además, la máxima fiabilidad en los resultados obtenidos.

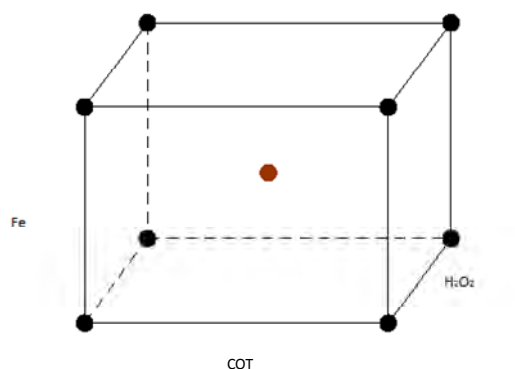
De manera general, se podría definir el diseño de experimentos como el estudio de la influencia que tienen los valores que adoptan una serie de variables o factores sobre el resultado o respuesta obtenidos. Los factores son variables independientes, mientras que la respuesta es dependiente de ellas. Así, la relación entre variables y respuesta se representa matemáticamente mediante una función, denominada superficie de respuesta. Esta superficie de respuesta puede representar un plano o una superficie con curvatura, dependiendo de si la dependencia de las variables es lineal o cuadrática (López-Muñoz, Revilla & Aguado, 2013).

La realización de un diseño factorial en el que se ensayan k variables independientes a m niveles diferentes requiere un número mínimo de experimentos, N , que viene dado por el resultado de m^k .

6.7.1 *Diseño factorial de experimentos a dos niveles*

Primeramente, se realizó un diseño factorial de experimentos a dos niveles, seleccionando para ello el diseño 2³ (tres factores y dos niveles). El pH de trabajo no fue incluido como variable debido a que el pH inicial fue de entre 4 y 4.5 en todos los casos y se decidió realizar el estudio a pH natural. Como función objetivo o respuesta se escogió la conversión de COT de la muestra tras 120 minutos de reacción.

En la Figura 6.11 se presenta la representación geométrica del diseño planteado, así como la matriz experimental correspondiente. Este diseño nos devolverá un modelo lineal que describe el proceso estudiado en función de los factores incluidos en el diseño.



Variables/factores	Nivel inferior (-1)	Nivel superior (+1)
Fe(II) (mg·L ⁻¹)	2.5	30
COT (mg·L ⁻¹)	11.31	28.28
H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	127.5	510

Figura 6.11. Esquema del diseño factorial de experimentos 2^3 .

A partir del ajuste de los resultados experimentales del diseño se obtuvieron las siguientes ecuaciones a partir del programa Minitab® (superficie de respuesta):

$$\% \text{ COT eliminado} = 35.62 + 25.22 \cdot x_1 \quad (6.17)$$

$$\% \text{ COT eliminado} = 82.67 + 19.88 \cdot x_1 + 2.53 \cdot x_2 - 39.11 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (6.18)$$

Las ecuaciones 6.17 y 6.18 corresponden a los procesos Fenton y foto-Fenton, respectivamente. Cabe destacar que sólo se ha tenido en cuenta en las ecuaciones las variables significativas con un nivel de confianza del 95% (valores $p < 0.05$, obtenidos mediante el test ANOVA).

De acuerdo con el análisis de la varianza (ANOVA), el valor p indica la probabilidad, cuando la hipótesis nula es cierta, de obtener un valor de la función que es igual a su valor observado. Por tanto, se considera que si $p < 0.05$ para un determinado factor, dicho factor tendrá un efecto significativo en la respuesta, con un nivel de confianza del 95%.

Las variables Fe (II), COT y H₂O₂ se emplearon en su forma codificada, x_1 , x_2 y x_3 . Las expresiones de las variables codificadas son las siguientes:

$$x_1 = \left[[Fe(II)] - 2.5 \right] \cdot \left[\frac{2}{30-2.5} \right] - 1 \quad (6.19)$$

$$x_2 = \left[[COT] - 11.31 \right] \cdot \left[\frac{2}{28.28-11.31} \right] - 1 \quad (6.20)$$

$$x_3 = \left[[H_2O_2] - 127.5 \right] \cdot \left[\frac{2}{510-127.5} \right] - 1 \quad (6.21)$$

En la Tabla 6.1 se muestran los valores de % de COT eliminado experimentales y teóricos resultantes para cada uno de los puntos del diseño factorial. Cabe destacar que cada nivel experimental fue realizado por duplicado y aleatoriamente con objeto de minimizar errores.

Se muestran resultados para los procesos Fenton y foto-Fenton, pudiéndose ver que, en todos los casos, la mineralización es mayor al emplear la técnica foto-Fenton para el tratamiento del agua de estudio.

Tabla 6.1. Detalle de los resultados experimentales y teóricos obtenidos del diseño factorial a dos niveles.

Exp.	COT (mg·L ⁻¹)	Fe(II) (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	% COT elim. Fenton			% COT elim. foto-Fenton		
				Exp. 1	Exp. 2	Teórico	Exp. 1	Exp. 2	Teórico
1	11.31	30	127.5	54.47	60.54	60.83	82.24	80.74	60.91
2	11.31	30	510	61.11	67.49	60.83	85.68	86.54	139.13
3	28.28	2.5	127.5	6.74	5.83	10.40	48.98	44.59	26.21
4	28.28	2.5	510	3.62	15.81	10.40	24.84	34.07	104.43
5	28.28	30	127.5	61.30	67.62	60.83	63.28	67.58	144.19
6	11.31	2.5	510	12.75	14.43	10.40	36.97	42.39	21.15
7	28.28	30	510	57.70	56.42	60.83	83.93	85.07	65.97
8	11.31	2.5	127.5	17.43	6.58	10.40	53.86	47.93	99.37
9	19.80	16.25	318.75	29.03	29.65	35.62	80.89	84.45	82.67

En la Figura 6.12 puede observarse la representación del % COT eliminado teórico frente al experimental.

De los resultados mostrados puede discernirse que el modelo lineal propuesto no resulta adecuado para representar el sistema foto-Fenton, ya que no existe correlación entre los datos experimentales y los teóricos calculados a partir del modelo matemático obtenido. Esto indica que existen efectos no lineales que afectan al proceso. Por tanto, se propone a continuación

un modelo cuadrático, haciéndose consecuentemente necesario ampliar el diseño de experimentos a tres niveles.

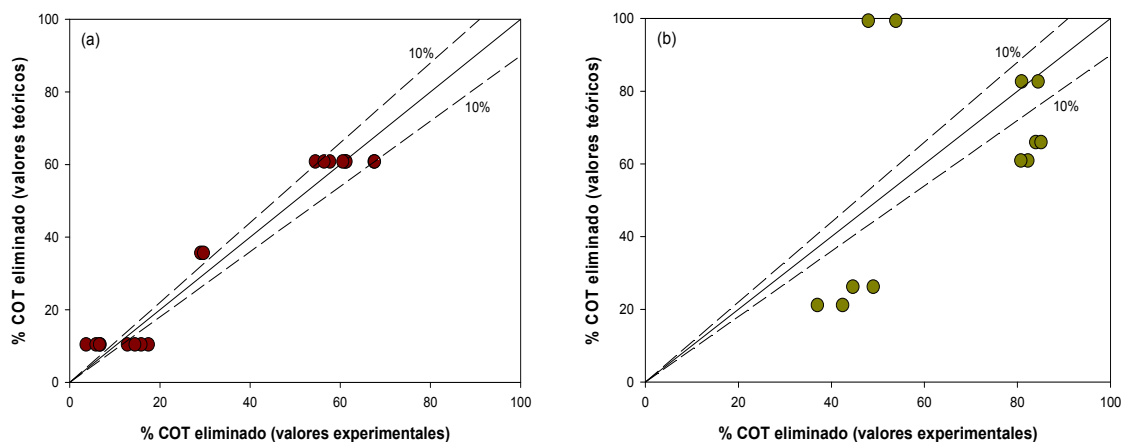


Figura 6.12. Comparación entre los valores experimentales y teóricos del porcentaje de COT eliminado (o mineralización) de imazalil mediante los procesos de (a) Fenton y (b) foto-Fenton. Diseño factorial a dos niveles.

En cuanto al modelo obtenido para el sistema Fenton, a pesar de que se observa un mayor ajuste de los datos experimentales al modelo lineal, el 53% de los puntos experimentales se encuentra fuera del ajuste matemático.

Para poder discernir si el modelo predice adecuadamente la respuesta, debe determinarse la relación entre el intervalo de confianza, IC, para los puntos centrales del modelo y la curvatura, C (Addelman et al., 1979).

La curvatura se define como la diferencia entre la media de las réplicas del punto central y la media de todos los ensayos del diseño factorial, de acuerdo con la ecuación 6.22:

$$C = \overline{Z}_{pc} - \bar{Z} \quad (6.22)$$

donde $\overline{Z}_{pc}$ es la media obtenida para los puntos centrales y $\bar{Z}$ es la media total para todas las reacciones.

El intervalo de confianza representa la probabilidad de que cierto valor se encuentre en un intervalo dado. Se define por la ecuación 6.23:

$$IC = \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} \quad (6.23)$$

donde t es la t de Student, obtenida de la tabla mostrada en la Figura 6.13, s es la desviación estándar de los datos experimentales para los puntos centrales del diseño y N es el número de réplicas del punto central.

Si $C > IC$, la curvatura de la superficie de respuesta obtenida es significativa y por tanto el modelo lineal no sería válido para predecir el sistema con garantía.

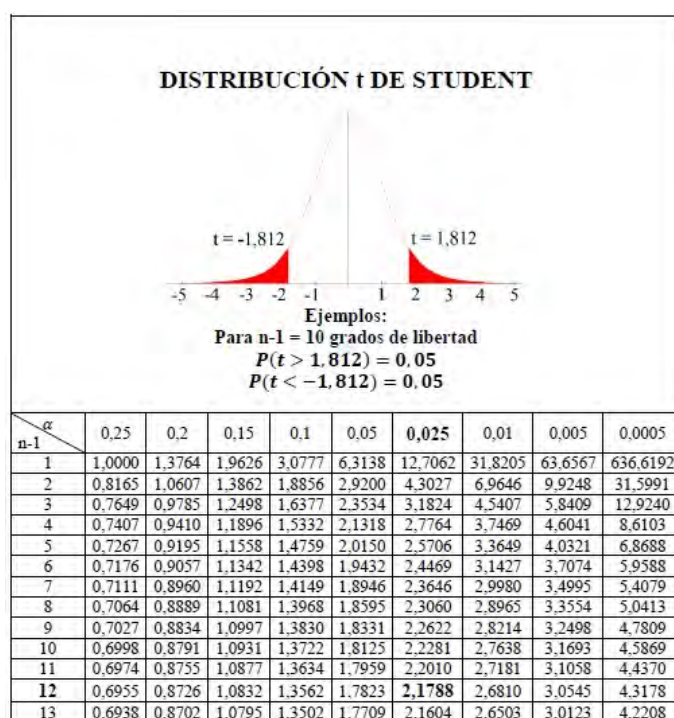


Figura 6.13. Tabla de la distribución t de Student.

Del análisis estadístico se obtiene que la curvatura, C , toma un valor de 5.58 y el intervalo de confianza al 95%, IC , resulta 0.89. Por tanto, el modelo lineal propuesto para el sistema Fenton tampoco resulta apropiado y se debe por tanto ampliar el diseño experimental a tres niveles.

6.7.2 Diseño factorial de experimentos a tres niveles

Una vez que los factores importantes que afectan a un proceso han sido identificados, usualmente son necesarios experimentos adicionales para desarrollar la localización de las condiciones óptimas de los factores. Puesto que *óptimo* implica a menudo un mínimo o

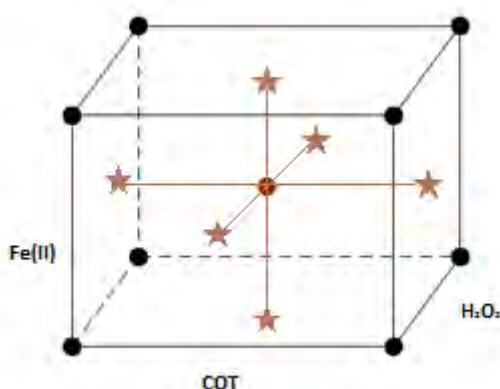
máximo, los diseños para optimización implican al menos tres niveles por cada factor para poder estimar la curvatura (StatInc., 2006).

Se escogió un diseño central compuesto (CCD) centrado en las caras (Box & Hunter, 2008). Este es un diseño factorial estándar a dos niveles que agrega dos puntos adicionales para cada factor.

Estos puntos adicionales se denominan puntos estrella y son localizados en $(\pm\alpha, 0, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0)$ y $(0, 0, \pm\alpha)$, con $\alpha = 1$; es decir, en los niveles bajo y alto de cada factor. Esto permite la estimación de la curvatura con respecto a ese factor. Mientras cada factor se varía, los otros factores son fijados en sus valores centrales, tal como se esquematiza en la Figura 6.14.

El número de replicas del punto central $(0, 0, 0)$ ha sido de 6. Cada punto central adicional agrega un grado de libertad para estimar el error experimental.

En la Figura 6.14 se presenta la representación geométrica del diseño planteado, así como la matriz experimental correspondiente.



Variables/factores	Nivel inferior (-1)	Nivel central (0)	Nivel superior (+1)
Fe(II) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.5	16.25	30
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	11.31	19.80	28.28
H ₂ O ₂ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	127.50	318.75	510

Figura 6.14. Esquema del diseño factorial de experimentos CCD.

En la Tabla 6.2 se muestran los valores de % de COT eliminado experimentales y teóricos resultantes.

Tabla 6.2. Detalle de los resultados experimentales y teóricos obtenidos del diseño factorial CCD.

Exp.	COT (mg·L ⁻¹)	Fe(II) (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	% COT elim. Fenton			% COT elim. foto-Fenton		
				Exp. 1	Exp. 2	Teórico	Exp. 1	Exp. 2	Teórico
1	11.31	30	127.5	54.47	60.54	66.96	82.24	80.74	80.69
2	11.31	30	510	61.11	67.49	66.96	85.68	86.54	92.41
3	28.28	2.5	127.5	6.74	5.83	13.63	48.98	44.59	47.93
4	28.28	2.5	510	3.62	15.81	13.63	24.84	34.07	36.21
5	28.28	30	127.5	61.30	67.62	61.53	63.28	67.58	75.91
6	11.31	2.5	510	12.75	14.43	19.06	36.97	42.39	40.99
7	28.28	30	510	57.70	56.42	61.53	83.93	85.07	87.63
8	11.31	2.5	127.5	17.43	6.58	19.06	53.86	47.93	52.71
9	19.80	16.25	318.75	29.03	29.65	27.22	80.89	84.45	82.56
10	19.80	30	318.75	63.99	54.89	64.25	85.09	90.48	84.16
11	19.80	16.25	510	24.82	11.36	27.22	79.10	82.24	82.56
12	19.80	16.25	127.5	25.73	25.63	27.22	77.24	77.09	82.56
13	28.28	16.25	318.75	20.43	13.36	24.51	82.91	81.09	80.17
14	11.31	16.25	318.75	31.40	24.90	29.94	76.84	81.05	84.95
15	19.80	2.5	318.75	11.02	20.42	16.34	34.91	43.18	44.46
				21.03	12.85		32.50	35.69	
				17.59	11.06		36.75	40.95	

Las ecuaciones cuadráticas a las que se ajustan dichos datos, expresadas en función de las variables codificadas, son las siguientes:

$$\% \text{ COT eliminado} = 27.22 + 23.95 \cdot x_1 - 2.72 \cdot x_2 + 13.07 \cdot x_1^2 \quad (6.24)$$

$$\% \text{ COT eliminado} = 82.56 + 19.85 \cdot x_1 - 2.39 \cdot x_2 - 18.25 \cdot x_1^2 + 5.86 \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (6.25)$$

Las ecuaciones 6.24 y 6.25 corresponden a los procesos Fenton y foto-Fenton, respectivamente, donde las variables Fe (II), COT y H₂O₂ se emplearon en su forma codificada, x_1 , x_2 y x_3 , siguiendo las ecuaciones 6.19-6.21. Al igual que en la sección anterior, se incluyeron en la ecuación modelo sólo las variables significativas.

En la Figura 6.15 puede observarse la representación del % COT eliminado teórico frente al experimental.

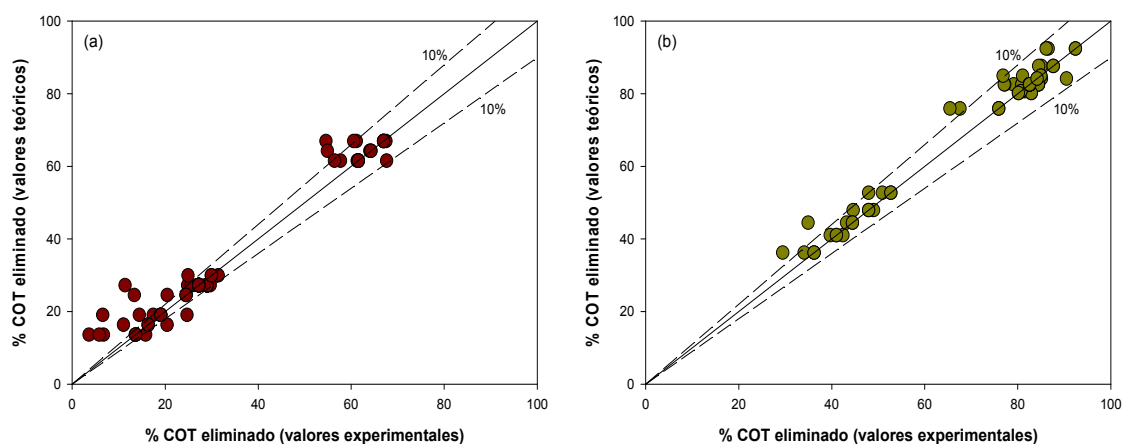


Figura 6.15. Comparación entre los valores experimentales y teóricos del porcentaje de COT eliminado (o mineralización) de imazalil mediante los procesos de (a) Fenton y (b) foto-Fenton. Diseño CCD.

Puede observarse de la Figura 6.15.b que, para el sistema foto-Fenton, en el 91% de los casos la diferencia entre el porcentaje de mineralización calculado y experimental es inferior al 10%. Esto indica que el modelo matemático obtenido en este caso proporciona un muy buen ajuste a los datos experimentales. Para el sistema de Fenton (Figura 6.15.a), el 65% de los puntos se encuentra en el rango de interés (desviación inferior al 10%).

De los resultados obtenidos se puede apreciar que la técnica foto-Fenton ofrece mayores grados de eliminación de COT que la técnica de Fenton, tal como se había comentado anteriormente.

Además, de las ecuaciones 6.24 y 6.25 se puede concluir que la variable Fe(II) es significativa en ambos procesos (Fenton y foto-Fenton), especialmente en el proceso Fenton, donde de la ecuación 6.24 correspondiente se observa que la adición de concentraciones mayores de Fe(II) favorece el proceso de mineralización significativamente.

Por otra parte, cantidades elevadas de COT a degradar van en perjuicio de la mineralización, como se aprecia del coeficiente negativo que presenta dicha variable.

Sin embargo, al ser el coeficiente de esta variable menor que el coeficiente obtenido para el factor Fe(II) , se puede afirmar que la variable Fe(II) es la más significativa en los procesos estudiados.

Por otra parte, en el proceso de foto-Fenton (*ecuación 6.25*) resulta significativa también la relación Fe (II)-H₂O₂.

Estos resultados pueden observarse más claramente en la Figura 6.16. Las variables se muestran codificadas en la figura. En cada una de las representaciones, la variable no mostrada toma el valor codificado 0.

De los resultados mostrados en la Figura 6.16 se puede ver muy claramente lo descrito anteriormente: por una parte, que los grados de mineralización son significativamente mayores al aplicar el proceso foto-Fenton frente al Fenton si se tienen en cuenta las mismas condiciones de operación; y, por otra, que la adición de Fe (II) es el parámetro más significativo para lograr una óptima mineralización en los procesos estudiados.

Además, la curvatura mostrada en las Figuras 6.16.d, e y f para las representaciones H₂O₂ vs. COT y H₂O₂ vs. Fe (II) indica que concentraciones muy bajas o muy altas de H₂O₂ pudieran actuar en detrimento de la mineralización.

En la *Sección 6.4.2* se determinó que para el proceso de foto-Fenton, adiciones de 10 mg·L⁻¹ de Fe (II) y 76.73 mg·L⁻¹ de H₂O₂ producen en torno a un 75% de mineralización de imazalil en el tratamiento de 50 mg·L⁻¹ del contaminante disuelto en agua sintética. Se ha comprobado que con el modelo desarrollado a partir del diseño CCD, la mineralización teórica para dicho experimento sería del 71%, lo cual se asemeja bastante al dato experimental obtenido.

Sin embargo, el modelo encontrado para el proceso Fenton no predice adecuadamente los datos experimentales mostrados en la *Sección 6.4.3* para la degradación de 50 mg·L⁻¹ de imazalil en agua sintética empleando para ello 60 mg·L⁻¹ de Fe (II) y 153.45 mg·L⁻¹ de H₂O₂. El porcentaje de mineralización real en este caso fue 74%, mientras que el teórico según el modelo matemático sería 233%. Esto es debido a que el nivel superior de Fe (II) empleado en el diseño CCD fue de 30 mg·L⁻¹, y por tanto el modelo no puede emplearse para predecir resultados experimentales donde la cantidad de Fe (II) añadida fue muy superior a dicho valor.

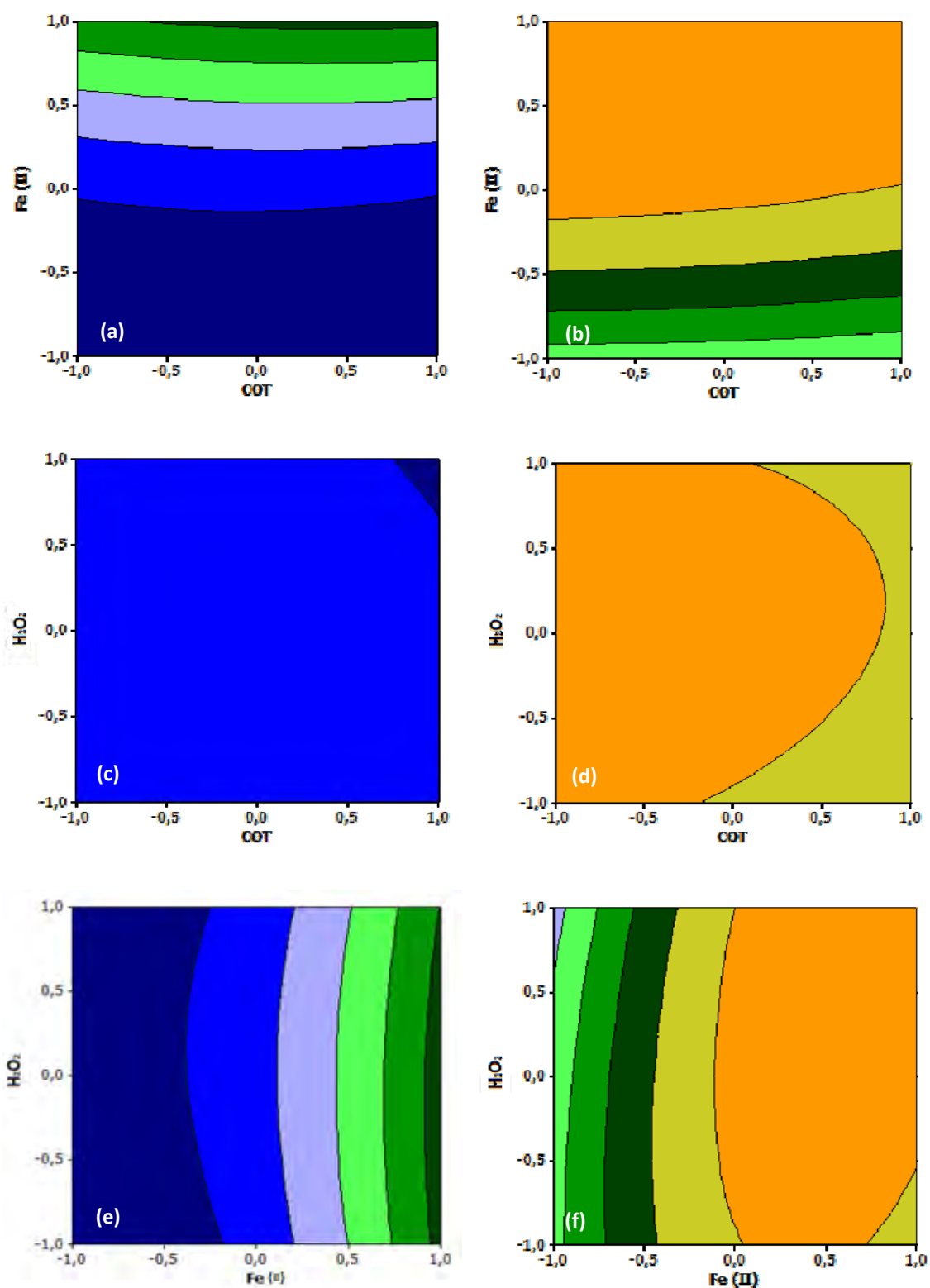


Figura 6.16. Superficies de respuesta y contorno obtenidas en la degradación de imazalil mediante las técnicas Fenton (a, c y e) y foto-Fenton (b, d y f). Los colores corresponden a los siguientes porcentajes de mineralización: ■ < 20%, ■ 20-30%, ■ 30-40%, ■ 40-50%, ■ 50-60%, ■ 60-70%, ■ 70-80% y ■ > 80%.

Por este motivo, se replanteó el diseño factorial CCD, estableciendo esta vez $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ como nivel máximo de Fe (II), tal como se muestra en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Niveles superior, inferior y central para el diseño factorial de experimentos CCD del proceso Fenton con concentraciones elevadas de Fe (II).

Variables/factores	Nivel inferior (-1)	Nivel central (0)	Nivel superior (+1)
Fe(II) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.5	31.25	60
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	11.31	19.80	28.28
H ₂ O ₂ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	127.50	318.75	510

En la Tabla 6.4 se muestran los valores de % de COT eliminado experimentales y teóricos resultantes.

Tabla 6.4. Detalle de los resultados experimentales y teóricos obtenidos del diseño factorial CCD.

Exp.	COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe(II) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H ₂ O ₂ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% COT eliminado Fenton		
				Exp. 1	Exp. 2	Teórico
1	28.28	2.5	510	3.62	15.81	12.09
2	19.80	60	318.75	74.01	76.07	78.73
3	11.31	2.5	510	12.75	14.43	18.14
4	11.31	31.25	318.75	64.01	57.84	67.66
5	11.31	60	510	73.40	79.02	79.12
6	28.28	2.5	127.5	6.74	5.83	5.72
7	28.28	31.25	318.75	59.50	62.02	61.62
8	11.31	2.5	127.5	17.43	6.58	11.76
9	28.28	60	127.5	63.82	62.55	66.70
10	19.80	31.25	127.5	50.12	52.45	55.63
11	19.80	2.5	318.75	11.02	20.42	17.75
12	11.31	60	127.5	79.65	76.61	72.75
13	19.80	31.25	510	60.43	58.76	62.00
14	28.28	60	510	79.05	75.29	73.08
15	19.80	31.25	318.75	64.70	69.09	64.64
				66.89	65.02	
				62.98	61.76	

La ecuación cuadrática correspondiente, expresada en función de las variables codificadas, es:

$$\% \text{ COT eliminado} = 64.64 + 30.49 \cdot x_1 - 3.02 \cdot x_2 + 3.19 \cdot x_3 - 16.40 \cdot x_1^2 - 5.82 \cdot x_3^2 \quad (6.26)$$

En la Figura 6.17 puede observarse la representación del % COT eliminado teórico frente al experimental.

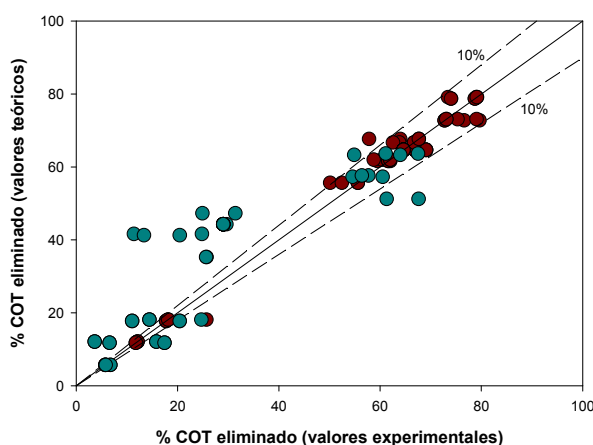


Figura 6.17. Comparación entre los valores experimentales y teóricos del porcentaje de COT eliminado (o mineralización) de imazalil mediante el proceso de Fenton utilizando hasta $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (símbolos verdes) o hasta $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (símbolos marrones) de Fe (II).

En la Figura 6.17, los símbolos verdes se corresponden con los datos experimentales de la Tabla 6.2 (Fenton) y el valor teórico correspondiente al aplicarles la *ecuación 6.26*. Se observa que el 53% de los puntos se encuentra dentro de la región de interés, aunque existe una desviación importante entre los valores de mineralización teórico y experimental para determinados ensayos.

Los símbolos marrones se corresponden con los datos experimentales y teóricos obtenidos al aumentar el nivel superior de Fe (II) a $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en el diseño factorial; son los datos experimentales de la Tabla 6.4 comparados con los datos teóricos obtenidos de la *ecuación 6.26*. En esta ocasión se aprecia que el 74% de los valores se encuentra dentro de la región de interés (Figura 6.17).

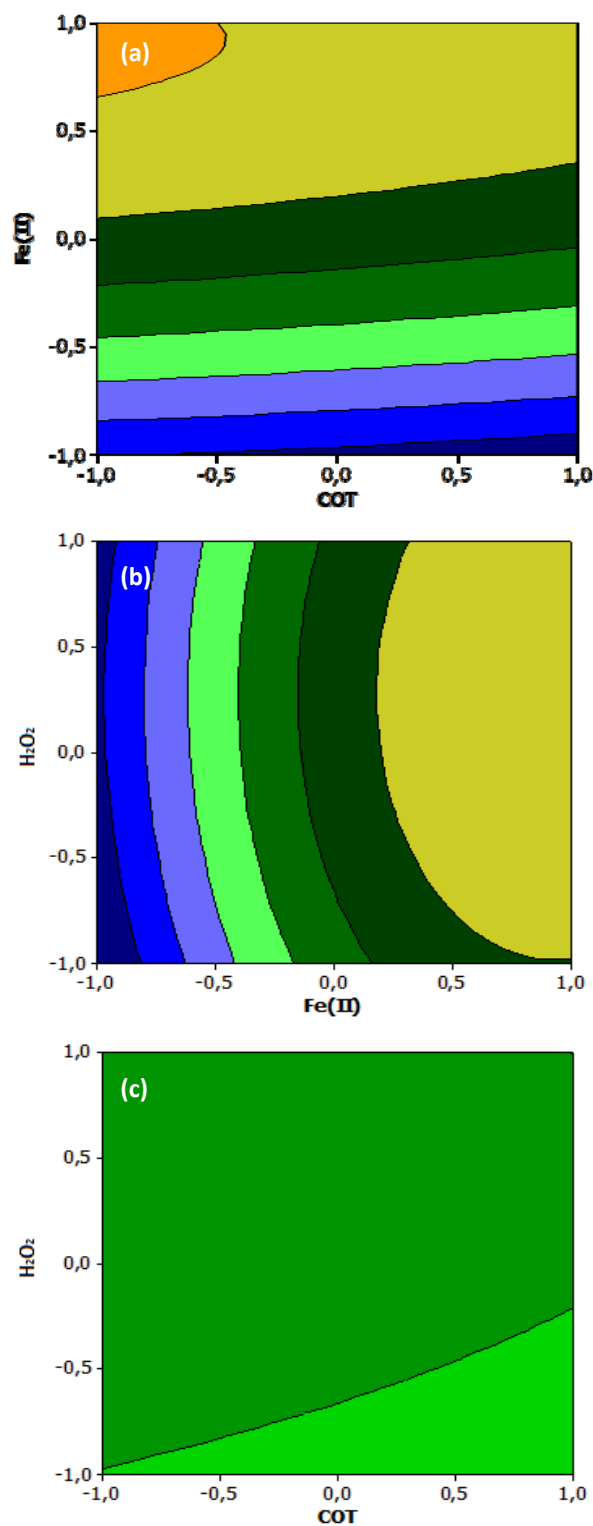


Figura 6.18. Superficies de respuesta y contorno obtenidas en la degradación de imazalil mediante la técnica Fenton utilizando para ello dosis de Fe (II) desde 2.5 hasta 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los colores corresponden a los siguientes porcentajes de mineralización: $\blacksquare$ < 20%, $\blacksquare$ 20-30%, $\blacksquare$ 30-40%, $\blacksquare$ 40-50%, $\blacksquare$ 50-60%, $\blacksquare$ 60-70%, $\blacksquare$ 70-80% y $\blacksquare$ > 80%. Las variables se muestran en su forma codificada, y la variable no mostrada toma el valor codificado 0.

De los resultados obtenidos se podría concluir que el proceso de Fenton para la eliminación de imazalil de las aguas estudiadas se puede describir mediante la *ecuación 6.24* al emplear concentraciones de Fe (II) de hasta $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y mediante la *ecuación 6.26* para concentraciones de Fe (II) mayores, de hasta $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Además, en este caso se ha comprobado que para la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua sintética empleando para ello $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe (II) y $153.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 el porcentaje de mineralización teórico empleando el modelo dado por la *ecuación 6.26* es de 68% y el real en este caso fue 74%, lo cual ratifica la adecuación del modelo al problema planteado.

De los diagramas de superficie mostrados en la Figura 6.18 se puede deducir, como se comentó anteriormente, que la variable Fe (II) es la más significativa en el proceso descrito. Además se observa que al aumentar la concentración de Fe (II) se pueden llegar a lograr porcentajes de mineralización superiores al 80%, similar a los conseguidos mediante foto-Fenton, empleando el proceso Fenton.

6.8 Conclusiones

A continuación se resumen los resultados más relevantes de este capítulo.

- Se ha logrado el correcto tratamiento de aguas residuales post-cosecha contaminadas con imazalil mediante las técnicas de Fenton y foto-Fenton.
- Las concentraciones mínimas de Fe (II) y H_2O_2 necesarias para lograr la detoxificación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua desionizada son, respectivamente, 24 y 2 veces superiores si se pretende realizar el tratamiento mediante el proceso Fenton en comparación con la técnica de foto-Fenton.
- Para el correcto tratamiento de la misma concentración de fungicida disuelto en agua sintética imitando a un efluente agro-industrial, debe aumentarse 4 veces la concentración a añadir de Fe (II) debido a la complejación del hierro disuelto con los iones cloruro y sulfato, que limitan la cantidad de Fe (II) disponible para que tengan lugar las reacciones de oxidación avanzada. Aún así, las cantidades de Fe (II) y H_2O_2 a emplear seguirían siendo considerablemente inferiores que para el proceso Fenton.
- Considerando la reacción de Fenton, para una misma concentración añadida de Fe (II) se logran porcentajes de mineralización mayores al efectuar el tratamiento en agua sintética, debido a que el aluminio disuelto presente en el medio se compleja y

precipita con algunos de los ácidos carboxílicos generados durante el proceso de degradación del imazalil.

- Por su parte, las trazas de turbidez y microorganismos juegan un papel inhibitor de los tratamientos basados en la generación de radicales oxidantes, por lo que el tratamiento de las aguas residuales estudiadas en esta tesis doctoral requieren de un pretratamiento de decantación y posterior filtración del sobrenadante para lograr los resultados esperados de los tratamientos de fotocatálisis homogénea.
- Se ha logrado diseñar un modelo aplicable a ambas técnicas (Fenton y foto-Fenton) mediante un diseño factorial tipo CCD, utilizando para ellos tres variables: COT, Fe (II) y H_2O_2 iniciales. A partir de este diseño factorial se ha determinado que, para ambas técnicas, la dosis de Fe (II) a añadir es el factor más significativo del sistema.

6.9 Referencias

- Abrahamson, H. B., Rezvani, A. B. & Brushmiller, J. G. (1994). Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron (III) with citric acid and other carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta*, 226(1-2), 117–127.
- Abdollahi, M. (2014). Hydrogen peroxide. *In Encyclopedia of Toxicology* (3ra. ed., p. 4896). USA: Academic Press.
- Addelman, S., Box, G. E. P., Hunter, W. G., Hunter, J. S. (1979). Statistics for Experimenters. *Technometrics*, 21(3), 387.
- Akyol, A., Can, O. T., Demirbas, E., Kobya, M. (2013). A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant. *Separation and Purification Technology*, 112, 11–19.
- Arroyave Rojas, J. A., Giraldo, G. & Castellanos, C. (2006). Fotodegradación del pesticida Mertect empleando foto-Fenton con lámpara de luz ultravioleta. *Revista Lasallista de Investigación*, 3, 19–24.
- Araña, J., Ortega Méndez, J. A., Herrera Melián, J. A., Doña Rodríguez, J. M., González Díaz, O., Pérez Peña, J. (2012). Thermal effect of carboxylic acids in the degradation by photo-Fenton of high concentrations of ethylene glycol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 107–115.

- Balzani, V. & Carassiti, V. (1970). Photochemistry of coordination compounds (pp. 145–192). London: Academic Press.
- Barcina, I., Gonzalez, J. M., Iriberry, J., Egea, L. (1989). Effect of visible light on progressive dormancy of *Escherichia coli* cells during the survival process in natural fresh water. *Applied and Environmental Microbiology*, 55 (1), 246-251.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T. (1999). The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for wastewater treatment – novel developments. *Catalysis Today*, 53 (1), 131–144.
- Benjamin, M. M. (2002). Water Chemistry (p. 668). New York: McGraw-Hill.
- BOC (2015). Decreto 33/2015, Pub. L. No. 63, 6870-6920. España.
- Box, W. G., Hunter, G. (2008). Estadística para investigadores: diseño, innovación y descubrimiento (2a ed., p. 479). Barcelona: Ediciones Reverté.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 513–886.
- Carra, I., Malato, S., Jiménez, M., Maldonado, M. I., Sánchez Pérez, J. A. (2014). Microcontaminant removal by solar photo-Fenton at natural pH run with sequential and continuous iron additions. *Chemical Engineering Journal*, 235, 132–140.
- De Laat, J. & Le, T. G. (2006). Effects of chloride ions on the iron (III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (1-2), 137–146.
- De Laat, J., Le, T. G. & Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55(5), 715–23.
- Devi, L. G., Munikrishnappa, C., Nagaraj, B., Rajashekhar, K. E. (2013). Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo-Fenton and modified photo-Fenton degradation process of Alizarin Red S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374-375, 125–131.

- Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 57–71.
- Faust, B. & Zepp, R. G. (1993). Photochemistry of aqueous iron (III)–polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environmental Science & Technology*, 27, 2517–2522.
- Fenton, H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society: Transactions*, 65, 899–910.
- Fujioka, R. S., Hashimoto, H. H., Siwak, E. B., Young, R. H. (1981). Effect of sunlight on survival of indicator bacteria in seawater. *Applied and Environmental Microbiology*, 41(3), 690–696.
- Genena, A. K. (2009). Tratamento de Efluente Agroindustrial Contend Compostos Persistentes por meio dos Processos de Coagulação-floculação, Fenton, Foto-Fenton, Foto-peroxidação e Ozonização. Tesis Doctoral: Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- González Sánchez, O. M., Araña, J., González Díaz, O., Herrera Melián, J. A., Doña Rodríguez, J. M., Pérez Peña, J. (2014). Detoxification of the herbicide propanil by means of Fenton process and TiO_2 -photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 291, 34–43.
- Haber, F. & Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 147(861), 332–351.
- Hazime, R., Ferronato, C., Fine, L., Salvador, A., Jaber, F., Chovelon, J. (2012). Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO_2 and influence of alcohols on the degradation. *Applied Catalysis B, Environmental*, 126, 90–99.
- Hazime, R., Nguyen, Q. H., Ferronato, C., Huynh, T. K. X., Jaber, F., Chovelon, J. (2013). Optimization of imazalil removal in the system $\text{UV/TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B, Environmental*, 132–133, 519–526.

- Hermosilla, D., Cortijo, M. & Huang, C. P. (2009). The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 155 (3), 637–646.
- Hernández-Rodríguez, M. J., Fernández-Rodríguez, C., Doña-Rodríguez, J.M., González-Díaz, O.M., Zerbani, D., Pérez-Peña, J. (2014). Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 163–171.
- Herrera-Melián, J. A., Martín-Rodríguez, A., Ortega-Méndez, A., Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., Pérez-Peña, J. (2012). Degradation and detoxification of 4-nitrophenol by advanced oxidation technologies and bench-scale constructed wetlands. *Journal of Environmental Management*, 105, 53–60.
- Jeong, J. & Yoon, J. (2004). Dual roles of $\text{CO}_2^{\cdot-}$ for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system. *Water Research*, 38(16), 3531–40.
- Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A. B., Sekaran, G. (2011). Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, 281, 438–445.
- Lee, C. & Yoon, J. (2004). Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $\text{hv}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems. *Chemosphere*, 56(10), 923–34.
- López-Muñoz, M. J., Revilla, A. & Aguado, J. (2013). Heterogeneous photocatalytic degradation of isoproturon in aqueous solution: experimental design and intermediate products analysis. *Catalysis Today*, 209, 99–107.
- Lu, M. C., Chang, Y. F., Chen, I. M., Huang, Y. Y. (2005). Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent. *Journal of Environmental Management*, 75(2), 177–82.
- Malato, S., Blanco, J., Cáceres, J., Fernández-alba, A. R. (2002). Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO_2 using solar energy. *Catalysis Today*, 76, 209–220.
- Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D. C., Maldonado, M. I., Fernández-Ibáñez, P., Gernjak, W. (2007). Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, 122(1-2), 137–149.

- Neta, P., Huie, R.E. & Ross, A. B. (1988). Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 1027–1247.
- Ortega-Liéban, M. C., Sánchez-López, E., Hidalgo-Carrillo, J., Marinas, a., Marinas, J. M., Urbano, F. J. (2012). A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 316–322.
- Ortega-Méndez, J. A., Herrera Melián, J. A., Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., González-Díaz, O., Pérez Peña, J. (2015). Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol–formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 63–73.
- Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domènech, X., Peral, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (1), 63–74.
- Rodríguez, E., Fernández, G., Ledesma, B., Álvarez, P., Beltrán, F. J. (2009a). Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: influence of carboxylic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(3-4), 240–249.
- Rodríguez, E., Núñez, B., Fernández, G., Beltrán, F. J. (2009b). Effects of some carboxylic acids on the Fe (III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (1-2), 214–222.
- Rubio, D., Nebot, E., Casanueva, J. F., Pulgarin, C. (2013). Comparative effect of simulated solar light, UV, UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV-Vis/H₂O₂/Fe^{2+,3+}) in the *Escherichia coli* inactivation in artificial seawater. *Water Research*, 47(16), 6367–79.
- Santiago, D. E., Pulido-Melián, E., Fernández-Rodríguez, C., Ortega-Méndez, J. A., Pérez-Báez, S. O., Doña-Rodríguez, J. M. (2011). Degradation and detoxification of banana postharvest treatment water using advanced oxidation techniques. *Green and Sustainable Chemistry*, 1 (3), 39–46.
- Santiago, D. E., Araña, J., González-Díaz, O., Alemán-Dominguez, M. E., Acosta-Dacal, A. C., Fernandez-Rodríguez, C., Doña-Rodríguez, J. M. (2014). Effect of inorganic ions on the

photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 284–292.

Santiago, D. E., Doña-Rodríguez, J. M., Araña, J., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O., Pérez-Peña, J., Silva, A. M. T. (2013). Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: comparison between commercial and lab-made photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139, 391–400.

Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Simon, E., Garcia-Ochoa, F. (2007). Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: effect of H₂O₂ dosage and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 146(3), 595–601.

StatInc. (2006). DDE - Diseño de superficie de respuesta. *In* Tutoriales de Statgraphics (p. 1–15).

Velázquez, J. C. (2002). Evaluacion analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. Tesis Doctoral: Universidad de Almería.

Walling, C. & Goosen, A. (1973). Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 95 (9), 2987–2991.

Wang, M. K.; White, J. L., Hem, S. L. (1983). Influence of acetate, oxalate and citrate anions on precipitation of aluminum hydroxide. *Clays and Clay Minerals*, 31(1), 65–68.

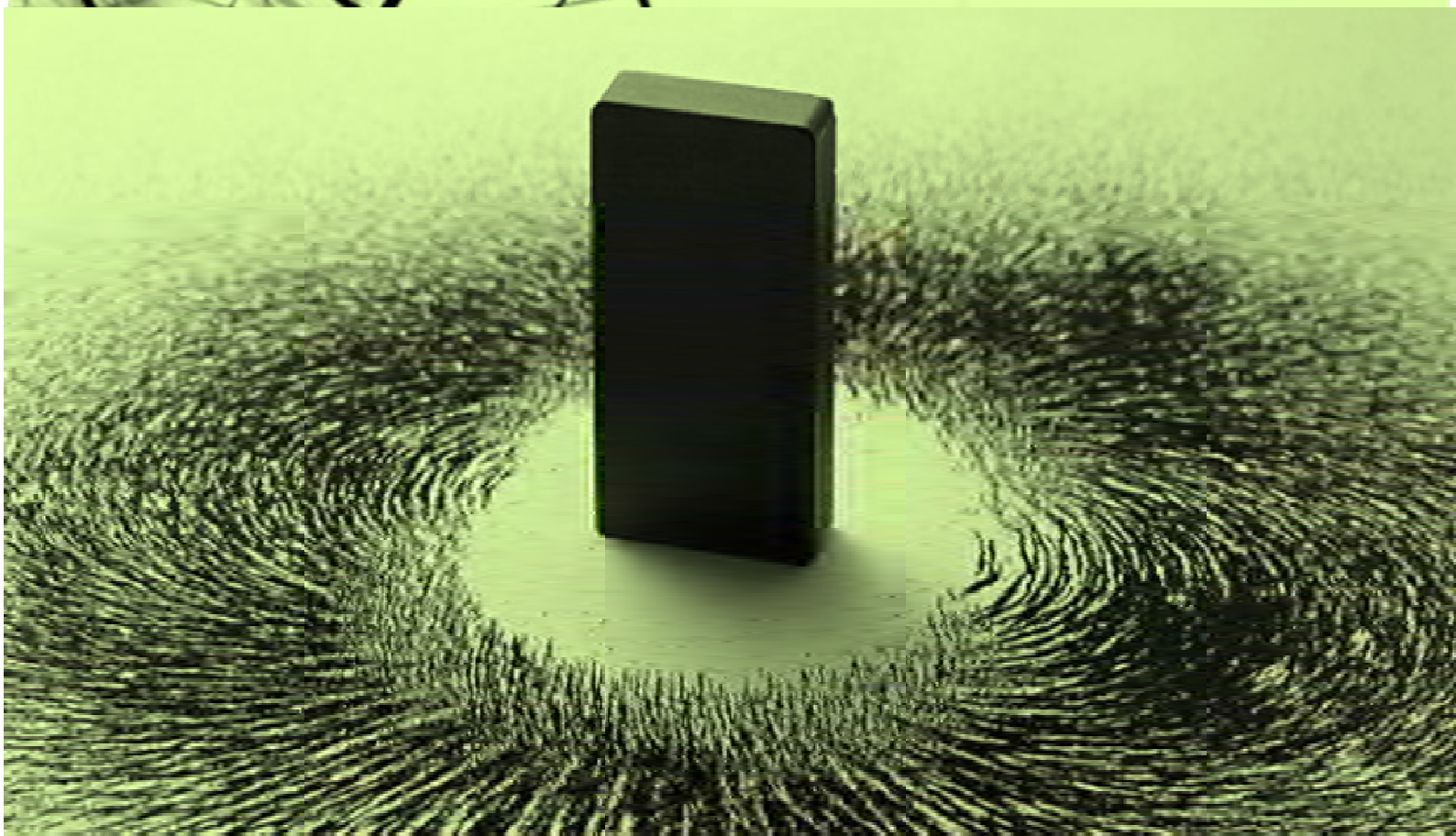
Zazo, J. A., Casas, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, Rodríguez, J. (2005). Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, 39, 9295–9302.

Zuo, Y. & Hoigne, J. (1992). Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)–oxalato complexes. *Environmental Science & Technology*, 26, 1014–1022.

Zuo, Y. & Deng, Y. (1997). Iron (II)-catalyzed photochemical decomposition of oxalic acid and generation of H₂O₂ in atmospheric liquid phases. *Chemosphere*, 35 (9), 2051–2058.

CAPÍTULO 7

Síntesis de catalizadores magnéticos para el tratamiento de aguas contaminadas con imazalil



7 Síntesis de catalizadores magnéticos para el tratamiento de aguas contaminadas con imazalil

7.1 Introducción

En este capítulo se sintetizaron diversos catalizadores a base de GO-TiO₂, tanto magnéticos como no magnéticos, con objeto de mejorar la actividad del TiO₂, y facilitar la separación y reutilización de los mismos. El TiO₂ empleado fue el catalizador EST-1023t.

7.1.1 Catalizadores GO-TiO₂

Como se ha comentado en los capítulos anteriores, las técnicas avanzadas de oxidación suponen una alternativa viable para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos recalcitrantes. Entre estas técnicas, la fotocatálisis con TiO₂ ha sido una de las más estudiadas.

La posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía le otorga a esta técnica un importante valor ambiental. Sin embargo, la baja eficiencia de estos catalizadores bajo luz visible es una de las limitaciones más destacadas del proceso para su aplicación solar (Hoffmann et al., 1995).

Con objeto de mejorar la actividad del TiO₂ bajo irradiación visible y solar, se ha estudiado la adición de iones metálicos o no metálicos y fotosensibilizadores a su estructura (Borgarello et al., 1982; Gołębiewska et al., 2014; Quan et al., 2014).

Una de las técnicas más recientes para aumentar la fotosensibilidad del TiO₂ radica en la producción de materiales a base de carbón-TiO₂, entre los que destaca el óxido de grafeno-TiO₂ (GO-TiO₂).

El óxido de grafeno (GO) se considera un material ventajoso debido, principalmente, a su química superficial y conductividad.

Así, la presencia de grupos superficiales oxigenados permite la interacción del GO con numerosos materiales orgánicos e inorgánicos (Dreyer et al., 2010). Por su parte, la capacidad conductora del GO permite minimizar la recombinación electrón-hueco en el proceso fotocatalítico, aumentando así la actividad (Zhang et al., 2012).

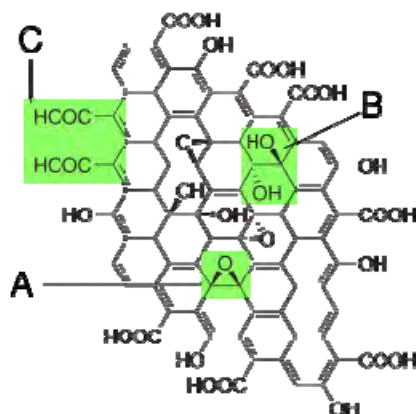


Figura 7.1. Estructura del GO. *Fuente:* He et al., 1998.

El GO puede ser preparado mediante una oxidación química del grafeno, usando por ejemplo el método de Hummers y Offeman (Hummers & Offeman, 1958), seguida de una exfoliación. Esta exfoliación se consigue por sonicación.

La incorporación de GO en la síntesis de materiales a base de TiO_2 conlleva una serie de modificaciones en cuanto al mecanismo de formación de radicales sobre la superficie del catalizador. Así, se han propuesto distintos mecanismos para la degradación de contaminantes en presencia de materiales de GO- TiO_2 .

Uno de los mecanismos propuestos se basa en el transporte de electrones a lo largo de las capas de GO presentes en el catalizador y su posterior reacción con el oxígeno adsorbido para dar lugar a un mayor número de especies oxidantes (Liu et al., 2010). Esto implica una mejor transferencia de carga, que ayudaría a evitar la recombinación electrón-hueco, y por tanto, contribuiría a aumentar la actividad del TiO_2 .

Otros autores indican que los catalizadores de GO- TiO_2 actúan como semiconductores tipo *p* y presentan uniones tipo *p/n* (Chen et al., 2010; Lightcap, Kosel & Kamat, 2010). En este sentido, el GO actúa como sensibilizador y contribuye por tanto a la actividad del catalizador bajo irradiación visible. En este postulado, los electrones son excitados bajo luz visible en la capa de GO para pasar a la banda de conducción del TiO_2 (Du et al., 2011).

Los catalizadores de GO- TiO_2 pueden ser preparados por diversos métodos, entre los que se incluyen el método sonoquímico de mezcla y sonicación (Guo et al., 2011), sol-gel (Mishra & Ramaprabhu, 2011), o hidrotermal (Wang & Zhang, 2011), entre otros. De entre ellos, en este trabajo se ha empleado el método de sonoquímica debido a su sencillez y demostrada

efectividad en trabajos anteriores (Morales-Torres et al., 2013). Generalmente la interacción entre los dos materiales (GO y TiO_2) mediante este método es débil, ya que no ocurre una unión química entre los mismos. Por ello, este método de síntesis requiere habitualmente de un post-tratamiento para asegurar la integridad del catalizador resultante. Así, un tratamiento térmico en atmósfera inerte resulta beneficioso, ya que se consigue con ello efectuar un dopado de átomos de carbono sobre la estructura de TiO_2 y, consecuentemente, mejorar la actividad de éste bajo irradiación visible (Zhang & Pan, 2011).

En la literatura existen varias referencias en las que se han empleado distintos catalizadores de GO- TiO_2 para la eliminación de contaminantes en agua, especialmente microorganismos y tintes (Morales-Torres et al., 2012). Sin embargo, los estudios de aplicación de GO- TiO_2 para la eliminación de fungicidas son escasos, y tampoco existen referencias de su empleo para la eliminación de contaminantes en matrices de agua complejas, como pueden ser las aguas residuales.

7.1.2 Materiales magnéticos

Cada vez existe mayor interés en la inmovilización de fotocatalizadores sobre soportes inertes, ya que la separación de las nano-partículas de TiO_2 del agua tratada y la reutilización del fotocatalizador se convierte en un proceso costoso si éste no se encuentra soportado (Pozzo, Baltanás & Cassano, 1997). Sin embargo, el TiO_2 soportado ha sido empleado fundamentalmente para el tratamiento de contaminantes emergentes o en bajas concentraciones (Li et al., 2014; Miranda-García et al., 2011). Esto es debido a que al inmovilizar el catalizador el área expuesta es menor, y por tanto las velocidades de reacción son inferiores cuando el catalizador se encuentra inmovilizado si se compara con un sistema en el que el catalizador se encuentra en suspensión (Byrne et al., 1998).

Para mitigar este efecto, se ha estudiado el soportado del TiO_2 sobre materiales porosos, que permiten una mayor área expuesta del fotocatalizador (Gutiérrez-Alejandre et al., 1997; Rachel et al., 2002). La elección del material de soporte es una etapa fundamental de este proceso, ya que el soporte podría introducir especies que interfieran con el TiO_2 , afectando a su actividad (Rachel, Subrahmanyam & Boule, 2002).

Con objeto de soportar el TiO_2 sobre un material inerte que además proporcione una elevada área superficial, tal que permita lograr velocidades de eliminación de contaminantes tan elevadas como las obtenidas al emplear el catalizador en suspensión, se estudia en este

capítulo el soportado de TiO_2 sobre nanopartículas magnéticas, fácilmente separables del agua tratada.

El uso de partículas magnéticas, principalmente magnetita (Fe_3O_4) o estructuras *core-shell* derivadas de la misma, ha sido estudiado en distintos procesos avanzados de oxidación. Principalmente se han empleado estas partículas en procesos de Fenton y foto-Fenton heterogéneos (Ferroudj et al., 2013; Panda, Sahoo & Mohapatra, 2011; Pastrana-Martínez et al., 2014; Rusevova, Kopinke & Georgi, 2012; Sun & Lemley, 2011; Xia et al., 2011; Xu & Wang, 2012) y, en menor medida, como soporte para fotocatalizadores de TiO_2 (Lucas et al., 2013; Palanisamy et al., 2013; Recillas et al., 2011; Zhang et al., 2013).

Habitualmente, el soportado de TiO_2 sobre estos materiales se realiza mediante la síntesis *in situ* del catalizador sobre las partículas magnéticas y su posterior calcinación. Sin embargo, en este trabajo se pretende realizar el soportado del catalizador mediante un método más sencillo, de sonicación y posterior tratamiento térmico.

Por otra parte, no ha sido reportada la inmovilización de catalizadores basados en GO-TiO_2 sobre partículas magnéticas, así como tampoco existen estudios, hasta la fecha, del uso de partículas magnéticas para la eliminación de contaminantes en aguas residuales simuladas o reales, donde el efecto matriz del agua a tratar juega un papel fundamental, especialmente en tratamientos de fotocatálisis heterogénea, donde la interacción de la materia inorgánica presente en las aguas naturales ha demostrado ser un factor limitante de la actividad (Santiago et al., 2014).

Como continuación de lo comentado anteriormente, en este capítulo se pretende sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad de diversos catalizadores a base de GO-TiO_2 , tanto magnéticos como no magnéticos, con objeto, por un lado, de mejorar la actividad de los catalizadores, y, por otro, de facilitar la separación y reutilización de los mismos.

7.2 Síntesis de catalizadores

7.2.1 Síntesis de GO-TiO_2

Para la síntesis de GO se oxidó grafito natural (Sigma Aldrich, 99.99% pureza) mediante el método de Hummers modificado (Hummers & Offeman, 1958), para obtener una dispersión de GO. El grafito fue oxidado en medio ácido (H_2SO_4) y en presencia de agentes oxidantes fuertes (KMnO_4 , NaNO_3). Tras varios lavados con agua, el material fue ultrasonificado durante

una hora (UP400S, 24 kHz) y posteriormente fue centrifugado (3000 rpm, 20 min). El óxido de grafito no exfoliado fue retirado de la suspensión.

El TiO_2 elegido para realizar los catalizadores de GO-TiO_2 fue EST-1023t, que es un catalizador que ha demostrado ser eficiente en la eliminación de imazalil en diversos tipos de agua, como se vió en el *Capítulo 5* (Santiago et al., 2013, 2014).

Para la preparación de los catalizadores de GO-EST se siguió el método sonoquímico. Se añadió un volumen determinado de la suspensión de GO a una mezcla de proporción 1:1 (v/v) de etanol y agua a la que se añadió una carga de EST-1023t de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La mezcla final fue agitada vigorosamente durante 30 minutos a temperatura ambiente, y posteriormente fue ultrasonificada (UP400S, 24 kHz) durante una hora. Se probaron distintas proporciones de GO, tal que en el catalizador final el GO represente el 2, 4 y 8% p/p. Así, los catalizadores fueron denominados GO-EST-2 , GO-EST-4 y GO-EST-8 , en función del porcentaje de GO presente.

Tras el proceso de ultrasonificación, el material fue filtrado ($0.45 \mu\text{m}$) y secado al vacío a 110°C durante 12 horas. Posteriormente, se molió, tamizó ($100 \mu\text{m}$) y sometió a tratamiento térmico el material resultante. De acuerdo con estudios anteriores, donde se observó que la temperatura de calcinación óptima para catalizadores de GO-TiO_2 es de 200°C (Morales-Torres et al., 2013), los catalizadores fueron calcinados a esta temperatura durante 2 horas en atmósfera inerte de N_2 , utilizando para ello una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

7.2.2 Síntesis de nano-partículas magnéticas (MNPs)

Se sintetizaron varias partículas magnéticas de distinta naturaleza con objeto de evaluar el efecto del soporte magnético en la actividad del TiO_2 que posteriormente sería soportado. Los soportes magnéticos empleados en este estudio fueron: magnetita (Fe_3O_4), magnetita con una capa exterior tipo *core shell* de sílice ($\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$) y óxido de grafeno reducido magnético (GO-MN). A continuación se describe el proceso de síntesis empleado para cada uno de estos materiales.

7.2.2.1 Fe_3O_4

La magnetita es una de las formas magnéticas más comunes y es el material magnético más empleado hasta ahora en técnicas avanzadas de oxidación. Este material puede obtenerse a partir de diversos métodos, entre los que se incluyen la co-precipitación (Tourinho, Franck & Massart, 1990) o el método hidrotermal (Tadić et al., 2011), entre otros. El método empleado en este trabajo es aquel descrito por Massart (Massart, 1981).

Para ello, se añadieron 40 mL de una solución 1 M de FeCl_3 y 10 mL de una solución 2 M de FeCl_2 (preparada en una solución 2 M de HCl) a 500 mL de una disolución 0.7 M de NH_3 . Tras la separación magnética del precipitado resultante, y el lavado de las partículas con etanol varias veces, se secaron al vacío a 60 °C durante 12 horas. Para posterior uso, el material fue molido y tamizado (100 μm).

7.2.2.2 $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

Se ha demostrado que la síntesis de una capa de SiO_2 entre la magnetita (Fe_3O_4) y la capa de TiO_2 mejora la actividad fotocatalítica de los materiales debido a que evita el flujo de cargas generadas en el TiO_2 hacia el núcleo magnético (Chen et al., 2001).

El método empleado para sintetizar este material fue el descrito en (Liu et al., 2014) ligeramente modificado. Supone un método modificado de Stöber (Stöber, Fink & Bohn, 1968) para formar la capa de sílice en forma de *core shell* alrededor de las partículas de Fe_3O_4 . En el proceso se emplea el surfactante CTAB para asegurar la correcta formación de una capa mesoporosa de sílice (Deng et al., 2007).

En este caso, 0.4 g de Fe_3O_4 (ver Sección 7.2.2.1) fueron añadidos a una solución de 320 mL de etanol, 40 mL de agua, 18 mL de NH_3 (25% p/v) y 6.86 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CTAB. Posteriormente, la mezcla fue homogeneizada en un baño de ultrasonificación (Ultrasons-HD Selecta, 40kHz) durante 10 minutos y, a continuación, manteniendo la mezcla en sonicación, se añadió gota a gota 25 mL de una solución de 0.01% v/v de TEOS en etanol. Una vez introducida la solución de TEOS en la mezcla, se mantuvo la ultrasonificación de la misma durante 30 minutos. El material resultante fue centrifugado y lavado con agua varias veces y se secó al vacío a 60 °C durante 12 horas. El material fue molido y tamizado (100 μm) y, para eliminar el CTAB del material, éste fue calcinado a 450 °C en aire durante 3 horas (con una rampa de 4 °C/min).

7.2.2.3 GO-MN

El GO-MN fue sintetizado en una sola etapa siguiendo un método basado en el citado en (Su et al., 2011). Brevemente, se ultrasonizó durante 15 minutos (UP400S, 24 kHz) 50 mL de una suspensión de GO conteniendo además 1 mmol de cloruro de Fe(III) hexahidratado y 3 mmol de ácido ascórbico. Posteriormente, se añadió 10 mL de hidracina a la suspensión, y se introdujo la mezcla en un autoclave a 180 °C durante 8 horas. Tras este periodo, se filtró el material resultante con un filtro de 0.45 μm y se lavó varias veces con agua y con etanol. El material filtrado se dejó secar al aire y posteriormente fue molido para su uso.

7.2.3 Síntesis de TiO_2 magnético

Para el soportado de los distintos catalizadores de TiO_2 sobre los materiales magnéticos preparados, se empleó el siguiente procedimiento. Se mezclaron distintas proporciones de material magnético y TiO_2 , para preparar una suspensión de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de material en una solución de proporción 1:1 (v/v) de etanol y agua. La mezcla preparada fue agitada vigorosamente a temperatura ambiente durante 30 minutos, y después fue ultrasonificada (UP400S, 24 kHz) durante 1 hora. Posteriormente se filtró el material resultante con un filtro de $0.45 \mu\text{m}$, se lavó varias veces con agua y se secó al vacío a 60°C durante 12 horas. El material secado fue molido y tamizado ($100 \mu\text{m}$) y posteriormente fue sometido a un tratamiento térmico a 200°C ó 450°C , en su caso, durante 2 horas (rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) bajo atmósfera de aire o inerte de N_2 .

Las proporciones de material magnético: TiO_2 empleadas fueron 1:1, 1:1.5 y 1:2. Los catalizadores fueron denominados como $x\text{-}y\text{-}z\text{-}T$, siendo x el soporte magnético, y el catalizador soportado, z la proporción de catalizador soportado (1, 1.5 ó 2), y T la temperatura de calcinación (200 ó 450°C).

7.3 Caracterización de los catalizadores

7.3.1 Catalizadores GO- TiO_2

Algunas de las principales características de los catalizadores sintetizados se incluyen en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Características generales de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Band-gap (eV)	pH_{PZC}
EST-1023t	2.96	6.2
GO-EST-2	2.76	-
GO-EST-4	2.67	6.0
GO-EST-8	2.51	-

El área superficial específica no varió significativamente entre los distintos catalizadores, siendo en todos los casos de alrededor de $13.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Asimismo, se comprobó mediante análisis de DRX que la caracterización de las fases cristalinas y los porcentajes de anatasa (70-80%) y rutilo (20-30%) permanecieron invariables.

Por otra parte, se comprobó mediante análisis termogravimétrico (TG) que no hubo pérdida de carbón en el proceso de síntesis de los catalizadores GO-TiO₂, y que, por tanto, los porcentajes de GO se corresponden con el 2, 4 y 8% para los sólidos GO-EST-2, GO-EST-4 y GO-EST-8, respectivamente.

A partir de la determinación del pH de punto de carga cero (PZC) de los catalizadores se observó que aquellos sintetizados a base de GO-TiO₂ presentan una mayor acidez superficial, y, a consecuencia de ello el pH_{PZC} disminuye al añadir GO al catalizador. Esto puede ser debido a que el GO contiene grupos oxigenados que se incorporan al sólido, aumentando su acidez (Morales-Torres *et al.*, 2013).

Las propiedades ópticas de los materiales fueron analizadas mediante espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa, DRS, y los resultados se muestran en la Tabla 7.1 y en la Figura 7.2.

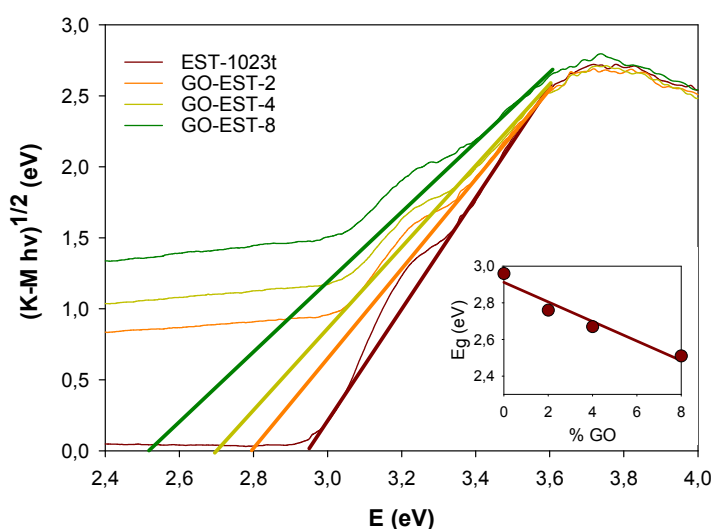


Figura 7.2. Espectros DRS de los catalizadores EST-1023t y GO-EST. En el inserto se muestra la correlación entre el contenido de GO de los catalizadores y su valor de *band-gap*.

Los catalizadores que contienen GO muestran una mayor capacidad de absorción de la luz y, consecuentemente, se aprecia una disminución del *band-gap* a medida que se aumenta el porcentaje de GO en los sólidos. Esto se encuentra en consonancia con lo observado por otros autores, que indican una mayor capacidad de absorción de luz en la zona visible del espectro por parte de catalizadores sintetizados a base de GO-TiO₂ si se compara con la absorción de los catalizadores de sólo TiO₂ (Fan *et al.*, 2011; Silva & Faria, 2010). Esto se asocia al color oscuro del sólido y a la formación de enlaces Ti-O-C durante la síntesis de los sólidos de GO-TiO₂ (Min

et *al.*, 2012). Este número de enlaces será mayor a medida que se incrementa el contenido de GO en los catalizadores. Se puede apreciar en el inserto de la Figura 7.2 que existe una relación lineal entre el porcentaje de GO y el valor de *band-gap*.

7.3.1.1 Análisis de FTIR

Se realizaron estudios de FTIR para determinar las características superficiales generales de los catalizadores sintetizados. Los espectros se muestran en la Figura 7.3.

La banda observada en el catalizador EST-1023t alrededor de 1600 cm^{-1} se atribuye al modo vibracional de flexión del agua (ν_2).

Por su parte, el GO denota sus bandas características a 1720 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C=C}$) y $1020\text{-}1394\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C-OH}$ y $\nu\text{C-O}$) (Josepovits et *al.*, 2006; Nethravathi & Rajamathi, 2008).

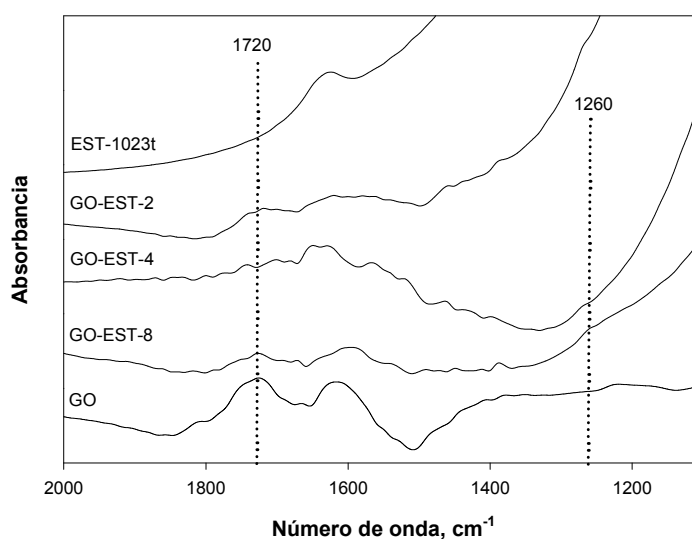


Figura 7.3. Espectros de FTIR de los materiales GO, EST-1023t y GO-EST.

En cuanto a los espectros obtenidos para los nuevos catalizadores, sintetizados a base de GO-TiO_2 , se puede observar que éstos presentan bandas asociadas al GO y, además, para el catalizador con mayor contenido en GO, es decir, GO-EST-8, se aprecia la aparición de una banda tenue a 1260 cm^{-1} , que es indicativa de enlaces Ti-O-C (Su et *al.*, 2003).

7.3.1.2 *Análisis SEM*

Las micrografías de SEM para los catalizadores estudiados se muestran en la Figura 7.4

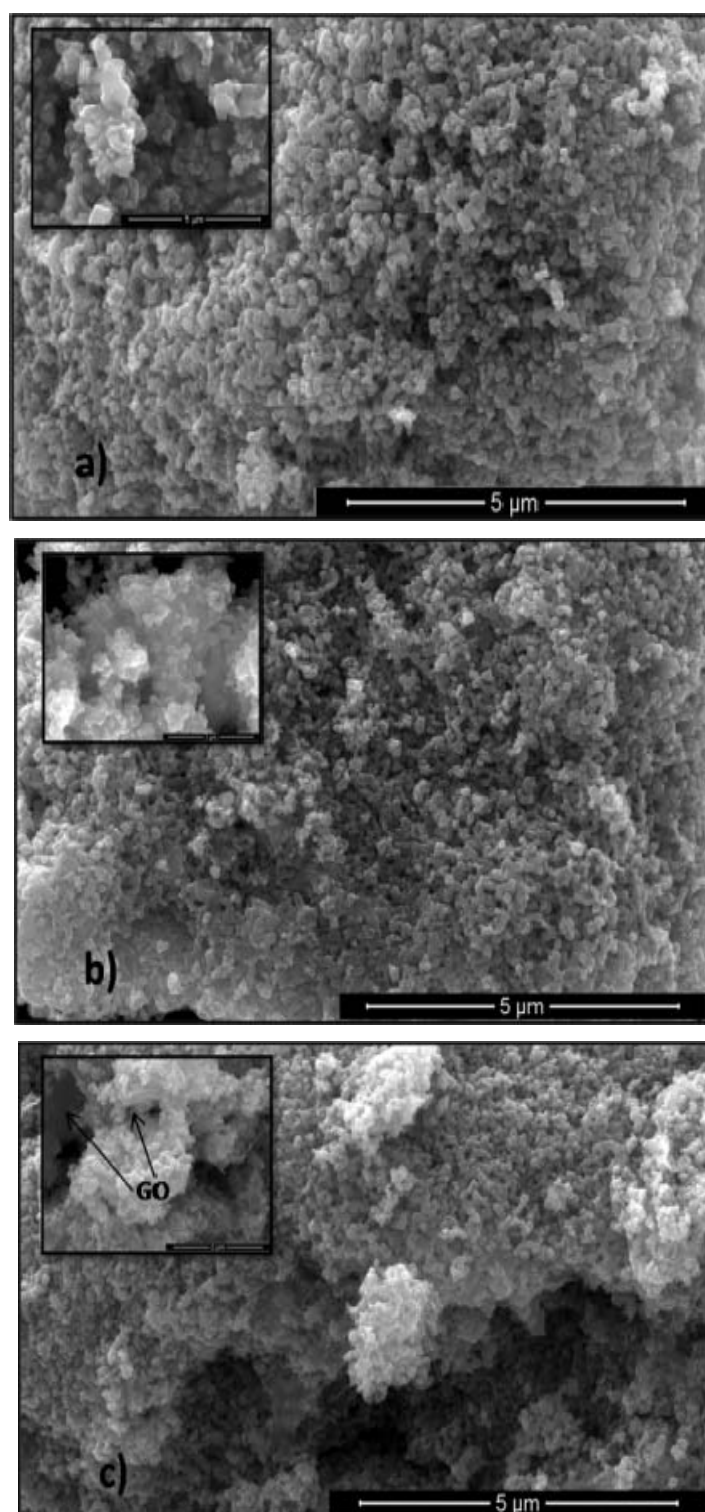


Figura 7.4. Micrografías SEM de los materiales sintetizados a base de GO-EST, siendo (a) GO-EST-2, (b) GO-EST-4 y (c) GO-EST-8.

Las Figuras 7.4 a-c muestran las imágenes de los distintos catalizadores GO-EST. Se observa una morfología homogénea, formada por capas de GO recubiertas de partículas de EST-1023t. La presencia de GO se vuelve más notoria a medida que aumenta el porcentaje de este material en el catalizador, pudiendo observarse para el catalizador GO-EST-8 diversas láminas de GO que no se encuentran recubiertas por TiO_2 (Figura 7.4.c).

De estos resultados puede concluirse que el método sonoquímico es adecuado para la síntesis de materiales del tipo GO-TiO_2 , de acuerdo con lo especificado en la bibliografía (Morales-Torres et al., 2013; Zhang & Pan, 2011).

7.3.2 Catalizadores magnéticos

Algunas de las principales características de los catalizadores magnéticos se incluyen en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Características generales de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Band-gap (eV)	% Carbono	pH _{PZC}
EST-1023t	2.96	-	6.2
GO-MN-EST-1-200	2.86	18.6	-
Fe_3O_4 -EST-1-200	2.87	-	-
$\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST-1-200	2.80	-	-
$\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST-1.5-200	-	-	5.6
$\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -GOEST4-1.5-200	-	-	5.4
$\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$	-	-	5.8

El área superficial específica de los catalizadores no varió significativamente respecto del área de EST-1023t. Por otra parte, los valores de *band-gap* sí se encontraron afectados por la presencia del material magnético, disminuyéndolo. Esto se encuentra en consonancia con datos publicados por otros autores para materiales similares (Lucas et al., 2013).

7.3.2.1 Caracterización de las fases cristalinas

Se ha realizado un análisis detallado de las fases cristalinas presentes en los catalizadores magnéticos, debido a que la síntesis de éstos conlleva la adición de hierro y varios estudios han indicado que la temperatura de calcinación influye de manera significativa en las transformaciones de fases que pudieran tener lugar durante el tratamiento térmico de los catalizadores conteniendo Fe-Ti-O.

Así, la calcinación a temperaturas elevadas puede dar lugar a la formación de minerales como ilmenita (FeTiO_3), hematita (Fe_2O_3) o pseudobrookita (Fe_2TiO_5), de acuerdo con las *ecuaciones* 7.1-7.3.



Algunos de estos minerales disminuyen el poder magnético del catalizador resultante (Cornell & Schwertmann, 2003; Cristóbal *et al.*, 2012), y además modifican la estructura del TiO_2 , dando lugar a un cambio en su actividad.

Por otra parte, se sabe que la transformación de anatasa a rutilo ocurre, por lo general, a temperaturas superiores a 600 °C (Hanaor & Sorrell, 2010). Cabe destacar que algunos autores indican que la calcinación de TiO_2 en presencia de impurezas de hierro (Gao, Wu & Fan, 2012; Ye *et al.*, 2008) o en atmósfera de nitrógeno (Fernández-Muñoz & Zapata-Torres, 2013) puede provocar la aparición de rutilo a temperaturas más bajas.

Sin embargo, en este estudio se encontró que la proporción de anatasa-rutilo en los catalizadores sintetizados permaneció invariable en todos los casos. Además, se realizaron tratamientos térmicos del catalizador EST-1023t a 200 y 450 °C en atmósfera de nitrógeno y en aire, y se comprobó que la relación entre las fases cristalinas se mantuvo, independientemente de la atmósfera de calcinación.

De los resultados de DRX se concluyó que para los catalizadores magnéticos calcinados a 200 °C, tanto en nitrógeno como en aire, no se observó la aparición de fases cristalinas de hierro distintas de la magnetita originalmente incluida en el material, y la caracterización de las fases cristalinas correspondientes al TiO_2 fue similar a la obtenida para el catalizador EST-1023t solo.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores GO-MN-EST, Fe_3O_4 -EST y SiO_2 @ Fe_3O_4 -EST, preparados a 450 °C en atmósfera de nitrógeno o en aire, se muestra en la Figura 7.5.

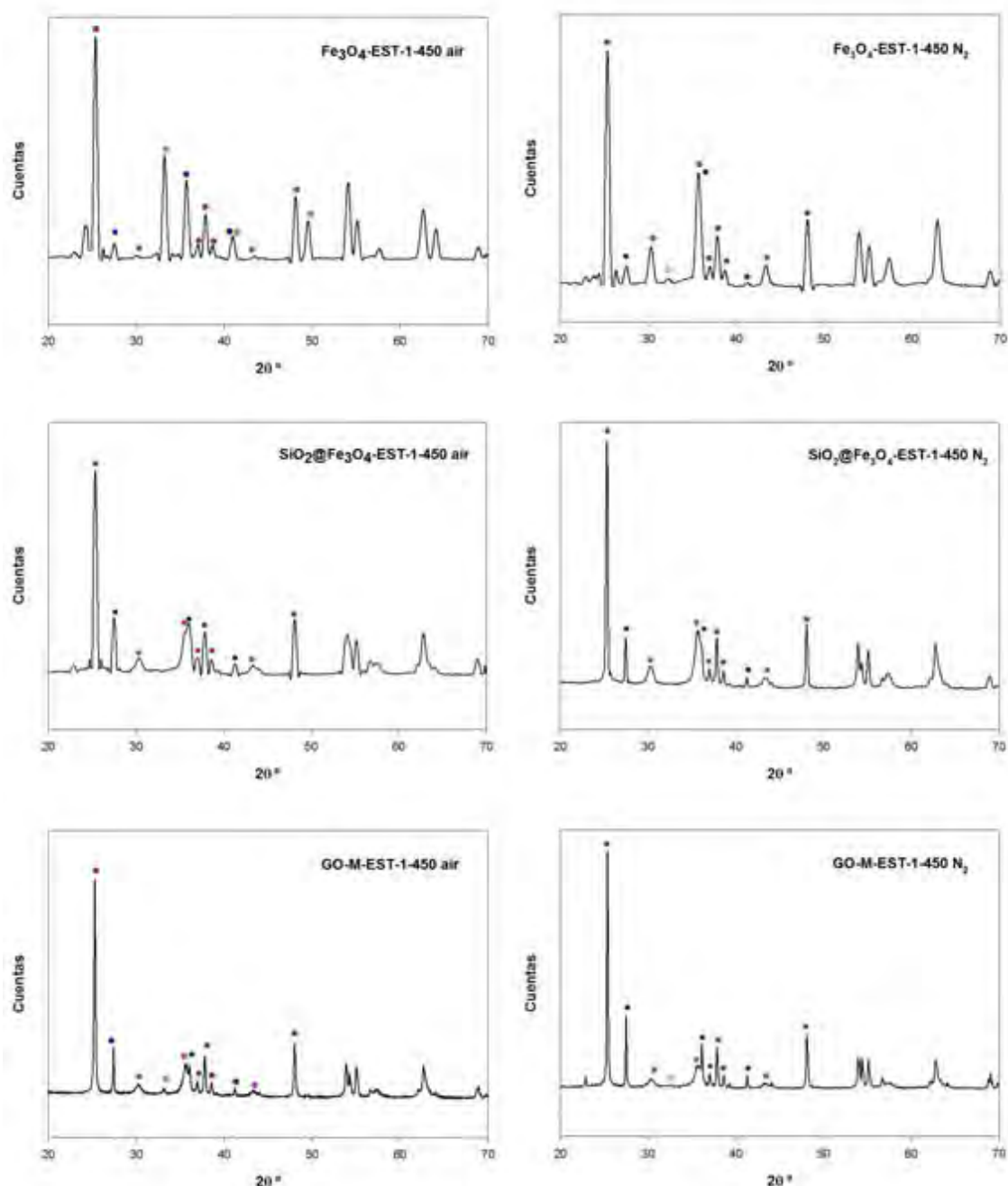


Figura 7.5. Difractogramas de distintos catalizadores magnéticos sintetizados a 450 °C y calcinados en aire (air) o nitrógeno (N₂). *Leyenda:* ● Anatasa, ● Rutilo, ● Hematita (α -Fe₂O₃), ● Magnetita (Fe₃O₄), ● Maghemita (γ -Fe₂O₃).

Se observa en la figura la presencia de las fases anatasa y rutilo del TiO₂. Además, se distingue la fase magnetita (Fe₃O₄) en todos los sólidos, aunque, dependiendo de las condiciones de síntesis se puede observar una transformación de dicha fase cristalina hacia maghemita (γ -Fe₂O₃) o hematita (α -Fe₂O₃).

Así, la fase cristalina maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) puede intuirse en los difractogramas de los catalizadores sintetizados mediante calcinación en atmósfera de nitrógeno. La formación de maghemita puede darse como consecuencia de la oxidación de las partículas de magnetita, de acuerdo con la *ecuación 7.4* (Laurent *et al.*, 2008).

Este proceso puede ocurrir a temperatura ambiente (Haneda & Morrish, 1977), aunque se suele dar de manera más favorable en ambiente oxidante a partir de 200 °C, encontrándose la temperatura óptima para la formación de maghemita entre 375-400 °C (Lepp, 1957).



Por otra parte, se ha descrito que la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se forma como resultado de la oxidación de maghemita o magnetita a temperaturas comprendidas entre 375-550 °C y 550-575 °C, respectivamente, siguiendo el mecanismo descrito por las *ecuaciones 7.4-7.6* (Lepp, 1957).



A partir de los difractogramas mostrados en la Figura 7.5 se puede comprobar que en todos los catalizadores calcinados a 450 °C en aire, exceptuado a aquel conteniendo una capa de SiO_2 , la magnetita inicial se transformó en hematita.

La transformación fue total para el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST}$, parcial para el catalizador GO-MN-EST , y nula para el catalizador $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST}$. Esto indica que la adición de una capa adicional, ya sea de GO como de SiO_2 , actúa como material de protección del Fe_3O_4 , y, por ende, inhibe la oxidación de este material. Cabe destacar que la capa de SiO_2 sintetizada resultó ser sílice amorfa.

Por otra parte, cabe mencionar que la transformación de magnetita a hematita implica un cambio de color así como la pérdida de la propiedad magnética del material (Cornell & Schwertmann, 2003), como se ha podido comprobar y se muestra en la Figura 7.6.

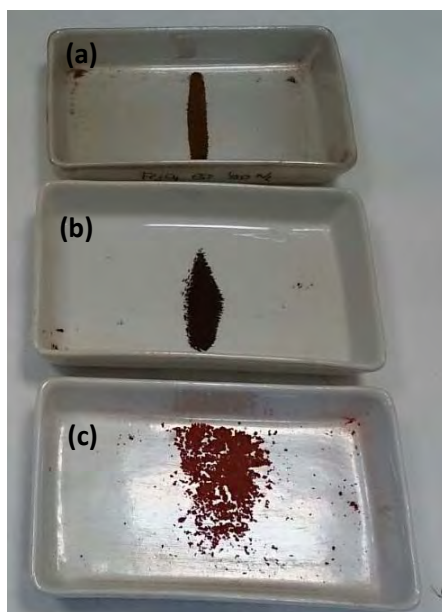


Figura 7.6. Imagen de los catalizadores: (a) Fe_3O_4 -EST-450 calcinado en atmósfera de nitrógeno, (b) Fe_3O_4 (magnéticos) y (c) Fe_3O_4 -EST-450 calcinado en aire (no magnético).

En la Tabla 7.3 se indica el porcentaje de las distintas fases cristalinas encontradas en cada catalizador, considerando que el 50% del material se compone de TiO_2 y el 50% restante de material magnético.

Como se comentó anteriormente, el porcentaje de anatasa y rutilo permaneció invariable para las distintas muestras, y además, los tamaños de cristalito de estas fases fue, en todos los casos, de entre 55.0-65.0 nm para la anatasa, y entre 65.0-75.0 nm para el rutilo.

Tabla 7.3. Fases cristalinas con *Fe* presentes en los catalizadores magnéticos.

Catalizador	%Magnetita	%Maghemita	% Hematita
EST-1023t	-	-	-
GO-MN-EST-1-450 aire	48-49 ^(*)	-	32-33 ^(*)
Fe_3O_4 -EST-1-450 aire	-	-	100
$\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST-1-450 aire	86 ^(**)	-	-
GO-MN-EST-1-450 N_2	80-82 ^(*)	-	-
Fe_3O_4 -EST-1-450 N_2	83.5	16.5	-
$\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST-1-450 N_2	86 ^(**)	-	-
$\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST-1-200 N_2	86 ^(**)	-	-

^(*) El soporte magnético presenta entre 18-20% de GO, determinado experimentalmente.

^(**) El soporte magnético contiene un 14% de SiO_2 , calculado teóricamente.

Los tamaños de cristalito de las fases magnetita, maghemita y hematita fueron de entre 10.0 y 20.0 nm en todos los casos. Algunas referencias indican que el poder magnético de estos materiales aumenta para mayores tamaños de cristalito (Mascolo, Pei & Ring, 2013), aunque se ha indicado que la saturación magnética se alcanza para partículas de 10 nm (Smolensky et al., 2013).

7.3.2.2 Análisis de FTIR

En la Figura 7.7 se incluyen los espectros de FTIR que permiten determinar las características superficiales de los catalizadores magnéticos sintetizados.

Como ya se comentó en los capítulos anteriores, la banda ancha entre 3650 y 3000 cm^{-1} denota los modos vibracionales asimétrico (v_3) y simétrico (v_1) del agua (Al-Abadleh & Grassian, 2002) y la banda observada a 1640 cm^{-1} se atribuye al modo vibracional de flexión del agua (v_2).

Como se puede observar de la Figura 7.7, la intensidad relativa entre las bandas v_3 y v_1 y la banda v_2 es diferente, dependiendo de la temperatura de calcinación a la que los catalizadores fueron sintetizados. Así, la disminución en la intensidad de la banda entre 3650 y 3000 cm^{-1} para los catalizadores magnéticos indica una menor cantidad de agua adsorbida sobre la superficie de los mismos. Esto se asocia con una mayor aglomeración del catalizador, que es consecuencia del tratamiento térmico (Santiago et al., 2015).

Una diferencia destacable de los espectros de FTIR para los catalizadores GO-MN-EST y Fe_3O_4 -EST calcinados a 200 y 450 °C (en atmósfera de nitrógeno) es que en los espectros de los catalizadores a 450 °C aparece una banda intensa alrededor de 1383 cm^{-1} , que se corresponde con la vibración de nitratos iónicos libres (Stählin & Oswald, 1971; Yang & Finlayson-Pitts, 2001). Esta banda es mucho menos intensa para los catalizadores calcinados a 200 °C . Esto es indicativo de que algunos de los compuestos de nitrógeno empleados en la síntesis se encuentran adsorbidos sobre la superficie del material e interactúan con el. Cabe destacar, además, que la calcinación de los materiales en aire no da lugar a la formación de la banda a 1383 cm^{-1} .

Por otra parte, la banda a 1383 cm^{-1} es prácticamente imperceptible en el catalizador magnético $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST, lo cual indica que la aplicación de la capa de SiO_2 actúa como medio de protección frente a la posible interacción entre el nitrógeno y el TiO_2 .

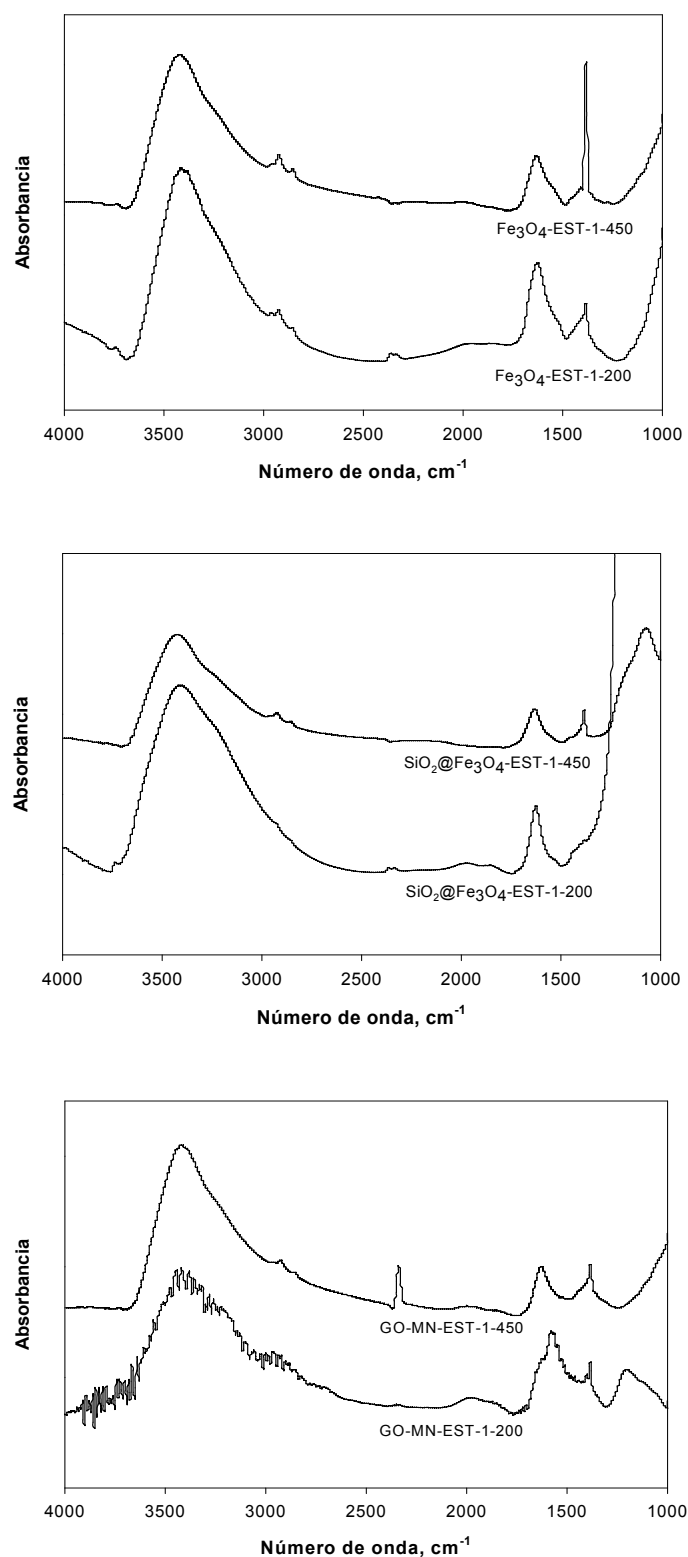


Figura 7.7. Espectros de FTIR de los catalizadores magnéticos sintetizados.

En este catalizador se puede intuir una banda ancha a $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, que no se manifiesta para los demás materiales magnéticos, y que está asociada a la vibración simétrica del enlace Si-O-Si (Miaomiao et al., 2010).

7.3.2.3 *Análisis SEM*

Las Figuras 7.8 a-c muestran las micrografías del catalizador EST-1023t soportado sobre los tres distintos soportes magnéticos empleados en este trabajo; es decir, GO-MN, Fe_3O_4 y $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

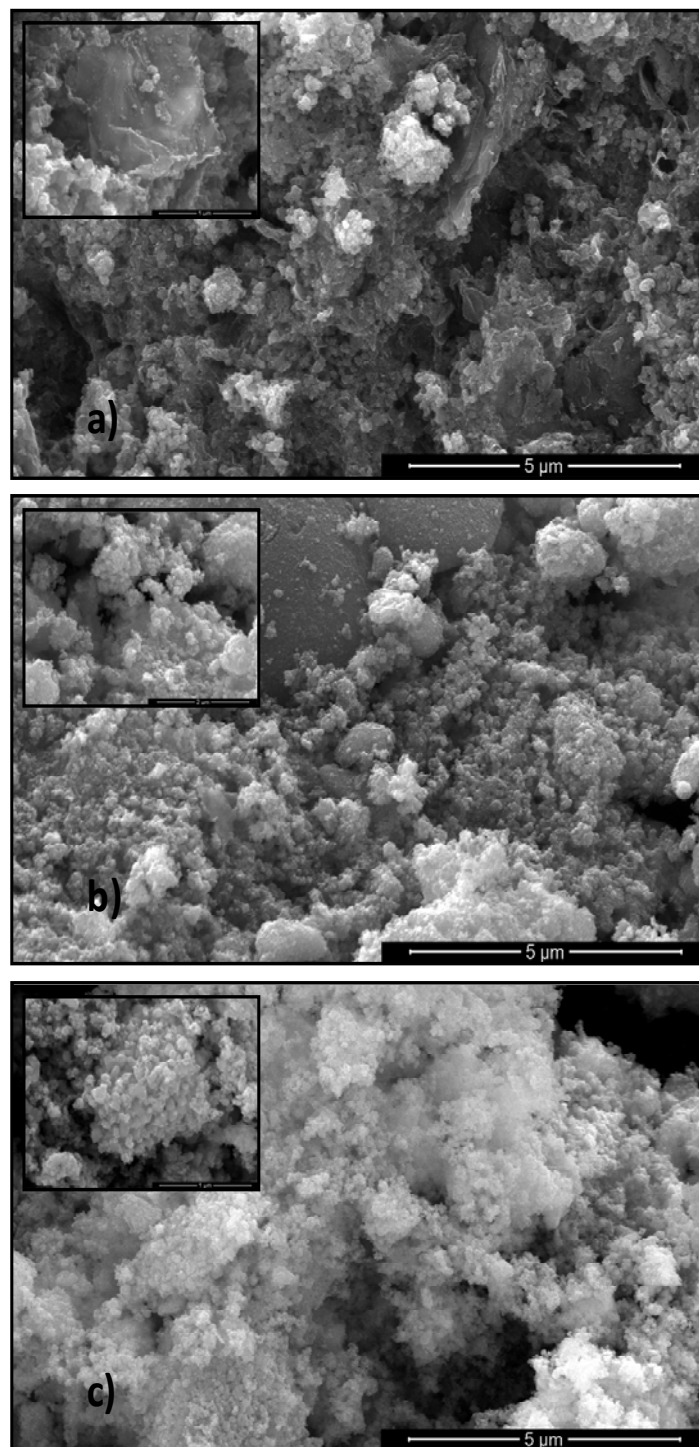


Figura 7.8. Micrografías SEM de los materiales magnéticos que sirven como soporte de EST, siendo (a) GO-MN-EST-1-200, (b) Fe_3O_4 -EST-1-200 y (c) $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST-1-200.

Se puede apreciar de las Figuras 7.8 a-c que el material resultante al soportar el TiO_2 sobre GO-MN o Fe_3O_4 resulta muy heterogéneo, observándose, sobre todo en el caso del GO-MN, grandes áreas sin recubrir.

Sin embargo, el soportado de EST-1023t sobre $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ parece formar un material homogéneo donde se aprecia una buena cohesión entre el material magnético y el TiO_2 .

7.4 Fotoactividad de los catalizadores

La actividad de los catalizadores sintetizados se evaluó preliminarmente de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 3.4.2.1 (Capítulo 3).

7.4.1 Catalizadores GO-EST

Inicialmente, se evaluó la actividad para la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil a pH_0 natural (≈ 3.8) de los catalizadores GO-EST sintetizados para su comparación con los resultados obtenidos con EST-1023t. La carga de catalizador se mantuvo en $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

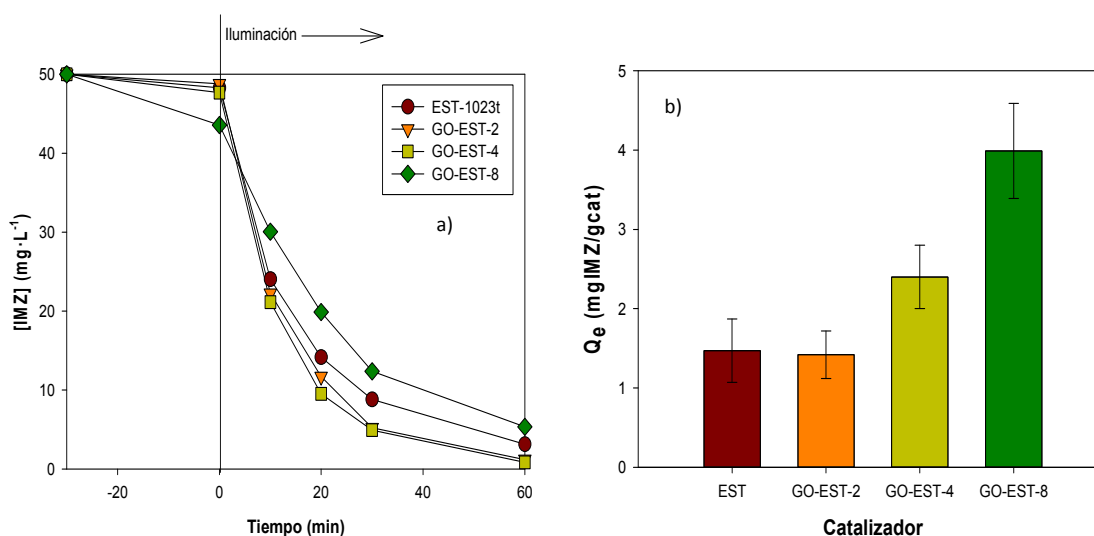


Figura 7.9. Degradación fotocatalítica de imazalil utilizando distintos catalizadores (a) y cantidad de imazalil adsorbida por gramo de catalizador tras establecerse el equilibrio de adsorción-desorción (30 minutos) (b).

Los resultados, mostrados en la Figura 7.9, indican, por un lado, que la adsorción del contaminante sobre el catalizador aumenta a medida que aumenta el contenido de GO. Así, se puede apreciar (Figura 7.9.b) como la capacidad de adsorción del catalizador GO-EST-8, que es el catalizador con mayor porcentaje de GO, duplica la capacidad del catalizador EST-1023 (sin GO).

Por otra parte, la fotólisis del imazalil bajo las condiciones estudiadas puede considerarse nula. Teniendo esto en cuenta, se observa que la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados a base de GO-EST depende de la cantidad de GO presente en el material, y parece estar favorecida para materiales con una proporción de GO pequeña.

Así, la actividad del material resulta mayor para los catalizadores GO-EST-2 y GO-EST-4, viéndose la capacidad de degradación afectada para materiales conteniendo proporciones mayores de GO (GO-EST-8). Esto se encuentra en concordancia con otros estudios (Pastrana-Martínez et al., 2012).

Cabe destacar que la actividad de los catalizadores GO-EST-2 y GO-EST-4 es ligeramente superior a la mostrada por el EST-1023t. Estos resultados ratifican el beneficio del empleo de catalizadores GO-TiO₂.

El TiO₂ forma un catalizador estable con GO debido a enlaces Ti-O-C entre los grupos hidroxilo del catalizador EST y los grupos oxigenados superficiales del GO. Esta modificación en la estructura de los materiales supone un cambio en la transferencia de cargas que radica en una inhibición del proceso de recombinación e⁻-h⁺ (Nguyen-Phan et al., 2011).

7.4.2 Catalizadores magnéticos

Inicialmente, se evaluó la actividad para la eliminación de 50 mg·L⁻¹ de imazalil a pH₀ natural (≈ 3.8) del catalizador EST-1023t soportado sobre tres soportes magnéticos de distinta naturaleza.

Inicialmente, la proporción soporte magnético: catalizador empleada fue de 1:1, y se estudió el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad del material magnético resultante. Las temperaturas estudiadas fueron 200 °C y 450 °C.

La calcinación de los materiales GO-MN-EST-1 y Fe₃O₄-EST-1 a 450 °C en aire produjo la pérdida de la propiedad magnética de los materiales debido a la formación de hematita, como se comentó en la Sección 7.3.2.1. Por ello se estudió la actividad de los catalizadores calcinados en nitrógeno.

La carga de catalizador empleada en los ensayos fue de 2 g·L⁻¹, con objeto de mantener una proporción de 1 g·L⁻¹ de TiO₂. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Figura 7.10.

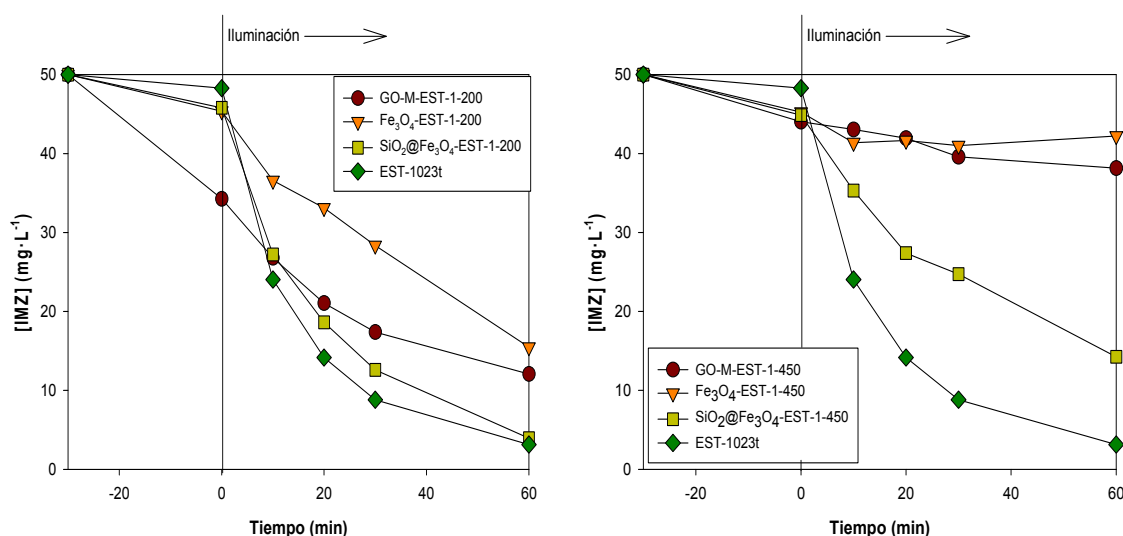


Figura 7.10. Degradación fotocatalítica de imazalil utilizando distintos catalizadores magnéticos tratados térmicamente a 200 °C (a) ó 450 °C (b) en atmósfera de nitrógeno, y su comparación con el catalizador EST-1023t.

De los resultados mostrados en la Figura 7.10 puede observarse claramente que la calcinación de los materiales magnéticos a 450 °C durante el proceso de síntesis modifica alguna característica de los mismos, tal que la actividad queda casi anulada para esos catalizadores.

Como se comprobó de los estudios de FTIR (*Sección 7.3.2.2*), los catalizadores calcinados en atmósfera de nitrógeno a 450 °C se encuentran más aglomerados, y, además en el caso de los materiales Fe_3O_4 -EST y GO-MN-EST, aparecen bandas asociadas a una posible adsorción o interacción de nitrógeno, en forma de nitratos, sobre el material. Estas modificaciones superficiales podrían contribuir a que la actividad de los catalizadores magnéticos empeore con respecto al catalizador EST-1023t.

En cuanto a la elección del soporte magnético, se aprecia que los mejores resultados de degradación se obtienen cuando el soporte empleado es $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, siendo los materiales GO-MN y Fe_3O_4 no favorables para el soportado del catalizador EST-1023t.

En este sentido, hay estudios que indican que el contacto directo entre la capa de TiO_2 y el Fe_3O_4 magnético puede dar lugar a una inhibición del proceso fotocatalítico debido a que el Fe_3O_4 puede actuar como centro de recombinación de electrones y huecos (Beydoun et al., 2000). Añadir una capa de un compuesto inerte, como SiO_2 , entre el material magnético Fe_3O_4 y la capa de TiO_2 evita que las cargas puedan ser transferidas hacia la capa interior de ferromagnetita (Fe_3O_4).

Por otra parte se estudió la posible lixiviación de hierro durante las reacciones, ya que el empleo de materiales magnéticos podría provocar la liberación de hierro hacia la disolución. Los resultados se incluyen en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Cantidad de imazalil adsorbido sobre los catalizadores en el equilibrio y lixiviación de hierro tras la reacción.

Catalizador	Q_e ($\text{mg}_{\text{IMZ}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Fe_T lixiviado ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
EST-1023t	1.47	-
GO-MN-EST-1-200	19.01	0.52
Fe_3O_4 -EST-1-200	3.92	5.01
$\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST-1-200	4.50	3.09
GO-MN-EST-1-450	4.72	0.25
Fe_3O_4 -EST-1-450	4.50	3.11
$\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST-1-450	4.69	2.01

Se observa que la lixiviación de hierro es mayor para los materiales Fe_3O_4 -EST que para aquellos en los que el material magnético se compone de Fe_3O_4 y una capa protectora, ya sea de GO o de SiO_2 . Sin embargo, también se libera hierro para estos últimos materiales, lo que podría ser indicativo de que la protección de la capa magnética de Fe_3O_4 no es total.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se decidió emplear el soporte magnético $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ tratado a 200 °C para los restantes ensayos. En concreto, se evaluó la actividad de dos catalizadores diferentes, EST-1023t y GO-EST-4, soportados sobre el material magnético descrito, y se estudió la relación óptima de $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2$ tal que la actividad fotocatalítica fuera lo mayor posible manteniéndose las propiedades magnéticas en el catalizador resultante.

Las propiedades magnéticas se evaluaron mediante la atracción del catalizador con un imán, y se consideró que el carácter magnético del sólido era apropiado siempre que se lograra la separación del material y además la turbidez del agua tras la separación magnética del catalizador fuera similar a la del agua desionizada, es decir, en torno a 0.8 NTU.

7.4.2.1 Optimización de la relación $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2$

Se evaluó la actividad del catalizador $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST-x-200, utilizando para ello distintas proporciones entre el material magnético y el catalizador EST-1023t. Las proporciones estudiadas fueron: $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$:EST 1:1, 1:1.5 y 1:2. Los materiales resultantes fueron

denominados $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1-200}$, $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1.5-200}$ y $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-2-200}$, respectivamente.

Al igual que en los anteriores ensayos, se evaluó la actividad para la eliminación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil a pH_0 natural (≈ 3.8) utilizando para ello una carga de catalizador de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Los resultados se incluyen en la Figura 7.11.

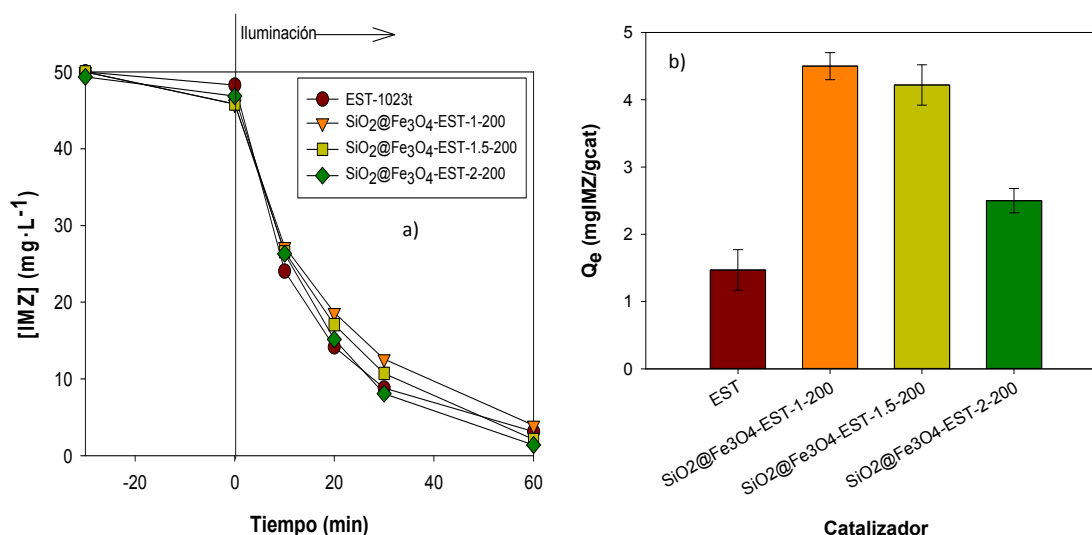


Figura 7.11. Degradación fotocatalítica de imazalil utilizando distintas proporciones de catalizador EST-1023t sobre el soporte magnético $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a) y cantidad de imazalil adsorbida por gramo de catalizador tras establecerse el equilibrio de adsorción-desorción (30 minutos) (b).

De los resultados se observa que la actividad de los catalizadores para la degradación del fungicida aumenta a medida que aumenta la proporción de EST-1023t presente en el catalizador.

Sin embargo, se debe tener en cuenta la estabilidad del catalizador. Así, de los estudios de turbidez desarrollados, se comprobó que el catalizador $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-2-200}$, es decir, el catalizador con mayor proporción de EST-1023t, no es estable en suspensión acuosa.

En este sentido, al encontrarse este catalizador en medio acuoso y bajo agitación se observa como el catalizador EST-1023t se separa de su soporte, $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, y, como consecuencia de ello, no puede ser separado del agua magnéticamente. Esto no ocurre para los catalizadores con menor proporción de EST-1023t, por lo que se concluye que la mejor proporción $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ es 1.5:1.

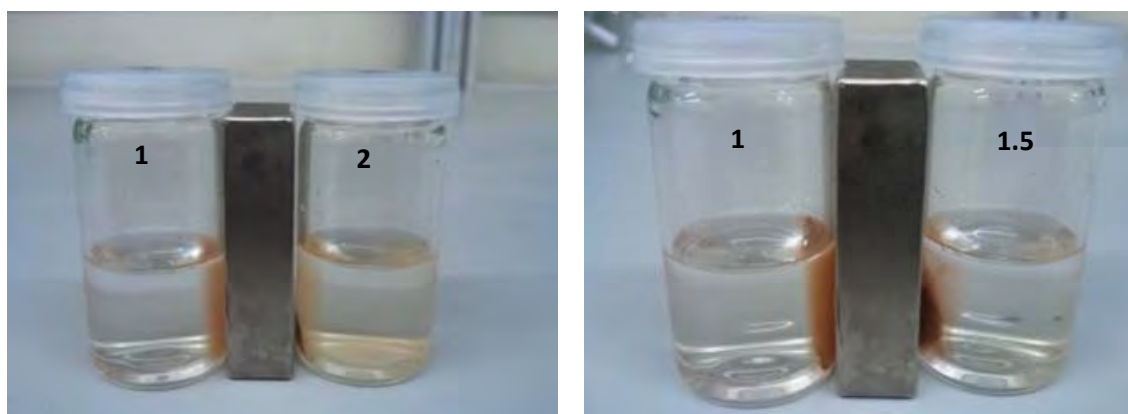


Figura 7.12. Separación magnética de los catalizadores $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1-200}$ (1), $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-2-200}$ (2) y $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1.5-200}$ (1.5).

Además, la lixiviación de hierro para este catalizador tras una hora y media en agitación (30 minutos en oscuridad y 60 minutos con iluminación) es de $1.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, inferior a la lixiviación producida al emplear el catalizador $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 1:1 (ver Tabla 7.4), lo cual sería beneficioso, ya que la concentración permitida de hierro en aguas residuales según el *Plan Hidrológico de Gran Canaria* es de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y el límite permitido para la reutilización de aguas, según *Real Decreto 1620/2007*, es de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

7.4.2.2 Soportado de diferentes catalizadores sobre $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

A continuación, una vez establecido que la proporción óptima de $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ es 1.5:1, se soportaron distintos catalizadores sobre el soporte magnético.

En concreto, se estudió el soportado del catalizador EST-1023t y su comparación con el catalizador GO-EST-4. Los catalizadores resultantes se denominaron $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1.5-200}$ y $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GOEST4-1.5-200}$, respectivamente.

Se evaluó la actividad de estos catalizadores en la degradación de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua desionizada a pH natural. De los resultados, mostrados en la Figura 7.13, se observa que los dos catalizadores presentan una actividad similar, aunque ésta es ligeramente mayor para el catalizador conteniendo GO.

Esto se encuentra en consonancia con los datos obtenidos para los catalizadores no magnéticos (*Sección 7.4.1*), donde se observaba una ligera mayor capacidad de degradación para los catalizadores conteniendo una pequeña proporción, en torno al 4%, de GO.

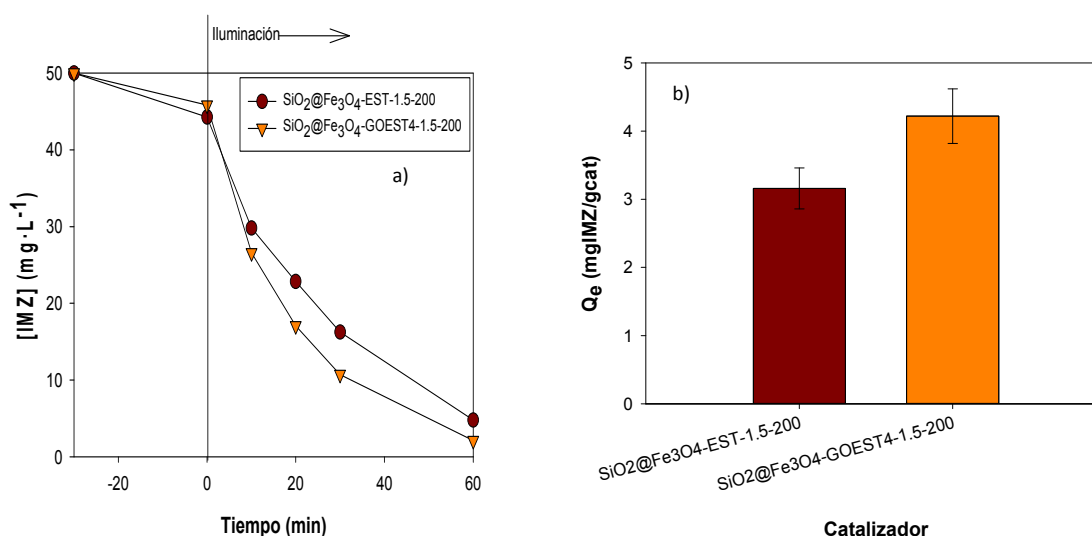


Figura 7.13. Degradación fotocatalítica de imazalil utilizando los catalizadores SiO₂@Fe₃O₄-EST-1.5-200 y SiO₂@Fe₃O₄-GOEST4-1.5-200 (a) y cantidad de imazalil adsorbida por gramo de catalizador tras establecerse el equilibrio de adsorción-desorción (30 minutos) (b).

La lixiviación de hierro al finalizar la reacción (90 minutos) fue similar para ambos catalizadores: 1.61 y 1.79 mg·L⁻¹ para los materiales SiO₂@Fe₃O₄-EST-1.5-200 y SiO₂@Fe₃O₄-GOEST4-1.5-200, respectivamente.

7.5 Actividad en agua residual sintética

A raíz de los resultados preliminares comentados, se evaluó la actividad de los catalizadores magnéticos SiO₂@Fe₃O₄-EST-1.5-200 y SiO₂@Fe₃O₄-GOEST4-1.5-200 para el tratamiento de 50 mg·L⁻¹ de imazalil en una matriz acuosa que simula el agua residual generada por cooperativas agrícolas que utilizan imazalil como fungicida post-cosecha.

El agua residual sintética empleada está compuesta por 50 mg·L⁻¹ de imazalil, 100 mg·L⁻¹ de cloruro (en forma de NaCl), 300 mg·L⁻¹ de sulfato (en forma de Al₂(SO₄)₃·18H₂O y 20 mg·L⁻¹ de calcio (en forma de Ca(OH)₂), de acuerdo a lo descrito en (Santiago *et al.*, 2014) y en el *Capítulo 5*. El pH natural de esta disolución es de 4.2.

La actividad de los catalizadores fue evaluada en este caso según el procedimiento experimental detallado en la *Sección 3.4.2.2 (Capítulo 3)*.

Se realizaron experimentos a distintos valores de pH para evaluar el efecto del mismo sobre la degradación y mineralización de imazalil, ya que se ha demostrado que la presencia de iones inorgánicos interfiere negativamente en el proceso fotocatalítico cuando el pH de trabajo es

inferior al pH_{pZC} del catalizador de TiO_2 (Rincón & Pulgarin, 2006), como se comentó en el *Capítulo 5*. El pH fue monitorizado a lo largo de las reacciones, y con objeto de mantenerlo constante (pH de trabajo ± 0.5), se empleó cuando fue necesario una solución diluida de H_2SO_4 o $NaOH$.

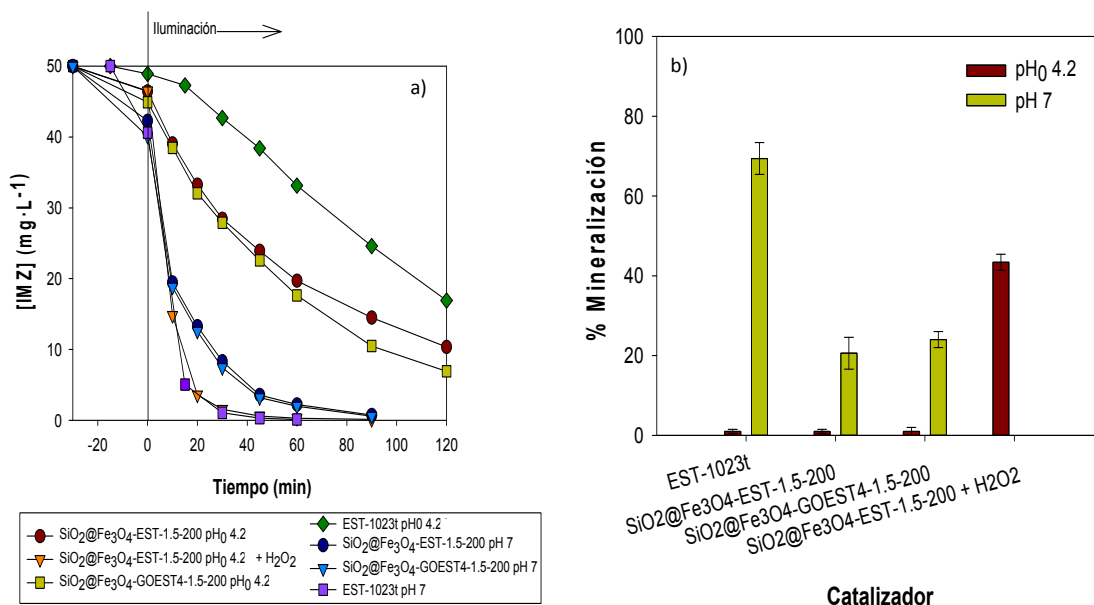


Figura 7.14. Degradación fotocatalítica de imazalil en agua sintética utilizando distintos catalizadores a distintos pH (a) y porcentaje de mineralización tras 120 minutos de irradiación (b).

De los resultados, mostrados en la Figura 7.14, se puede ver que la degradación de imazalil se encuentra desfavorecida a pH natural (≈ 4.2) si se compara con el estudio realizado a pH 7. Esto es debido a la adsorción de aniones y aluminio disuelto sobre la superficie del catalizador, y su consecuente desactivación (Santiago et al., 2014). Cabe destacar, sin embargo, que la degradación es mayor a este valor de pH cuando se emplean los catalizadores magnéticos en comparación con los resultados obtenidos para el catalizador EST-1023t. Esto pudiera ser debido a la mayor capacidad de estos materiales para la adsorción de imazalil, como se vió en las secciones anteriores.

La mineralización a pH 4.2 por su parte es totalmente inhibida por la presencia de iones inorgánicos en el agua matriz, tal como se observa en la Figura 7.14.b.

Para los estudios realizados a pH natural, la lixiviación de hierro fue de en torno a $3.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en todos los casos al emplear catalizadores magnéticos, como se muestra en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Cantidad de imazalil adsorbido por gramo de catalizador tras establecerse el equilibrio de adsorción-desorción (30 minutos) y hierro lixiviado tras 150 minutos para distintos catalizadores a distintos pH en la degradación de 50 mg·L⁻¹ de imazalil en agua sintética.

Catalizador	Q _e (mg _{IMZ} ·g _{cat} ⁻¹)		Fe _T lixiviado (mg·L ⁻¹)	
	pH ₀ 4.24	pH 7	pH ₀ 4.24	pH 7
EST-1023t	0.90	13.03	< 0.31	< 0.31
SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ -EST-1.5-200	4.24	17.44	3.53	< 0.31
SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ -GOEST4-1.5-200	5.97	19.01	3.49	< 0.31
SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ -EST-1.5-200 + H ₂ O ₂	4.62	-	3.51	-

Por ello, se realizó un experimento a pH natural, para la eliminación de 50 mg·L⁻¹ de imazalil en agua sintética, empleando el catalizador SiO₂@Fe₃O₄-EST-1.5-200 (2 g·L⁻¹) y añadiendo al sistema 306.90 mg·L⁻¹ de H₂O₂, cantidad ligeramente superior a la estequiométrica para la oxidación completa de 50 mg·L⁻¹ de imazalil, teniendo en cuenta su DQO.

Se aprecia en la Figura 7.14 que la eliminación de imazalil al añadir peróxido de hidrógeno al sistema es completa tras 60 minutos de iluminación. Asimismo, la mineralización alcanza un valor de 43% tras dos horas de irradiación. Estos resultados indican, de manera general, que al añadir H₂O₂ se produce en el sistema, además de la reacción fotocatalítica con TiO₂, un proceso paralelo de foto-Fenton que incrementa la capacidad de degradación y mineralización. El consumo de H₂O₂ durante la reacción fue completo, para las condiciones estudiadas.

En cuanto a los resultados obtenidos a pH 7, cabe destacar que se ha comprobado que la degradación y mineralización de imazalil mediante fotocatálisis con TiO₂ bajo estas condiciones de pH no se ven alteradas por la presencia de materia inorgánica en la matriz acuosa. De ahí que la eliminación de imazalil sea completa tras 60 minutos de irradiación bajo estas condiciones, y la mineralización sea de alrededor de un 70%, como puede apreciarse en la Figura 7.14 para el catalizador EST-1023t.

Al emplear los catalizadores magnéticos para la eliminación de imazalil a pH 7, se observa una inhibición tanto en la capacidad de degradación como en la mineralización. Este hecho viene acompañado de una lixiviación nula de hierro, como se muestra en la Tabla 7.5.

Se realizaron estudios adicionales de mineralización empleando el catalizador SiO₂@Fe₃O₄-EST-1.5-200 para la eliminación de imazalil en distintas matrices acuosas (agua desionizada y sintética) y a distintos valores de pH, y se encontró que los mayores valores de mineralización, si no se añade H₂O₂ al sistema, fueron de en torno al 20%. Esto indica una inhibición de la

mineralización al emplear los catalizadores magnéticos si se comparan los resultados con los obtenidos con el catalizador EST-1023t (60-70% de mineralización).

El efecto inhibitorio pudiera ser debido a diversos factores, entre los que se incluyen el hecho de que los materiales son oscuros y pudieran provocar efectos de *scattering* de la luz. Además, como se muestra en la Tabla 7.5, la liberación de hierro al medio tiene lugar a aquellos valores de pH donde la disolución de hierro es favorable.

Esto pudiera indicar que la protección del material magnético Fe_3O_4 por parte de las capas de SiO_2 y TiO_2 no es total, como se puede además comprobar de la imagen de SEM mostrada en la Figura 7.15.

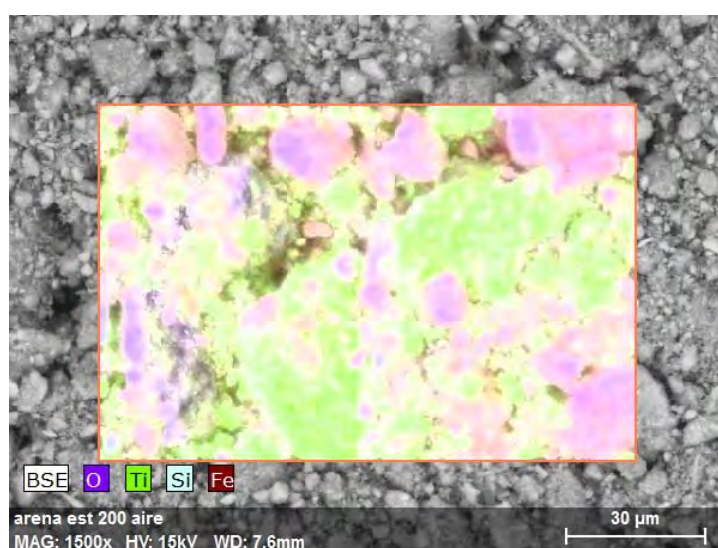


Figura 7.15. Micrografía SEM-EDS del material $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EST-1.5-200.

En la bibliografía se ha descrito que la presencia de Fe(III) puede inhibir la actividad fotocatalítica del TiO_2 debido a diversos motivos, entre los que se encuentran: la competición por electrones entre los iones metálicos y el oxígeno adsorbido, que provocaría una reducción en la producción de especies oxidantes; la absorción de luz por parte de los iones o la precipitación de hidróxidos de hierro sobre la superficie del catalizador (Butler & Davis, 1993; Sclafani, Palmisano & Davì, 1991).

En este sentido, se ha descrito un efecto positivo por la presencia de Fe(III) solamente a pH inferior a 3.5 y para adiciones del catión metálico inferiores a $0.39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Lopez-Muñoz, Aguado & Rupérez, 2007).

7.6 Procesos de foto-Fenton heterogéneo con materiales magnéticos

Como se comentó anteriormente, existen diversas normativas por las que se regula la concentración de especies de hierro en las aguas. El empleo de procesos de Fenton o foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales tiene como inconveniente la generación de lodos de hierro que deben ser tratados como residuo peligroso.

Con el objeto de evitar esto, varios autores han estudiado la inmovilización de materiales ricos en hierro sobre distintos soportes inertes mediante los denominados procesos de *Fenton heterogéneo* (Gao et al., 2013; Hsueh et al., 2006; Li et al., 2013; Chou & Huang, 1999).

Así, se han estudiado, entre otros, materiales magnéticos basados en Fe_3O_4 ó $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para este fin, logrando en general buenos resultados (Hu et al., 2012; Li, Wang & Irini, 2014; Luo et al., 2014; Matta, Hanna & Chiron, 2007; Pastrana-Martínez et al., 2014; Sun et al., 2014).

Por otra parte, otros han estudiado el empleo de óxidos y oxihidróxidos de hierro como fotocatalizador debido, especialmente, a su reducido band gap ($\approx 2.1\text{-}2.3\text{ eV}$) (Bandara, Klehm & Kiwi, 2007; Bandara et al., 2001; Cunningham, Goldberg & Weiner, 1988; Mahmoud, Ismail & Sanad, 2012; Wei et al., 2014).

Entre ellos, la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ha despertado mayor interés, ya que se ha demostrado que es el más activo de estos materiales (Du, Xu & Wang, 2008). Sin embargo, existen estudios que indican una peor actividad de estos catalizadores frente al TiO_2 debido principalmente a un bajo rendimiento cuántico y a una mucho menor longitud de difusión de los electrones y huecos fotogenerados, lo que supone un impedimento para la producción de especies radicalarias en la superficie del sólido y favorece la recombinación (Bandara, Mielczarski & Kiwi, 1999; Kay, Cesar & Gra, 2006).

Como parte de este estudio, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la *Sección 7.5*, se ha ensayado la eliminación de $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua sintética a pH natural (pH inicial ≈ 4.2) mediante el empleo de $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de los sólidos Fe_3O_4 , $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1.5-200}$ en presencia de H_2O_2 . Los resultados se incluyen en la Figura 7.16.

La adsorción de imazalil sobre los sólidos Fe_3O_4 y $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ fue de 2.02 y $2.76\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. En cuanto a la eliminación del compuesto, se observa que la degradación del fungicida se logra únicamente al emplear el catalizador $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1.5-200}$.

Este hecho está acompañado por la nula lixiviación de hierro ($< 0.31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de los materiales Fe_3O_4 y $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ bajo las condiciones estudiadas, frente a los $3.51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de hierro liberados por el material que contiene TiO_2 ($\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1.5-200}$).

Consecuentemente, el consumo de H_2O_2 a lo largo del proceso fue inferior a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el caso de los catalizadores magnéticos sin TiO_2 y total para el catalizador magnético conteniendo TiO_2 .

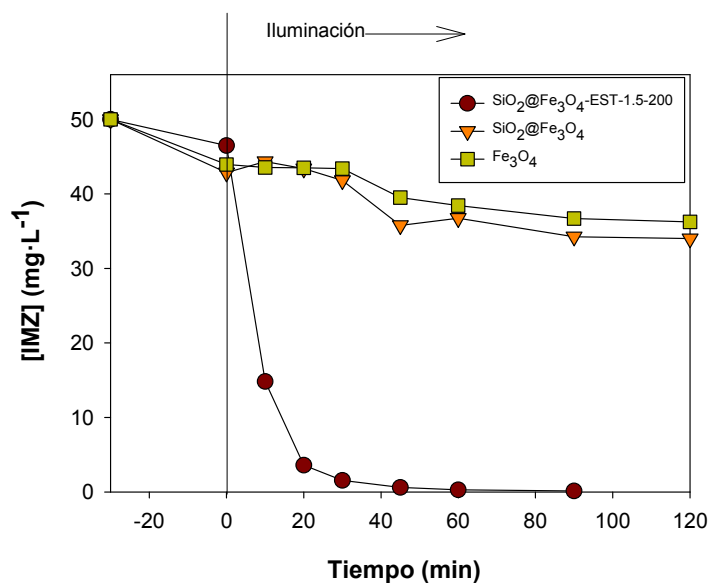


Figura 7.16. Degradación de imazalil en agua sintética a pH_0 natural (≈ 4.2) utilizando distintos catalizadores ($2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y con la adición de $306.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Con objeto de lograr una mejor comprensión de los resultados obtenidos, la lixiviación de hierro se estudió en mayor profundidad para los materiales: Fe_3O_4 , $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1.5-200}$.

Se realizaron ensayos de 60 minutos durante los cuales se mantuvo en constante agitación un determinado volumen de agua desionizada a pH 2.5, 3 y 4 con una carga de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de material.

Los ensayos fueron realizados en oscuridad y en presencia de iluminación (lámpara descrita en la Sección 3.4.2.2) para el catalizador $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1.5-200}$.

De los resultados, mostrados en la Tabla 7.6, se observa que la lixiviación de hierro a partir de los materiales Fe_3O_4 y $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ es claramente dependiente del pH, obteniéndose la liberación solamente a pH inferior a 3, y mayor cuánto más ácido.

Tabla 7.6. Lixiviación de hierro a partir de distintos materiales magnéticos a varios pH y en oscuridad o iluminación UV.

Catalizador/Sistema	Fe _T lixiviado (mg·L ⁻¹)		
	pH ₀ 2.5	pH ₀ 3	pH ₀ 4.24
Fe ₃ O ₄ /Oscuridad	3.45	1.08	< 0.31
SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ /Oscuridad	3.43	0.48	< 0.31
Fe ₃ O ₄ -EST-1.5-200/Oscuridad	0.77	0.42	< 0.31
Fe ₃ O ₄ -EST-1.5-200/Iluminación	10.38	7.61	3.03
SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ -EST-1.5-200/Iluminación	-	-	1.23

Por otra parte, la adición de SiO₂ como cobertura del material magnético Fe₃O₄ previene la lixiviación de hierro a pH 3, pero no a pH 2.5, lo cual indica que la capa de sílice ejerce parcialmente su papel de protección. La adición de la capa de TiO₂ (Fe₃O₄-EST-1.5-200) previene la lixiviación de hierro incluso a pH 2.5, con lo que se puede asegurar que en este caso el material magnético se encuentra mejor cubierto.

Como se describió anteriormente, la magnetita (Fe₃O₄) es un material fácilmente oxidable a maghemita (γ-Fe₂O₃) en presencia de oxígeno, pero también puede transformarse en medio ácido, de acuerdo con la *ecuación 7.7* (Laurent et al., 2008).



En cuanto al estudio realizado con el catalizador Fe₃O₄-EST-1.5-200 bajo iluminación, se aprecia que la lixiviación en ese caso ocurre a cualquier pH de trabajo, y es mucho mayor que en los otros supuestos.

En este sentido, se sabe que los electrones fotogenerados en el TiO₂ pueden migrar hacia la magnetita, provocando la liberación o fotodisolución de Fe(II) (Álvarez et al., 2010; Beydoun et al., 2002; Zhan, Zhang & Zhu, 2014).

La introducción de la capa protectora de SiO₂ inhibe este proceso, según los resultados obtenidos para el material SiO₂@Fe₃O₄-EST-1.5-200, aunque aún en este caso se aprecia que la lixiviación de Fe (II) se produce, y por tanto, se podría deducir que existen fisuras en el material o que la cobertura de Fe₃O₄ por la capa de SiO₂ no es completa.

De los resultados obtenidos puede afirmarse que para lograr una eficiente degradación y mineralización de contaminantes resulta necesario emplear, entre los catalizadores estudiados

en este trabajo, un catalizador a base de $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, tal que el proceso fotocatalítico que tenga lugar sea un foto-Fenton heterogéneo.

7.7 Reutilización de los catalizadores

El objetivo de emplear catalizadores magnéticos es facilitar la recuperación del mismo para que sea reutilizado varias veces, evitando complejos procesos de soportado de los catalizadores o el filtrado del agua tratada (para los sistemas en suspensión).

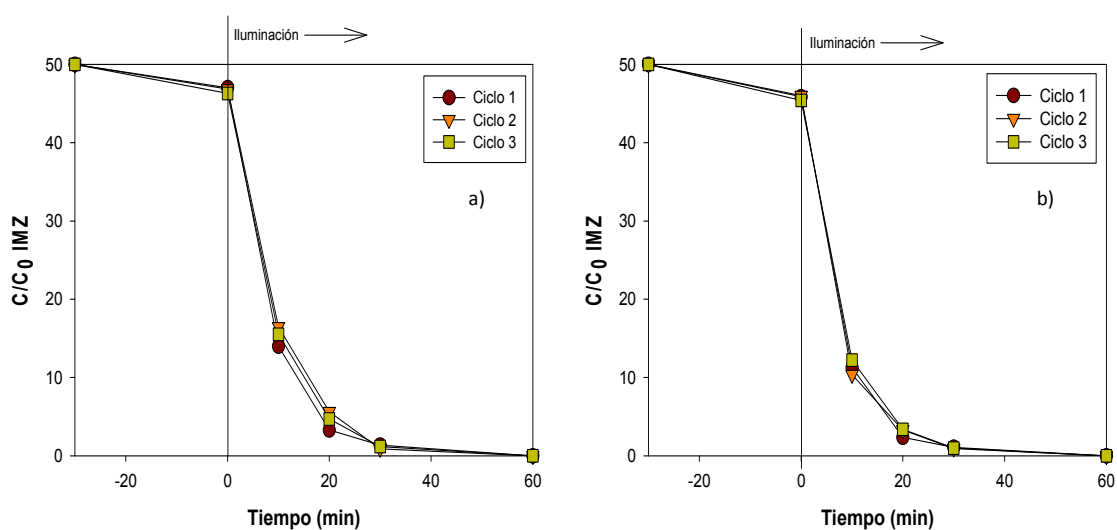


Figura 7.17. Degradación fotocatalítica de imazalil en agua sintética (SW) a pH natural utilizando $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ del catalizador $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EST-1.5-200}$ (a) o $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GOEST4-1.5-200}$ (b). Se muestra la reutilización del catalizador durante tres ciclos.

Por este motivo, se ha evaluado la capacidad de reutilización de los catalizadores magnéticos sintetizados en este trabajo para la eliminación de imazalil en agua sintética imitando a un vertido real.

Los ensayos fueron realizados añadiendo H_2O_2 al sistema, de acuerdo con las mejores condiciones logradas en el estudio detallado en la *Sección 7.5*.

De los resultados mostrados en la Figura 7.17 se concluye que los catalizadores magnéticos pueden ser reutilizados sin una notable pérdida de eficiencia. Cabe destacar que tanto la adsorción de imazalil sobre el catalizador en la etapa de oscuridad, así como la mineralización y la lixiviación de hierro fue similar en los tres ciclos.

7.8 Conclusiones

Las conclusiones generales deducidas a partir de los resultados obtenidos en este capítulo se enumeran a continuación:

- La adición de hasta un 4% p/p de GO al catalizador EST-1023t produce un efecto positivo sobre la actividad del mismo. Porcentajes mayores de GO supusieron un efecto perjudicial.
- Entre los distintos soportes magnéticos estudiados: ferromagnetita (Fe_3O_4), GO magnético (GO-M) y $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, el soporte más inerte fue $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$. Con este soporte, la proporción óptima de TiO_2 : $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ fue de 1.5:1.
- Se observa lixiviación de hierro, que depende del tiempo que el catalizador magnético se encuentre en agitación en el medio acuoso, así como del pH y de la presencia de irradiación UV.
- El catalizador magnético TiO_2 : $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ puede emplearse en lo que sería un proceso de foto-Fenton heterogéneo, obteniéndose buenos resultados para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con el fungicida imazalil.
- La reutilización de los catalizadores es posible, ya que se mantiene una elevada eliminación de imazalil tras varios ciclos.

7.9 Referencias

- Al-Abadleh, H. A. & Grassian, V. H. (2002). FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces. *Langmuir*, 19(2), 341–347.
- Álvarez, P. M., Jaramillo, J., López-Piñero, F., Plucinski, P. K. (2010). Preparation and characterization of magnetic TiO_2 nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), 338–345.
- Bandara, J., Klehm, U. & Kiwi, J. (2007). Raschig rings- Fe_2O_3 composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76(1-2), 73–81.
- Bandara, J., Mielczarski, J. A. & Kiwi, J. (1999). Photosensitized Degradation of azo dyes on Fe, Ti, and Al oxides. Mechanism of Charge Transfer during the Degradation. *Langmuir*, 15(22), 7680–7687.

- Bandara, J., Mielczarski, J. A., Lopez, A., Kiwi, J. (2001). Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light. Comparison with titanium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34, 321–333.
- Beydoun, D., Amal, R., Low, G. K. C., McEvoy, S. (2000). Novel photocatalyst: titania-coated magnetite. Activity and photodissolution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (18), 4387–4396.
- Beydoun, D., Amal, R., Low, G., McEvoy, S. (2002). Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180 (1-2), 193–200.
- Borgarello, E., Kiwi, J., Graetzel, M., Pelizzetti, E., Visca, M. (1982). Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles. *Journal of the American Chemical Society*, 104 (11), 2996–3002.
- Butler, E. C. & Davis, A. P. (1993). Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 70 (3), 273–283.
- Byrne, J. A., Eggins, B. R., Brown, N. M. D., McKinney, B., Rouse, M. (1998). Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (1-2), 25–36.
- Chen, C., Cai, W., Long, M., Zhou, B., Wu, Y., Wu, D., Feng, Y. (2010). Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with *p/n* heterojunction. *ACS Nano*, 4(11), 6425–6432.
- Chen, F., Xie, Y., Zhao, J., Lu, G. (2001). Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation. *Chemosphere*, 44(5), 1159–1168.
- Cornell, R. M. & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides* (2a. ed., p. 3–527). Weinheim, Alemania: Wiley VCH GmbH & Co.

- Cristóbal, A. A., Ramos, C. P., Bercoff, P. G., Botta, P. M., López, J. M. P. (2012). Effects of the Ti/Fe ratio on the phase composition and magnetic properties of mechanochemically activated Ti-Fe₂O₃ mixtures. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2-3), 971–976.
- Cunningham, K. M., Goldberg, M. C. & Weiner, E. R. (1988). Mechanisms for aqueous photolysis of adsorbed benzoate, oxalate, and succinate on iron oxyhydroxide (goethite) surfaces. *Environmental Science & Technology*, 22(9), 1090–1097.
- Deng, Y., Qi, D., Deng, C., Zhang, X., Zhao, D. (2007). Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell for removal of microcystins. *Journal of the American Chemical Society*, 130(1), 28–29.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228–40.
- Du, A., Ng, Y. H., Bell, N. J., Zhu, Z., Amal, R., Smith, S. C. (2011). Hybrid graphene/titania nanocomposite: interface charge transfer, hole doping, and sensitization for visible light response. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(8), 894–899.
- Du, W., Xu, Y. & Wang, Y. (2008). Photoinduced degradation of Orange II on different iron (hydr) oxides in aqueous suspension: rate enhancement on addition of hydrogen peroxide, silver nitrate, and sodium fluoride. *Langmuir*, 24, 175–181.
- Fan, W., Lai, Q., Zhang, Q., Wang, Y. (2011). Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (21), 10694–10701.
- Fernández Muñoz, M., Zapata-Torres, J. L. (2013). Efecto del gas utilizado en el tratamiento térmico y la impurificación con Eu en las propiedades estructurales de nanofibras de TiO₂ depositadas por electrohilado. *Superficies y Vacío*, 26 (3), 111–116.
- Ferroudj, N., Nzimoto, J., Davidson, A., Talbot, D., Briot, E., Dupuis, V., Abramson, S. (2013). Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136-137, 9–18.

- Gao, Q., Wu, X. & Fan, Y. (2012). The effect of iron ions on the anatase–rutile phase transformation of titania (TiO₂) in mica–titania pigments. *Dyes and Pigments*, 95(1), 96–101.
- Gao, Y., Gan, H., Zhang, G., Guo, Y. (2013). Visible light assisted Fenton-like degradation of rhodamine B and 4-nitrophenol solutions with a stable poly-hydroxyl-iron/sepiolite catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 217, 221–230.
- Gołębiewska, A., Lisowski, W., Jarek, M., Nowaczyk, G., Zielińska-Jurek, A., Zaleska, A. (2014). Visible light photoactivity of TiO₂ loaded with monometallic (Au or Pt) and bimetallic (Au/Pt) nanoparticles. *Applied Surface Science*, 317, 1131–1142.
- Guo, J., Zhu, S., Chen, Z., Li, Y., Yu, Z., Liu, Q., Zhang, D. (2011). Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(5), 1082–1090.
- Gutiérrez-Alejandre, A., Trombetta, M., Busca, G., & Ramírez, J. (1997). Characterization of alumina-titania mixed oxide supports I. TiO₂-based supports. *Microporous Materials*, 12(1-3), 79–91.
- Hanaor, D. A. H. & Sorrell, C. C. (2010). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855–874.
- Haneda, K. & Morrish, A. (1977). Magnetite to maghemite transformation in ultrafine particles. *Journal de Physique Colloques*, 38, 321–323.
- He, H., Klinowski, J., Forster, M., Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 287, 53-56.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1), 69–96.
- Hsueh, C. L., Huang, Y. H., Wang, C. C., Chen, C. Y. (2006). Photoassisted fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245(1-2), 78–86.

- Hu, X., Deng, Y., Gao, Z., Liu, B., Sun, C. (2012). Transformation and reduction of androgenic activity of 17 α -methyltestosterone in Fe_3O_4 /MWCNTs- H_2O_2 system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 167–174.
- Hummers, W. S. & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80 (6), 1339.
- Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., De, I. (2006). Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemical Materials*, 18, 2740–2749.
- Kay, A., Cesar, I. & Gra, M. (2006). New benchmark for water photooxidation by nanostructured α - Fe_2O_3 films. *Journal of the American Chemical Society*, 128 (49), 15714–15721.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064–110.
- Lepp, H. (1957). Stages in the oxidation of magnetite. *The American Mineralogist*, 42, 679–681.
- Li, D., Zheng, H., Wang, Q., Wang, X., Jiang, W., Zhang, Z., Yang, Y. (2014). A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO_2 -coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 123, 130–138.
- Li, W., Wang, Y. & Irini, A. (2014). Effect of pH and H_2O_2 dosage on catechol oxidation in nano- Fe_3O_4 catalyzing UV-Fenton and identification of reactive oxygen species. *Chemical Engineering Journal*, 244, 1–8.
- Li, Z., Sheng, J., Wang, Y., Xu, Y. (2013). Enhanced photocatalytic activity and stability of alumina supported hematite for azo-dye degradation in aerated aqueous suspension. *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, 18–25.
- Lightcap, I. V, Kosel, T. H. & Kamat, P. V. (2010). Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide. *Nano Letters*, 10(2), 577–583.

- Liu, H., Ji, S., Yang, H., Zhang, H., Tang, M. (2014). Ultrasonic-assisted ultra-rapid synthesis of monodisperse meso-SiO₂@Fe₃O₄ microspheres with enhanced mesoporous structure. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(2), 505–12.
- Liu, J., Bai, H., Wang, Y., Liu, Z., Zhang, X., Sun, D. D. (2010). Self-assembling TiO₂ nanorods on large graphene oxide sheets at a two-phase interface and their anti-recombination in photocatalytic applications. *Advanced Functional Materials*, 20(23), 4175–4181.
- Lopez-Muñoz, M. J., Aguado, J. & Rupérez, B. (2007). The influence of dissolved transition metals on the photocatalytic degradation of phenol with TiO₂. *Research on Chemical Intermediates*, 33(3), 377–392.
- Lucas, M. S., Tavares, P. B., Peres, J. A., Faria, J. L., Rocha, M., Pereira, C., Freire, C. (2013). Photocatalytic degradation of reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles. *Catalysis Today*, 209, 116–121.
- Luo, M., Yuan, S., Tong, M., Liao, P., Xie, W., Xu, X. (2014). An integrated catalyst of Pd supported on magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: simultaneous production of H₂O₂ and Fe²⁺ for efficient electro-Fenton degradation of organic contaminants. *Water Research*, 48, 190–199.
- Mahmoud, M. H. H., Ismail, A. A. & Sanad, M. M. S. (2012). Developing a cost-effective synthesis of active iron oxide doped titania photocatalysts loaded with palladium, platinum or silver nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 187, 96–103.
- Mascolo, M., Pei, Y. & Ring, T. (2013). Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*, 6 (12), 5549–5567.
- Massart, R. (1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2), 1247–1248.
- Matta, R., Hanna, K. & Chiron, S. (2007). Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *The Science of the Total Environment*, 385(1-3), 242–51.

- Miaomiao, Y., Zhang, Q., Hu, Y., Ge, J., Lu, Z., He, L., Chen, Y. Y. (2010). Magnetically recoverable core-shell nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Chemistry: A European Journal*, 16, 6243–6250.
- Min, Y., Zhang, K., Chen, L., Chen, Y., Zhang, Y. (2012). Sonochemical assisted synthesis of a novel TiO₂/graphene composite for solar energy conversion. *Synthetic Metals*, 162(9-10), 827–833.
- Miranda-García, N., Suárez, S., Sánchez, B., Coronado, J. M., Malato, S., Maldonado, M. I. (2011). Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(3-4), 294–301.
- Mishra, A. K. & Ramaprabhu, S. (2011). Functionalized graphene-based nanocomposites for supercapacitor application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(29), 14006–14013.
- Morales-Torres, S., Pastrana-Martínez, L. M., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., Silva, A. M. T. (2012). Design of graphene-based TiO₂ photocatalysts - a review. *Environmental Science and Pollution Research International*, 19(9), 3676–3687.
- Morales-Torres, S., Pastrana-Martínez, L. M., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., Silva, A. M. T. (2013). Graphene oxide-P25 photocatalysts for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Applied Surface Science*, 275, 361–368.
- Nethravathi, C. & Rajamathi, M. (2008). Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, 46(14), 1994–1998.
- Nguyen-Phan, T. D., Pham, V. H., Shin, E. W., Pham, H. D., Kim, S., Chung, J. S., Hur, S. H. (2011). The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 226–232.
- Palanisamy, B., Babu, C. M., Sundaravel, B., Anandan, S., Murugesan, V. (2013). Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: application for degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 252-253, 233–42.

- Panda, N., Sahoo, H. & Mohapatra, S. (2011). Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 359–65.
- Pastrana-Martínez, L. M., Morales-Torres, S., Likodimos, V., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., Falaras, P., Silva, A. M. T. (2012). Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide– TiO_2 composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 241–256.
- Pastrana-Martínez, L. M., Pereira, N., Lima, R., Faria, J. L., Gomes, H. T., Silva, A. M. T. (2014). Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 261, 45–52.
- Pozzo, R. L., Baltanás, M. A. & Cassano, A. E. (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catalysis Today*, 39 (3), 219–231.
- Quan, F., Hu, Y., Zhang, X., Wei, C. (2014). Simple preparation of Mn-N-codoped TiO_2 photocatalyst and the enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 320, 120–127.
- Rachel, A., Lavedrine, B., Subrahmanyam, M., Boule, P. (2002). Use of porous lavas as supports of photocatalysts. *Catalysis Communications*, 3 (4), 165–171.
- Rachel, A., Subrahmanyam, M. & Boule, P. (2002). Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO_2 in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(4), 301–308.
- Recillas, S., García, A., González, E., Casals, E., Puentes, V., Sánchez, A., Font, X. (2011). Use of CeO_2 , TiO_2 and Fe_3O_4 nanoparticles for the removal of lead from water. *Desalination*, 277 (1-3), 213–220.
- Rincón, A. G., & Pulgarin, C. (2006). Comparative evaluation of Fe^{3+} and TiO_2 photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(3-4), 222–231.
- Rusevova, K., Kopinke, F. D. & Georgi, A. (2012). Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-Influence of Fe (II)/Fe (III) ratio on catalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 433–40.

- Santiago, D. E., Araña, J., González-Díaz, O., Alemán-Dominguez, M. E., Acosta-Dacal, A. C., Fernandez-Rodríguez, C., Pérez-Peña, J., Doña-Rodríguez, J. M. (2014). Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 284–292.
- Santiago, D. E., Doña-Rodríguez, J. M., Araña, J., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O., Pérez-Peña, J., Silva, A. M. T. (2013). Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: comparison between commercial and lab-made photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139, 391–400.
- Santiago, D. E., Espino-Estévez, M. R., González, G. V., Araña, J., González-Díaz, O., Doña-Rodríguez, J. M. (2015). Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO₂ photoreactor. *Applied Catalysis A: General*, 498, 1–9.
- Sclafani, A., Palmisano, L. & Davì, E. (1991). Photocatalytic degradaton of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 56 (1), 113–123.
- Shanshan Chou, C. H. (1999). Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 38 (12), 2719–2731.
- Silva, C. G. & Faria, J. L. (2010). Photocatalytic oxidation of benzene derivatives in aqueous suspensions: synergic effect induced by the introduction of carbon nanotubes in a TiO₂ matrix. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (1-2), 81–89.
- Smolensky, E. D., Park, H., Zhou, Y., Rolla, G.A., Marjańska, M. B., Pierre, V. C. (2013). Scaling laws at the nano size: the effect of particle size and shape on the magnetism and relaxivity of iron oxide nanoparticle contrast agents. *Journal of Materials Chemistry B*, 1 (22), 2818–2828.
- Stählin, W. & Oswald, H. (1971). The infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate. *Journal of Solid State Chemistry*, 3 (2), 252-255.
- Stöber, W. Fink, A. & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 (1), 62-69.

- Su, B., Liu, X., Peng, X., Xiao, T., Su, Z. (2003). Preparation and characterization of the TiO₂/polymer complex nanomaterial. *Materials Science and Engineering: A*, 349 (1-2), 59–62.
- Su, J., Cao, M., Ren, L., Hu, C. (2011). Fe₃O₄ graphene nanocomposites with improved lithium storage and magnetism properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (30), 14469–14477.
- Sun, S. P. & Lemley, A. T. (2011). *P*-nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: process optimization, kinetics, and degradation pathways. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349 (1-2), 71–79.
- Sun, S. P., Zeng, X., Li, C., Lemley, A. T. (2014). Enhanced heterogeneous and homogeneous Fenton-like degradation of carbamazepine by nano-Fe₃O₄/H₂O₂ with nitrilotriacetic acid. *Chemical Engineering Journal*, 244, 44–49.
- Tadić, M., Čitaković, N., Panjan, M., Stojanović, Z., Marković, D., Spasojević, V. (2011). Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite submicron particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (28), 7639–7644.
- Tourinho, F., Franck, R. & Massart, R. (1990). Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, 25(7), 3249–3254.
- Wang, F. & Zhang, K. (2011). Reduced graphene oxide–TiO₂ nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of Rhodamine B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345(1-2), 101–107.
- Wei, Z., Wei, X., Wang, S., He, D. (2014). Preparation and visible-light photocatalytic activity of α-Fe₂O₃/γ-Fe₂O₃ magnetic heterophase photocatalyst. *Materials Letters*, 118, 107–110.
- Xia, M., Chen, C., Long, M., Chen, C., Cai, W., Zhou, B. (2011). Magnetically separable mesoporous silica nanocomposite and its application in Fenton catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 145(1-3), 217–223.
- Xu, L. & Wang, J. (2012). Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 117–126.

- Ye, F. X., Tsumura, T., Nakata, K., Ohmori, A. (2008). Dependence of photocatalytic activity on the compositions and photo-absorption of functional $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ coatings deposited by plasma spray. *Materials Science and Engineering B*, 148(1-3), 154–161.
- Zhan, J., Zhang, H. & Zhu, G. (2014). Magnetic photocatalysts of cenospheres coated with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core/shell nanoparticles decorated with Ag nanopartilces. *Ceramics International*, 40(6), 8547–8559.
- Zhang, X., Sun, Y., Cui, X., Jiang, Z. (2012). A green and facile synthesis of TiO_2 /graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (1), 811–815.
- Zhang, X., Wang, H., Yang, C., Du, D., Lin, Y. (2013). Preparation, characterization of Fe_3O_4 at TiO_2 magnetic nanoparticles and their application for immunoassay of biomarker of exposure to organophosphorus pesticides. *Biosensors & Bioelectronics*, 41, 669–74.
- Zhang, Y. & Pan, C. (2011). TiO_2 /graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light. *Journal of Materials Science*, 46(8), 2622–2626.

CAPÍTULO 8

**Diseño de un sistema para el tratamiento de
agua residual agro-industrial contaminada con
imazalil**



8 Diseño de un sistema para el tratamiento de agua residual agro-industrial contaminada con imazalil

8.1 Introducción

A raíz de lo descrito en los capítulos anteriores, puede concluirse que el tratamiento de aguas residuales contaminadas con imazalil, procedentes de la post-cosecha de frutas, es factible mediante distintos procesos de oxidación avanzada. En concreto, tanto la aplicación de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , como los procesos de Fenton y foto-Fenton, han mostrado buenos resultados en cuanto a la degradación, mineralización y detoxificación de muestras contaminadas con este fungicida.

Como ya se ha comentado, el número de publicaciones que abarcan el tratamiento del residuo que nos ocupa es escaso (Carra et al., 2014; Santiago et al., 2014), y no existen en la actualidad referencias del escalado y diseño de una planta industrial para el tratamiento de aguas contaminadas con imazalil. Cabe destacar la importancia de que estas aguas reciban el correcto tratamiento antes de ser vertidas, ya que muchos países han impuesto normativas para el control de los denominados MCLs (del inglés, *maximum contaminant level in wastewater*), que son los límites máximos permitidos de contaminantes en las aguas residuales. En el caso concreto de Gran Canaria, las normas de aplicación son, por un lado, el *Plan Hidrológico Insular de Gran Canaria*, y, por otro, el *Real Decreto 1620/2007* sobre reutilización de aguas depuradas.

Asimismo, existen muchas referencias que abordan el tratamiento de aguas contaminadas con diversos compuestos no biodegradables mediante técnicas avanzadas de oxidación a nivel de planta piloto (Chong et al., 2010), pero pocos han reportado el escalado y la evaluación económica de estos sistemas a escala industrial (Malato et al., 2002).

Por ello se hace imprescindible llevar a cabo el diseño y la evaluación económica correspondiente de cada uno de los sistemas de oxidación avanzada posibles para el correcto tratamiento del agua residual que nos ocupa. Esto permitirá discernir, entre los tres tratamientos posibles, cuál es el más ventajoso para su aplicación en la industria.

Según lo descrito en la *Sección 5.2 – Capítulo 5*, el volumen de desecho producido por las empaquetadoras de frutas de este estudio puede variar considerablemente, en concreto entre unos 10 y 540 m^3 /semana. Del mismo modo, la composición del agua residual también puede

variar significativamente en función de la cooperativa agrícola de estudio, e incluso dentro de cada cooperativa, en función de la temporada. Así, la concentración de imazalil a tratar puede variar entre 10 y 50 mg·L⁻¹, aproximadamente. Teniendo en cuenta los parámetros de caudal (mínimo) y concentración (máxima), se ha escogido un volumen a tratar de 10 m³ y una concentración de imazalil de 50 mg·L⁻¹ para efectuar el diseño de la planta de tratamiento.

El objetivo de este capítulo es determinar, desde un punto de vista económico, cuál de los métodos estudiados es el más eficiente para descontaminar de imazalil las aguas residuales del lavado de fruta tras su tratamiento post-cosecha, mediante técnicas de oxidación avanzada, antes de que éstas sean vertidas al alcantarillado, con el fin, tanto de cumplir la normativa vigente como de mejorar la calidad de estas aguas, pudiendo reutilizarlas para riego.

8.2 Pretratamiento del agua residual

8.2.1 Eliminación de sólidos en suspensión

Como se vió en los capítulos anteriores, el agua residual debe estar libre de sólidos en suspensión, turbidez y microorganismos para lograr una adecuada eficiencia de los tratamientos de oxidación avanzada estudiados.

Debido a ello, es necesario aplicar un pretratamiento que elimine los parámetros indeseables. Esto normalmente se realiza mediante métodos de filtración. Los métodos de filtración pueden ser a través de filtros de arena rápidos o lentos, filtros de membrana o filtros de cartucho. Los procesos convencionales de filtración están precedidos por coagulación, floculación y sedimentación.

Por ello, y sabiendo que el agua a tratar contiene sólidos en suspensión, se han realizado pruebas de decantación para este agua.

Para ello se ha seguido el procedimiento descrito en el *Capítulo 3 – Sección 3.4.3*. Se tomó una muestra del clarificado tras 24 horas y se determinó los sólidos en suspensión presentes en el mismo.

Los resultados, atendiendo al esquema mostrado en la Figura 8.1 se encuentran tabulados en la Tabla 8.1.

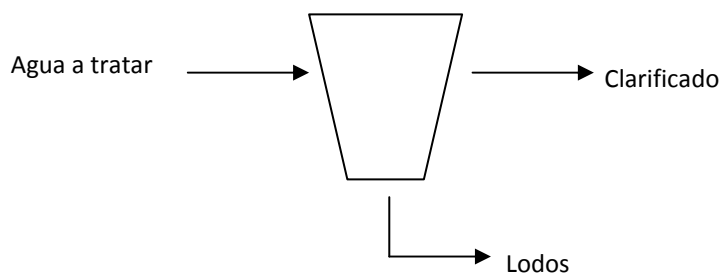


Figura 8.1. Decantador para el pretratamiento.

Tabla 8.1. Ensayos de decantación. Pretratamiento del agua a tratar.

Muestra	Sólidos en suspensión ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Volumen (%)
Agua a tratar (cooperativa 5) ^(*)	124	100
Clarificado	0	95.5
Lodos ^(**)	2755.6	4.5

^(*)Se ha escogido el agua de esta cooperativa por ser la que mayor concentración de SS tenía (ver Tabla 5.2 - "Muestra 2"- Capítulo 5).

^(**)La concentración de SS de los lodos fue calculada acorde al balance de materia del decantador.

De los datos mostrados en la Tabla 8.1 se deduce que el volumen de lodos generado en esta etapa es de unos 450 L. Esto está calculado para un tratamiento de 10 m^3 de agua residual.

En la Figura 8.2 se muestran los perfiles de turbidez del sobrenadante a distintos tiempos durante los ensayos de sedimentación.

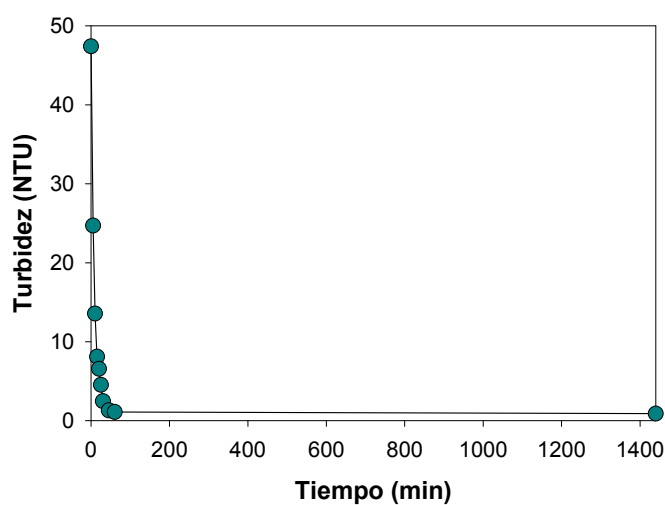


Figura 8.2. Turbidez del sobrenadante en los ensayos de sedimentación durante la primera etapa de pretratamiento.

El proceso requiere de sólo 30 minutos para que el clarificado quede libre de turbidez. A pesar de que el clarificado procedente del proceso de decantación se encuentra libre de sólidos en suspensión y turbidez, es necesario añadir una etapa más de filtración convencional para asegurar la ausencia de microorganismos de cara al proceso de reacción.

8.2.2 Eliminación de microorganismos

Los filtros lentos de arena son de bajo costo y se ha descrito que pueden remover algunos microorganismos hasta en un 99.9% (Teresa & Ascencio, 2001). La operación y control del proceso son muy sencillas, pero para lograr tasas elevadas de remoción de microorganismos resulta necesario aplicar velocidades de filtración lentas, del orden de $5\text{--}15\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, y ello implica que el proceso sea muy largo, y, en ocasiones, no se consiga la eliminación total de microorganismos (Chiemchaisri et al., 2011).

A pesar de ello, existen referencias en las que se ha demostrado que el empleo de filtros de arena como pretratamiento de procesos avanzados de oxidación logra un aumento en la eficiencia de los mismos, si se compara con el mismo tratamiento efectuado sobre el agua sin pretratamiento (Moncayo-Lasso, Pulgarin & Benítez, 2008).

Para evaluar la adecuación de este tipo de filtración, en este estudio se realizaron ensayos preliminares a escala de laboratorio con un filtro de 15 cm de diámetro y 50 cm de longitud, por el que se filtró el agua residual a tratar a una velocidad de $10\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ tras un proceso de decantación. El relleno del filtro de arena consistió en un 30% de grava de 10-25 mm, marca *Arisac*, y el 70% restante de arena de sílice de 0.7-1.12 mm, marca *Arisac*. Los resultados indicaron la eliminación completa de trazas de turbidez, pero la eliminación de microorganismos fue de 60-90%; es decir, no fue total.

8.3 Estudios a escala piloto. Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 .

Con el fin de hallar la energía acumulada necesaria por litro de agua a tratar para descontaminar un efluente con una concentración determinada de imazalil, se realizaron ensayos con luz solar (Sección 3.4.2.4 – Capítulo 3).

Las condiciones estudiadas a escala piloto fueron las óptimas encontradas en los experimentos realizados en el laboratorio, con lámparas UV, en los que se empleó agua residual de dos cooperativas agrícolas y agua sintética imitándolas, como se detalló en el Capítulo 5 – Sección 5.7.

En base a lo dicho, los estudios a escala piloto fueron realizados para el tratamiento de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil disuelto en agua residual procedente de las cooperativas agrícolas 1 y 5, cuya composición se describe en la *Sección 5.2.3 – Capítulo 5*, manteniendo el pH de trabajo en 7. El agua fue filtrada ($0.45\ \mu\text{m}$) antes de realizar los ensayos para asegurar la completa eliminación de bacterias, flóculos y turbidez.

Los catalizadores estudiados fueron Evonik P25 y EST-1023t, y los resultados de los experimentos solares se muestran en la Figura 8.3.

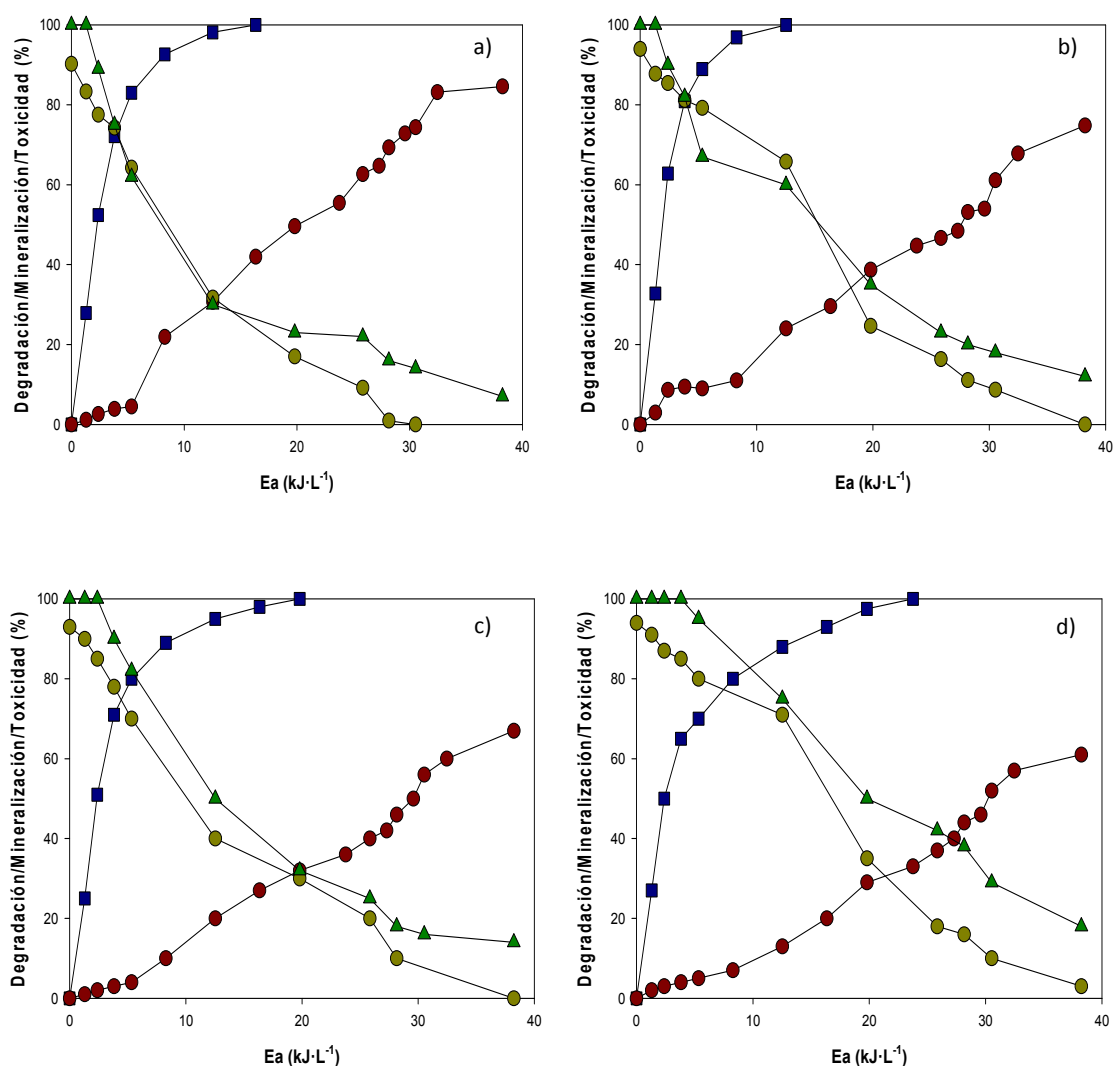


Figura 8.3. Conversión de IMZ (■), COT (●) y toxicidad hacia *V. fischeri* (●) y *L. minor* (▲) durante el tratamiento mediante fotocatalisis con TiO_2 a pH 7 de una disolución de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua residual procedente de las empresas 1 (a y b) y 5 (c y d) utilizando 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Evonik P25 (a y c) o EST-1023t (b y d).

De ellos se puede deducir que se requieren alrededor de $20 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ en todos los casos para la eliminación completa del imazalil, pero que se necesita aproximadamente el doble de energía para lograr la detoxificación de la muestra, de acuerdo con los ensayos de toxicidad, realizados para *Vibrio fischeri* y *Lemna minor*.

Además se aprecia en las Figuras 8.3.c y d, que muestran ensayos realizados con agua procedente de la cooperativa agrícola número 5, que en ese caso particular la energía necesaria para la eliminación de imazalil y detoxificación es superior que para los ensayos realizados con agua procedente de la empresa 1. Esto es indicativo de que existen inhibidores del proceso fotocatalítico en el agua residual 2 (empresa 5), como pueden ser los iones bicarbonato, tal como se comentó en el *Capítulo 5 – Sección 5.4.3*.

De los resultados obtenidos se puede deducir que la energía necesaria y, consecuentemente, el tiempo de tratamiento, dependerá de la composición del agua matriz en cada caso. Así, será necesario un mayor tiempo de reacción para lograr el correcto tratamiento del agua residual 2.

Cabe destacar que los datos se han representado frente a energía acumulada en lugar de frente al tiempo debido a que el tiempo necesario para tratar un efluente contaminado con imazalil mediante esta técnica dependerá de las condiciones climáticas de la zona. Generalmente y para nuestra localización particular, se puede suponer que la irradiación UV-solar media (300-400 nm) en un día soleado desde las 11 de la mañana hasta las 5 de la tarde es de unos $42 \text{ W}_{\text{UV}}\cdot\text{m}^{-2}$ en verano y $30 \text{ W}_{\text{UV}}\cdot\text{m}^{-2}$ en invierno, de acuerdo con los datos mostrados en la Figura 8.4.

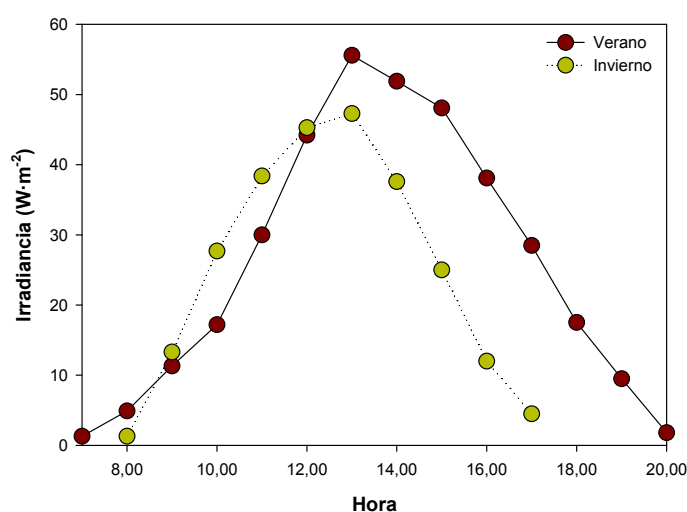


Figura 8.4. Irradiancia (UV-A) media a lo largo del día en verano e invierno en Las Palmas de Gran Canaria.

Considerando lo dicho y para el reactor mostrado en la Figura 3.30 (ver Capítulo 3), $1 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ sería equivalente a 7.94 minutos de irradiación en verano y a 11.20 minutos en invierno.

En cuanto a los resultados de biodegradabilidad de las aguas residuales antes y tras el tratamiento, éstos pueden consultarse en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2. DQO y DBO₅ tras los tratamientos de fotocátalisis con TiO₂ a escala piloto.

Muestra	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		DBO ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
	Empresa 1	Empresa 5	Empresa 1	Empresa 5
Agua residual	103.56	111.79	15	12
Agua tratada (Evonik P25)	42.83	64.73	15	14
Agua tratada (EST-1023t)	51.78	67.07	14	17

De los resultados se observa que el tratamiento fotocatalítico produce una reducción de la DQO de entre el 40 y el 65%, según el agua a tratar y el catalizador empleado. Estos resultados se encuentran en consonancia con los porcentajes de mineralización logrados en cada caso, pudiéndose relacionar mayores grados de mineralización con reducciones mayores de DQO.

Asimismo, atendiendo a la relación DQO/DBO₅, se puede afirmar que la biodegradabilidad del agua tratada aumenta con respecto a la biodegradabilidad del agua residual sin tratar.

8.3.1 Reutilización de los catalizadores

Se realizaron seis ciclos empleando el mismo catalizador para estudiar el comportamiento del sistema ante una reutilización continuada. Este estudio fue realizado para el tratamiento de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua sintética (SW) a pH 7 y a escala de laboratorio. Se realizó el estudio para los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t, mostrándose los resultados en la Figura 8.5.

Se puede observar que el rendimiento del sistema se mantuvo tras los seis ciclos, pudiendo afirmarse consecuentemente que los catalizadores, bajo las condiciones de operación estudiadas, pueden ser reutilizados varias veces.

Cabe destacar que la detoxificación fue total en todos los ciclos para la bacteria *Vibrio fischeri* tras haber transcurrido durante dos horas la reacción fotocatalítica. Sin embargo, los ensayos se continuaron hasta los 240 minutos de iluminación con objeto de comprobar el grado de mineralización tras un mayor tiempo de reacción. En este sentido, se alcanzaron porcentajes de mineralización de hasta el 85% para ambos catalizadores, lo que supone entre un 10 y un

15% más que lo obtenido para tratamientos de dos horas. Con esto se lograría la detoxificación completa para *Lemna minor*.

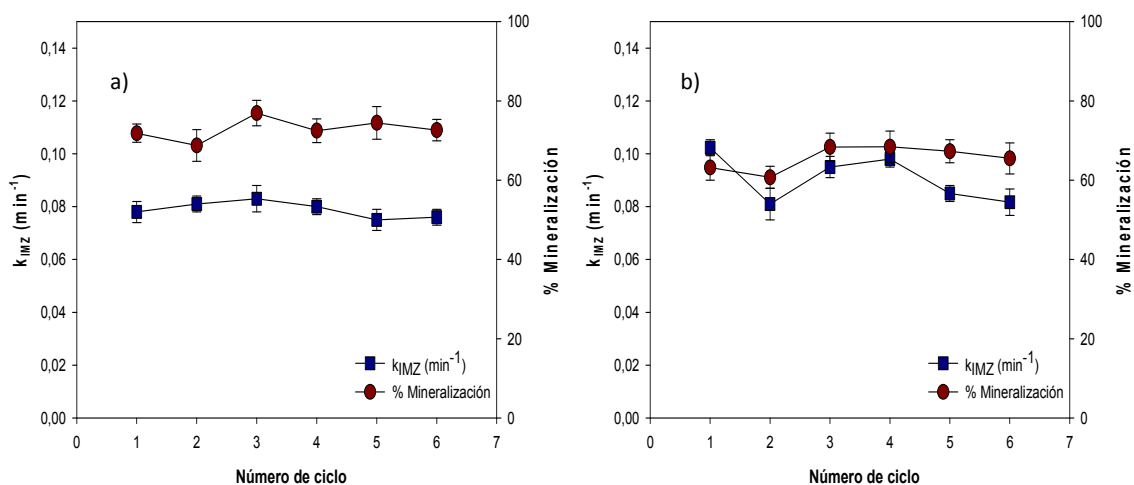


Figura 8.5. Constante aparente de degradación del contaminante (k_{IMZ}) y porcentaje de mineralización tras dos horas de iluminación para la eliminación de 50 mg·L⁻¹ de imazalil disuelto en agua sintética (SW) a pH 7, empleando los catalizadores Evonik P25 (a) y EST-1023t (b).

El uso de TiO₂ en suspensión implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador. La etapa de separación puede eliminarse utilizando el TiO₂ soportado sobre sustratos fijos (Candal et al., 2001). Debido a la menor cantidad de catalizador expuesta al medio en este supuesto en comparación con una suspensión, estos sistemas inmovilizados son considerados válidos para eliminación de contaminantes encontrados a baja concentración, del orden de µg·L⁻¹ o pocos mg·L⁻¹.

Se ha estudiado la eliminación de hasta 50 mg·L⁻¹ de imazalil en agua sintética (SW), obteniéndose buenos resultados cuando el catalizador se deposita sobre un tubo de vidrio borosilicato y es sometido a tratamiento térmico (Santiago et al., 2015). Sin embargo, la capacidad de reutilización del catalizador así dispuesto es limitada, y éste debe ser regenerado mediante lavados con agua desionizada tras cinco reutilizaciones. Debido a ello, se considera que el soportado del catalizador no ofrece ventajas significativas para el tratamiento del agua residual estudiada.

8.3.2 Sedimentabilidad de los catalizadores

Los ensayos de sedimentación fueron realizados acorde al procedimiento descrito en el Capítulo 3 – Sección 3.4.3.

En la Figura 8.6 se muestran los perfiles de turbidez del sobrenadante a distintos tiempos durante los ensayos de sedimentación. Los ensayos fueron realizados para los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t suspendidos en dos tipos de agua: agua desionizada (DW) y agua sintética (SW).

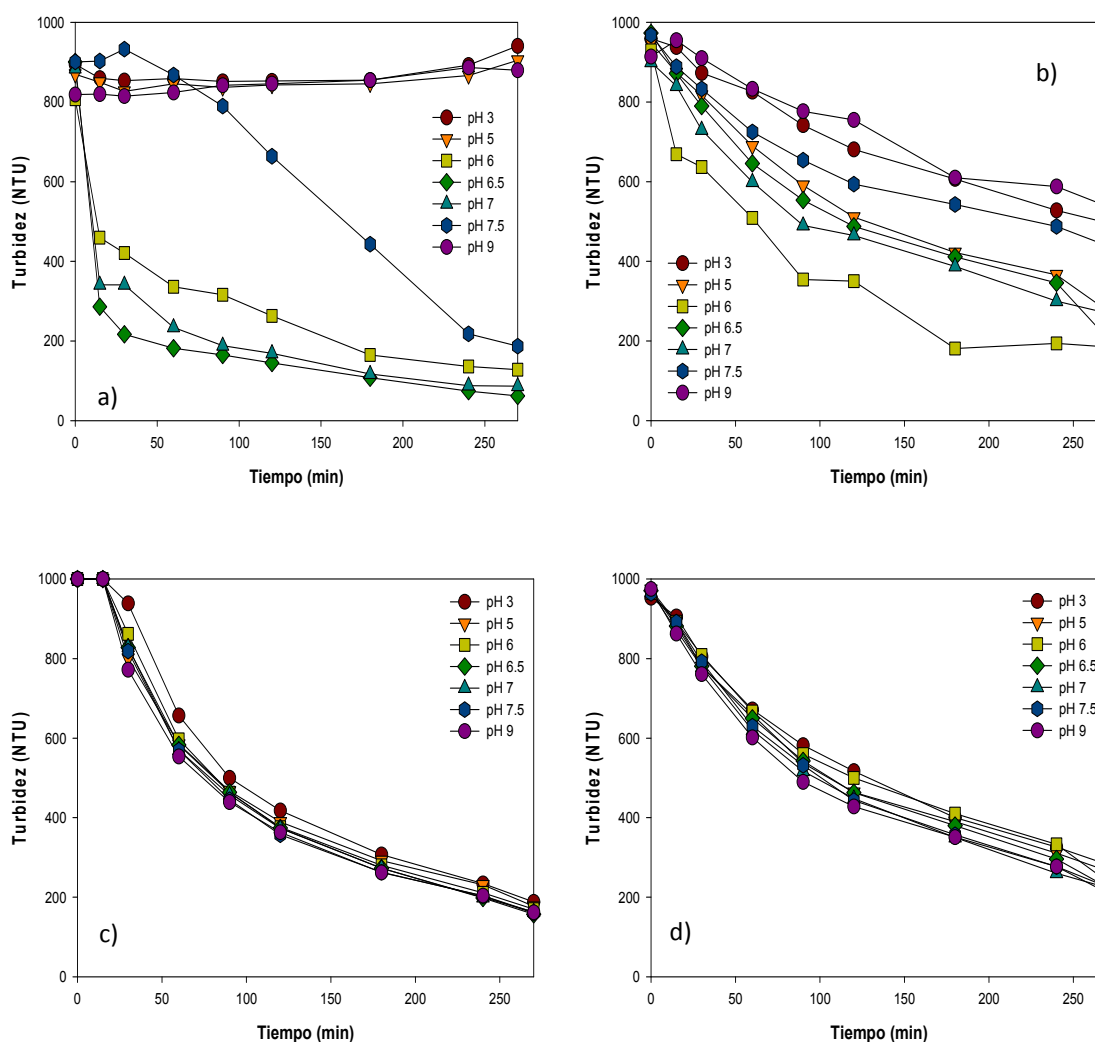


Figura 8.6. Turbidez del sobrenadante en los ensayos de sedimentación de los catalizadores Evonik P25 (en agua desionizada (a) y sintética (c)) y EST-1023t (en agua desionizada (b) y sintética (d)). Tiempo de sedimentación: 5 horas.

De los resultados se puede apreciar, por un lado, que la sedimentación se encuentra más favorecida, al emplear agua desionizada, para el catalizador EST-1023t en comparación con el catalizador Evonik P25. Esto se asocia al mayor tamaño de agregado que presenta el catalizador EST-1023t, como se vió en la Tabla 4.1 (*Capítulo 4*).

Por otra parte, se deduce de la Figura 8.6.a que para aquellos catalizadores con tamaños de agregado pequeños, como Evonik P25, la sedimentación se encuentra favorecida a valores de

pH cercanos al punto de carga nula del catalizador (ver Tabla 4.1). Por ello, la sedimentación de ese catalizador en agua desionizada es mucho más rápida cuando la suspensión se encuentra a un valor de pH cercano a 6.5.

A pesar de que la sedimentación es favorable a cualquiera de los pH estudiados para el catalizador EST-1023t, se observa también que este catalizador sedimenta más rápidamente a pH 6-6.5; es decir, en torno a su valor de pH_{PZC} (Figura 8.6.b).

Los resultados obtenidos para la sedimentación de ambos catalizadores, Evonik P25 y EST-1023t, en agua sintética indican que la presencia de iones en el medio favorece la sedimentación a cualquier pH de trabajo. Como se mostró en el *Capítulo 5 – Sección 5.4.5*, se puede correlacionar el aumento en la agregación de las partículas de catalizador con el aumento de la fuerza iónica de la matriz acuosa donde éste se encuentra suspendido. Por ello, se puede concluir que la sedimentación de los catalizadores es más favorable en agua sintética debido a que las partículas de los sólidos se encuentran más aglomeradas por el efecto de la fuerza iónica del medio. Esta afirmación ratifica lo descrito por otros autores (Fernández-Ibáñez et al., 2003; Liu, Chen & Su, 2011; Nieves, 1999; Romanello & Fidalgo de Cortalezzi, 2013).

Estos resultados se pueden apreciar más claramente en la Figura 8.7, donde se ha representado la turbidez del sobrenadante tras una sedimentación de 24 horas en distintas matrices acuosas (agua desionizada – DW – y agua sintética – SW-).

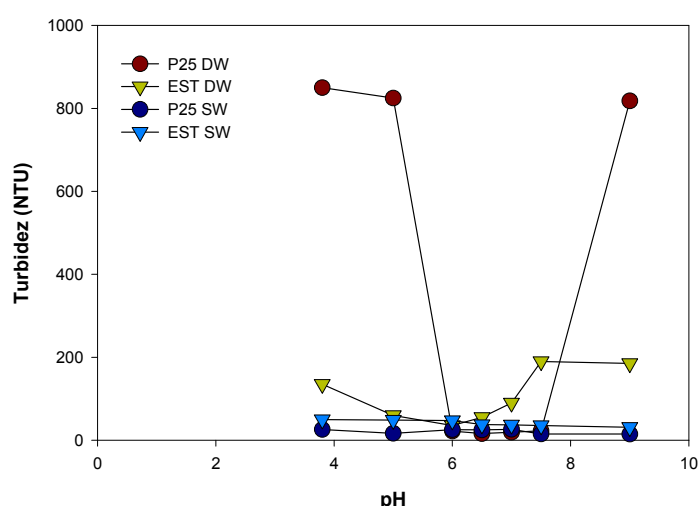


Figura 8.7. Sedimentabilidad de los catalizadores Evonik P25 y EST-1023t en función del pH y el medio: agua desionizada (DW) o agua sintética (SW).

En este caso se observa cómo tras un periodo de sedimentación largo (24 horas) se alcanza una clarificación completa del sobrenadante en la mayoría de los casos (turbidez prácticamente nula). Sin embargo, para los ensayos realizados en agua desionizada y a un pH de trabajo distante del PZC de los catalizadores, la sedimentación no es completa, siendo este efecto más notorio para el catalizador Evonik P25. Para este catalizador no existe sedimentación alguna bajo las últimas condiciones descritas.

8.4 Estudios a escala piloto. Fenton y foto-Fenton.

Los estudios de Fenton en reactores piloto de 5 litros de capacidad indicaron que el proceso es escalable sin pérdidas de eficiencia.

El tratamiento a escala piloto (5 litros) para el proceso de foto-Fenton con luz solar, utilizando en los ensayos $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil en agua residual agro-industrial proporcionada por las empresas 1 y 5 (ver Sección 5.2 – Capítulo 5) se detalla a continuación.

Para la realización de estos ensayos se efectuó un pretratamiento del agua a tratar que consistió en la filtración de la misma por un filtro de $0.45 \mu\text{m}$ para remover los microorganismos y las trazas de turbidez que pudiera tener el sobrenadante del agua residual.

El objetivo del escalado del proceso es, por un lado, validar los resultados obtenidos a escala de laboratorio, y, por otro, comprobar la eficiencia del proceso cuando se emplea luz solar, en el caso de la reacción de foto-Fenton.

En la Figura 8.8 se han representado los datos de la degradación y mineralización de imazalil mediante la técnica de foto-Fenton, utilizando para ello luz solar.

Como se puede observar de los resultados mostrados, la mineralización máxima se obtuvo al alcanzarse entre 15 y $20 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ de energía acumulada. Esto corresponde a un tiempo (t_{30W}) de 104-139 minutos si se considera la condición especificada en la Sección 8.3.

La eliminación completa de imazalil tuvo lugar entre los 5 y $10 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ de energía acumulada para ambas aguas estudiadas, mientras que la detoxificación de la muestra (considerando los dos organismos probados en este estudio) fue completa tras finalizar el tratamiento en ambos casos también. Sin embargo, la detoxificación se alcanzó antes al emplear el agua de la empresa 1. Esto está en consonancia con el mayor grado de mineralización logrado en ese caso, si se compara con los resultados obtenidos para el agua de la cooperativa 5.

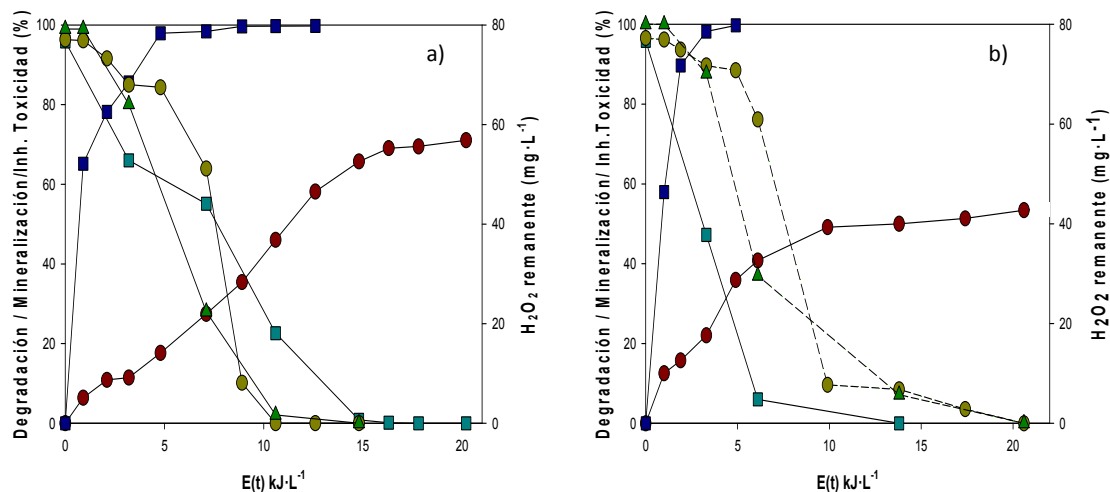


Figura 8.8. Evolución de H₂O₂ (■), IMZ (■), COT (●) y toxicidad hacia *V. fischeri* (●) y *L. minor* (▲) durante el tratamiento mediante foto-Fenton de una disolución de 50 mg·L⁻¹ de imazalil en agua residual procedente de las empresas 1 (a) y 5 (b) utilizando 10 mg·L⁻¹ de Fe (II) y 76.73 mg·L⁻¹ de H₂O₂.

La mineralización fue del 71% para el agua procedente de la empresa 1 y 59% para el agua de la empresa 5. La menor mineralización obtenida en el tratamiento del agua procedente de la empresa 5 está principalmente asociada a que este agua contiene una mayor concentración de carbono disuelto, tanto orgánico (sin contar el carbono orgánico proveniente del imazalil) como inorgánico, como se puede observar en la Tabla 5.2 (Capítulo 5). En este sentido, los iones bicarbonato se sabe que actúan como *scavenger* de radicales hidroxilo (Rubio et al., 2013), como ya se detalló en el Capítulo 5, Sección 5.4.3.

A pesar de ello, los resultados confirman la capacidad de las técnicas de Fenton y foto-Fenton para el tratamiento de las aguas residuales estudiadas. A pesar de la menor mineralización obtenida para el agua de la empresa 5, se observa en la Figura 8.8 que la detoxificación completa se alcanza tras el tratamiento, si se consideran los organismos evaluados en este trabajo. Si se quisiera una mayor mineralización deberían re-optimizarse las cantidades de Fe (II) y H₂O₂ a añadir para lograr la mineralización deseada en función de las características particulares de cada empresa.

Siguiendo el mismo criterio, con el objeto de emplear las mínimas concentraciones necesarias de reactivos, de acuerdo con lo especificado en la Sección 6.2, las concentraciones de Fe (II) y H₂O₂ óptimas pudieran ser variables en función de la concentración de imazalil a degradar y los demás parámetros encontrados en cada caso.

La demanda química de oxígeno, DQO, al inicio del proceso fue de $103.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $111.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para las aguas residuales de las empresas 1 y 5, respectivamente. La reducción de este parámetro fue de aproximadamente el 85% para el agua proveniente de la empresa 1 y del 73% para el agua de la empresa 5.

El valor de DQO del agua tratada para la empresa 1 fue bastante inferior a $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Dado que, según el método de determinación de DQO empleado (norma UNE 77004:2002), el rango exacto de medida mediante este método es para valores de DQO comprendidos entre 30 y $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, el porcentaje de reducción de DQO en este caso particular se considera aproximado.

Por otra parte, en base a la relación DQO/DBO₅, que es en todos los casos menor que 2.5 para el agua tratada, se puede considerar que se logra la biodegradabilidad de la muestra tras el tratamiento. Estos resultados pueden ser consultados en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3. DQO y DBO₅ tras los tratamientos Fenton y foto-Fenton a escala piloto.

Muestra	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				DBO ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			
	Fenton		Foto-Fenton		Fenton		Foto-Fenton	
	E 1	E 5	E 1	E 5	E 1	E 5	E 1	E 5
Agua tratada	< 30	< 30	< 30	30.18	8	10	10	12

Se intentó reutilizar el hierro precipitado tras la reacción mediante la redisolución a pH 3 del lodo generado, ya que algunas referencias han indicado que este procedimiento permite la reutilización del hierro varias veces sin que el rendimiento global del proceso se vea afectado (Kishimoto et al., 2013; Luo, Bowden & Brimblecombe, 2009). Sin embargo, en este estudio la reutilización del hierro implicó la inhibición del proceso de mineralización. Esto puede ser debido a que, como se comentó en el *Capítulo 6*, el lodo generado tras el proceso de Fenton y foto-Fenton en el caso que nos ocupa se compone no sólo de hidróxidos de hierro, sino también de compuestos de aluminio y carboxilatos.

8.4.1 Post-tratamiento: ajuste de pH y decantación

Tras el proceso de tratamiento debe realizarse un ajuste de pH del agua tratada, ya que de acuerdo con lo especificado en el Real Decreto 1620/2007, el pH de un agua para reutilización debe estar comprendido entre 5.5 y 9.5, aunque para el regadío de cultivos leñosos, como las plataneras, se recomienda un pH entre 6 y 6.5 (Medina Jiménez, 2008). Por ello, se ajustará el pH a 6.5.

Se han realizado pruebas de decantación para el agua tratada mediante los procesos de Fenton y foto-Fenton. Para ello, una vez regulado el pH, se ha seguido el procedimiento descrito en el *Capítulo 3 – Sección 3.4.3*. Se tomó una muestra del clarificado tras 24 horas y se determinaron los sólidos en suspensión presentes en el mismo. Los resultados se encuentran tabulados en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4. Ensayos de floculación. Post-tratamiento para Fenton y foto-Fenton.

Muestra	Sólidos en suspensión ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		Volumen (%)	
	Fenton	Foto-Fenton	Fenton	Foto-Fenton
Agua tratada	20	4	100	100
Clarificado	0	0	92.8	98.4
Lodos ^(*)	278	250	7.2	1.6

^(*)La concentración de sólidos en suspensión de los lodos fue calculada acorde al balance de materia del decantador.

De los datos mostrados en la Tabla 8.4 se deduce que el volumen de lodos generado tras el tratamiento Fenton es de unos 720 L, mientras que los lodos generados en el proceso foto-Fenton ascienden a 160 L. Esto está calculado para un tratamiento de 10 m^3 de agua residual.

En la Figura 8.9 se muestran los perfiles de turbidez del sobrenadante a distintos tiempos durante los ensayos de sedimentación realizados para el agua tratada mediante las técnicas Fenton o foto-Fenton.

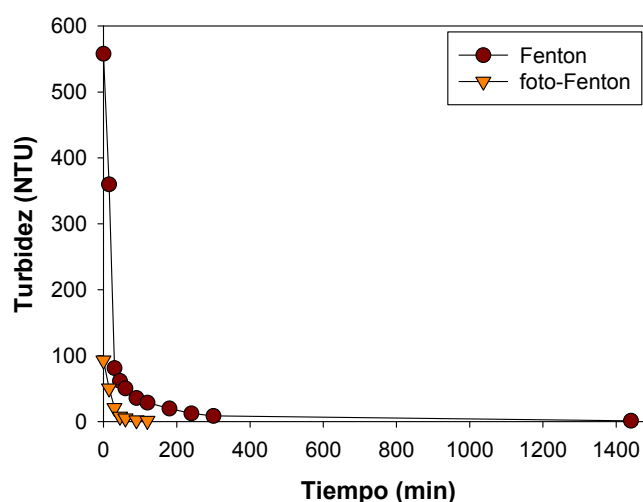


Figura 8.9. Turbidez del sobrenadante en los ensayos de sedimentación durante el post-tratamiento de los procesos Fenton y foto-Fenton.

De los resultados se puede apreciar que al ajustar el pH a 6.5 la turbidez de la solución resultante es mucho mayor tras la aplicación de la técnica de Fenton si se compara con los datos obtenidos para el proceso foto-Fenton. Esto es debido, principalmente, a la mayor concentración de hierro añadida al proceso Fenton. Asimismo, el tiempo requerido para la decantación completa es muy inferior si se emplea un tratamiento de foto-Fenton, aunque para ambas técnicas se logra obtener un clarificado libre de sólidos en suspensión y turbidez.

8.5 Dimensionado del proceso. Fenton

A partir de los resultados experimentales ya expuestos en el *Capítulo 6* y la *Sección 8.4* del presente capítulo se describen a continuación las fases del tratamiento calculado como óptimo para las aguas estudiadas, mediante la técnica de Fenton.

El proceso, mostrado en la Figura 8.10, consta de cinco etapas:

- **Pretratamiento:** decantación y filtración del sobrenadante (agua a tratar), para eliminar las trazas de turbidez y una parte de las bacterias, que pudieran causar inhibición en el proceso Fenton. Bombeo del agua a tratar hacia el reactor. Adición de 2.5 litros (para 10 m³ de agua a tratar) de H₂O₂ al 30% p/v como agente bactericida. Este volumen ha sido calculado en base a estudios de laboratorio para la completa desinfección del agua procedente de la cooperativa 1 (ver *Tabla 5.2 – Capítulo 5*).
- **Adición de reactivos.** Para el tratamiento de 10 m³ de agua residual procedente de las cooperativas colaboradoras (ver *Sección 5.2 – Capítulo 5*) se requieren 3 kg de FeSO₄·7H₂O (99% pureza) y 5 litros de H₂O₂ al 30% p/v, según lo descrito en el *Capítulo 6 (Sección 6.4)*.
- **Reacción.** Se establece un tiempo de reacción de una hora por seguridad, aunque de acuerdo a los estudios experimentales, 30 minutos serían suficientes (ver *Figura 6.8, Capítulo 6*). La reacción transcurrirá a pH natural, sin modificación de este parámetro.
- **Post-tratamiento:** reajuste de pH y decantación. Aumento del pH hasta condiciones aptas para riego, según RD 1420/2007: 6.5. Además, a este pH precipitan el hierro y el aluminio presentes en el agua, que se separan por decantación. Extracción de lodos, y del clarificado.
- **Gestión del lodo** generado a raíz del precipitado a consecuencia del reajuste de pH tras el proceso de reacción.

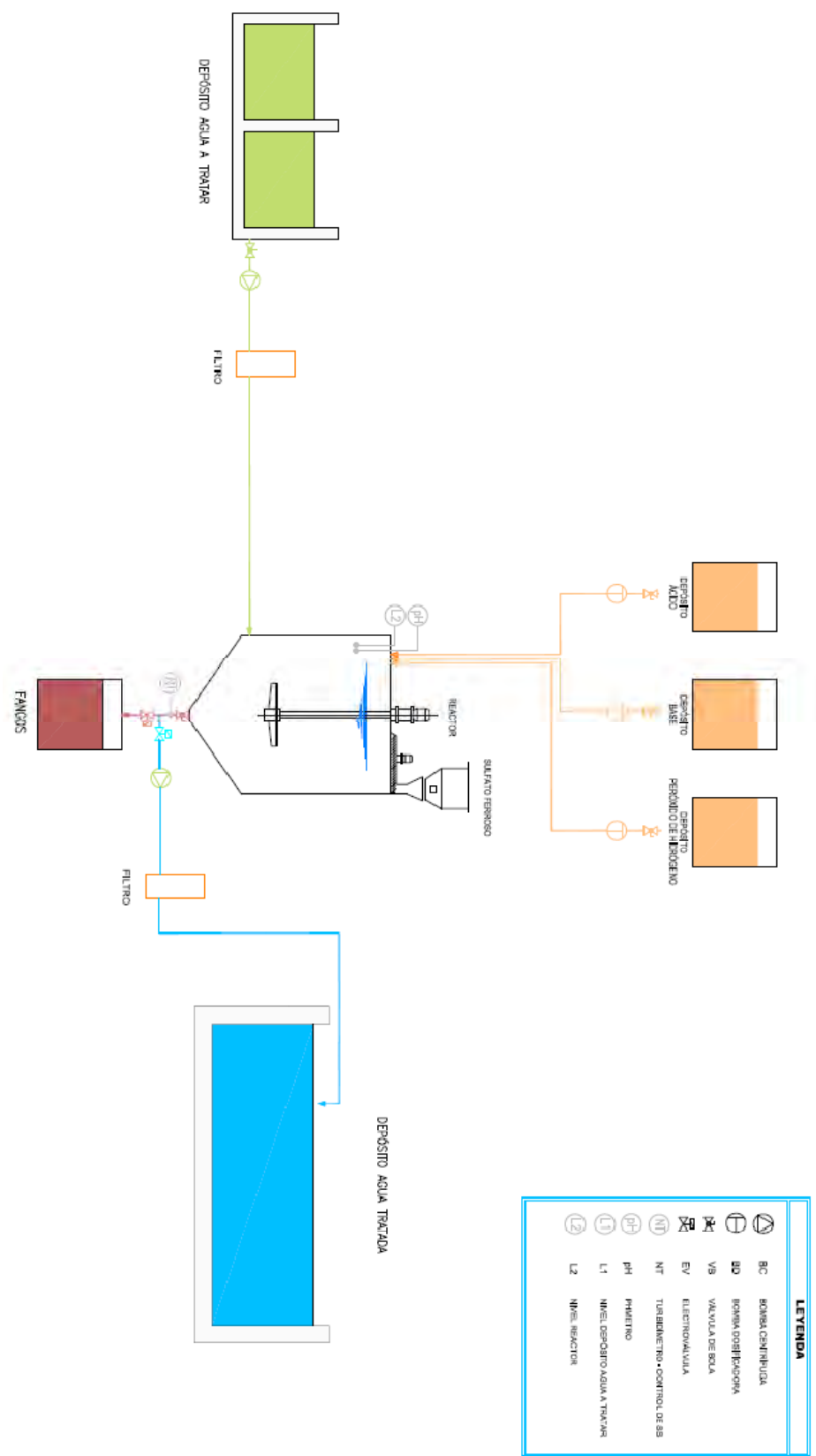


Figura 8.10. Diagrama de flujo para el tratamiento de agua residual contaminada con imazalil mediante el proceso Fenton.

En los siguientes apartados se explica con más detalle cada una de estas etapas.

8.5.1 Pretratamiento

Dada la demostrada importancia que un correcto pretratamiento tiene sobre el proceso, y en vista de los resultados mostrados en la *Sección 8.2*, se ha decidido efectuar un pretratamiento para el proceso de Fenton con las siguientes etapas: decantación, filtración mecánica y adición de dosis adicional de H_2O_2 (esto se realizará en el reactor).

Se detallan a continuación cada una de las etapas.

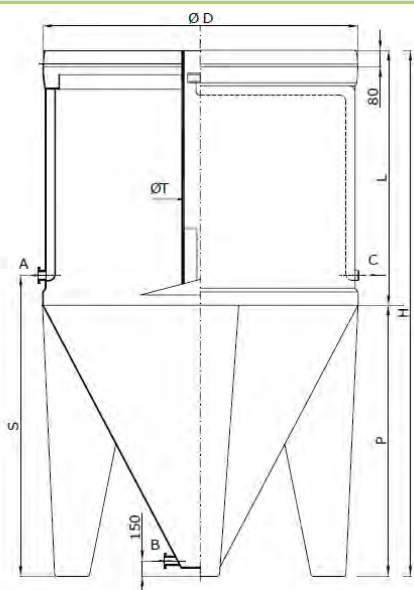
8.5.1.1 Decantación

El proceso de decantación se realiza con el objetivo de separar las partículas suspendidas presentes en el agua, como se comentó en la *Sección 8.2*.

El decantador escogido para el proceso es de la marca *Calplas* o similar, para un volumen de tratamiento de unos 11 m^3 , y sus especificaciones se pueden consultar en la Tabla 8.5.

Tabla 8.5. Especificaciones técnicas del decantador.

Especificaciones técnicas	
Material de construcción	PFRV
Ángulo	60°
ϕD (mm)	2500
H (mm)	3550
P (mm)	2000

8.5.1.2 Filtración

Se ha optado por el empleo de un filtro de cartucho de 1 μm , marca *Cintropur* o similar, modelo NW800. El cartucho filtrante será de la casa *BecoProtect* o similar, modelo PG010. Las especificaciones técnicas de este filtro se detallan en la Tabla 8.6.

Tabla 8.6. Especificaciones técnicas del equipo de filtración.

Especificaciones técnicas	
Material de construcción de la carcasa	PPFV y PP
Material del cartucho filtrante	PP
Capacidad de separación (μm)	1
Longitud del cartucho filtrante (mm)	500
Caudal ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	30
P de trabajo (bar)	10
P máxima de trabajo (bar)	16
ΔP normal (bar)	< 0.2
ΔP reemplazo de cartucho ^(*) (bar)	2
Máxima temperatura operación ($^{\circ}\text{C}$)	50
Peso (kg)	7.4
Dimensiones (mm)	313x710x140
	

^(*) Se estima tres veces al año.

8.5.1.3 Adición de dosis adicional de H_2O_2

Como se comentó en el *Capítulo 6 – Sección 6.6*, un aumento en la dosis de H_2O_2 correspondiente a $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ es suficiente para la oxidación de los microorganismos presentes en el agua tratada. Esto previene que el rendimiento del proceso global decrezca debido a la presencia de bacterias heterótrofas en el efluente a tratar.

Para un volumen de tratamiento de 10 m^3 , esta concentración de H_2O_2 supone 2.5 litros adicionales a añadir al proceso durante la etapa de reacción. Esto se encuentra reflejado en el cómputo global de H_2O_2 a añadir, mostrado en la Tabla 8.7.

8.5.2 Adición de reactivos

En la Tabla 8.7 se especifica la cantidad de cada reactivo a añadir en la fase de reacción. También se detalla el tiempo de reacción.

Tabla 8.7. Reactivos a añadir para el tratamiento de 10 m^3 de agua residual y tiempo de reacción.

Agua a tratar		Agua residual con imazalil ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (reacción)	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	300
	Total kg	3
H_2O_2 (reacción)	$\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$	0.75
	Total L	7.5
$\text{NaOH } 10 \text{ M}^{(*)}$ (post-tratamiento)	$\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5
	Total L	5
Tiempo de reacción (min)		60

(*) Añadido al finalizar el proceso para ajustar el pH del agua tratada hasta 6.5. Este cálculo es aproximado.

8.5.2.1 Almacenamiento

Cada uno de los reactivos será almacenado en un depósito. Desde éste se adicionan, mediante una bomba dosificadora o una tolva por pérdida de peso con tornillo sin fin en el caso del sulfato de hierro heptahidratado, la cantidad necesaria de reactivo al reactor. Esto se puede

realizar mediante un sistema automático o manualmente. En este trabajo se supondrá un proceso automatizado.

Se adicionarán inicialmente el sulfato de hierro y el peróxido de hidrógeno, a la vez que comenzará la agitación en el reactor. Esto ocurrirá cuando el sensor de nivel indique un volumen de 9 000 litros dentro del reactor.

La base será dosificada al finalizar la reacción, como parte del post-tratamiento, para aumentar el pH a 6.5 y proceder a la decantación, como ya se ha comentado.

En la Tabla 8.8 se muestra un mayor detalle de los reactivos a dosificar y la solución adoptada como método de almacenamiento de los mismos.

Tabla 8.8. Depósitos de los reactivos.

Producto	Símbolo de riesgo	Concentración	Adición/tratamiento	Volumen depósito	Medidas depósito ^(*)
FeSO₄·7H₂O	Xn	-	3 kg	36 L	665x597x456
H₂O₂	Xn	30 % p/v	7.5 L	100 L	500x650
NaOH	C	10 M	5 L	100 L	500x650

(*) Las dimensiones vienen dadas en mm.

Cabe destacar en este apartado que, al ser el almacenaje de líquidos corrosivos (NaOH) inferior a 200 litros, según la instrucción técnica complementaria MIE-APQ-6, relativa al almacenamiento de líquidos corrosivos, el almacenaje del mismo no requiere de ninguna medida especial de seguridad.

Por otra parte, haciendo referencia a la instrucción técnica complementaria MIE-APQ-7, por la que se regula el almacenamiento de líquidos tóxicos, ésta tampoco es de aplicación en este trabajo, debido a que ninguna de las sustancias empleadas se encuentra clasificada como tóxica o muy tóxica. Tanto el peróxido de hidrógeno como el sulfato de hierro (II) están clasificados como sustancias nocivas, recogidas también en esta normativa. Sin embargo, al ser su almacenamiento inferior a 600 litros, queda exento del uso de las medidas expuestas en la normativa mencionada.

Los recipientes escogidos para el almacenamiento de estos reactivos, en el caso del peróxido de hidrógeno y el hidróxido de sodio son de la marca *Rotoplast*, modelo *RD100-AS*, o similar,

fabricados en polietileno rotomoldeado monobloc, aptos para productos químicos y corrosivos.



Figura 8.11. Depósitos de almacenamiento de reactivos.

Se dispone de válvulas antirretorno en las tuberías de reactivos tal que se asegure la adición. Los depósitos estarán techados con un pequeño toldo metálico de la marca *Mekitron* o similar.

Para el almacenamiento del sulfato ferroso se emplea el dosificador gravimétrico *Mechatron Coniflex L-36*, de la marca *Schenk* o similar. Tiene un volumen de 36 litros y puede colocarse fácilmente en la parte superior del reactor.



Figura 8.12. Dosificador gravimétrico.

Este dosificador se instala sujeto al reactor, lleva un agitador interno para asegurar la correcta dosificación y el motor tiene un consumo de $0.25 \text{ kW} \cdot \text{h}^{-1}$.

El material del recipiente de almacenaje del reactivo es de polietileno. Este material es adecuado para este fin, de acuerdo con la ficha de seguridad del sulfato ferroso heptahidratado.

8.5.2.2 Dosificación

La dosificación del sólido (sulfato ferroso heptahidratado) se realizará con el equipamiento mostrado en la Figura 8.12, tal como se ha descrito.

Las bombas dosificadoras escogidas a la hora de adicionar los reactivos líquidos al proceso de reacción se escogen según el volumen a adicionar y el tiempo deseado para efectuar la adición de los mismos. Así, la selección de las bombas dosificadoras se incluye en la Tabla 8.9.

Tabla 8.9. Bombas dosificadoras

Reactivo	V (L)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	μ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Q_{bomba} ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	$t_{\text{dosif.}}$ (min)	Bomba	P (kW)
H_2O_2 30% p/v	5	1126	$1.25\cdot 10^{-03}$	92	3.26	Idemur IM.PV 30/07	0.25
NaOH 10 M	5	1327	$4.00\cdot 10^{-02}$	20	5	Idemur IMP.pH 20.05	0.065

El material de fabricación del cabezal de la bomba dosificadora de H_2O_2 es PVC, que es compatible con disoluciones de H_2O_2 hasta el 30% p/v, según especificaciones técnicas del equipo. La bomba se muestra en la Figura 8.13.

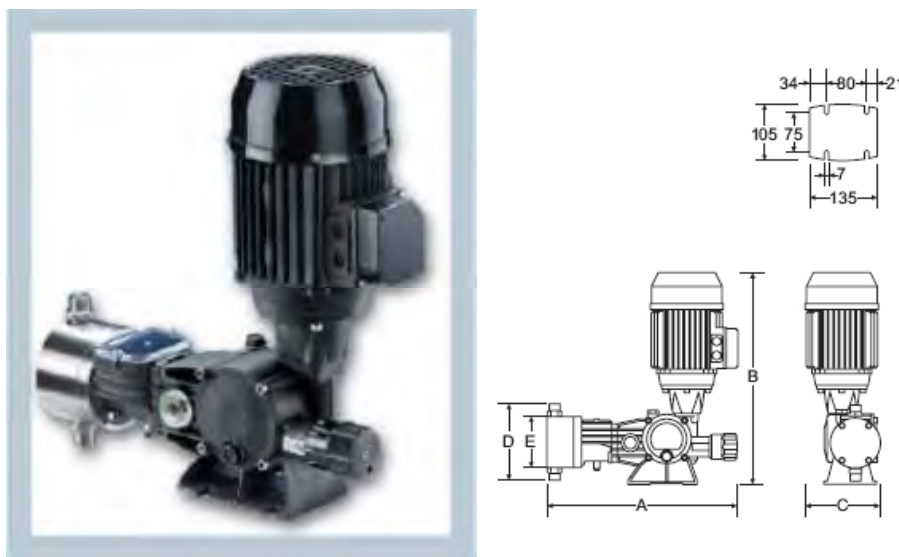


Figura 8.13. Bomba dosificadora de H_2O_2 .

En cuanto a la bomba dosificadora de NaOH, el cabezal es de PP reforzado y la membrana está fabricada en PTFE. Se muestra en la Figura 8.14.

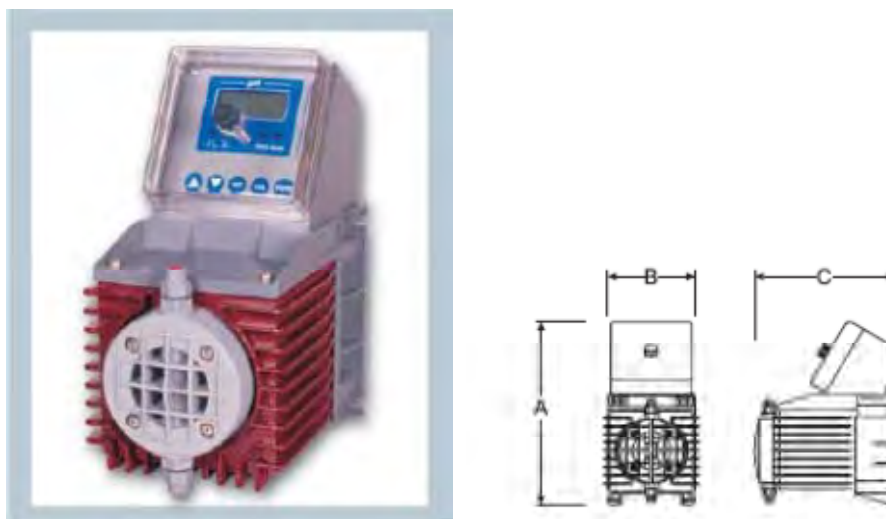


Figura 8.14. Bomba dosificadora de NaOH.

8.5.3 Etapa de reacción

Se ha optado por emplear un único reactor. El volumen total a introducir en el reactor será el ocupado por el agua a tratar, la adición de H_2O_2 y la adición de base para la regulación del pH tras el tratamiento.

Este volumen total será poco superior a 9.5 m^3 , por lo que por seguridad se ha escogido un reactor de 11 m^3 de capacidad, como por ejemplo el depósito de la marca *Aiqsa*, tipo *D* o similar, fabricado en polietileno recubierto con fibra de vidrio. El reactor se muestra en la Figura 8.15.

El depósito se ha escogido de plástico reforzado con fibra de vidrio (PRFV) debido a las ventajas que presenta dicho material, siendo algunas de estas las que se enumeran a continuación:

- Alta resistencia mecánica.
- Bajo peso, facilitando el transporte y la instalación.
- Resistencia a corrosión y la intemperie.
- Bajo costo.
- Menor necesidad de mantenimiento.

Además, este depósito permite el alojamiento de un agitador y contiene antivórtices en PRFV, que se disponen en el mencionado depósito con el objetivo de minimizar la formación de vórtices durante la agitación mecánica.

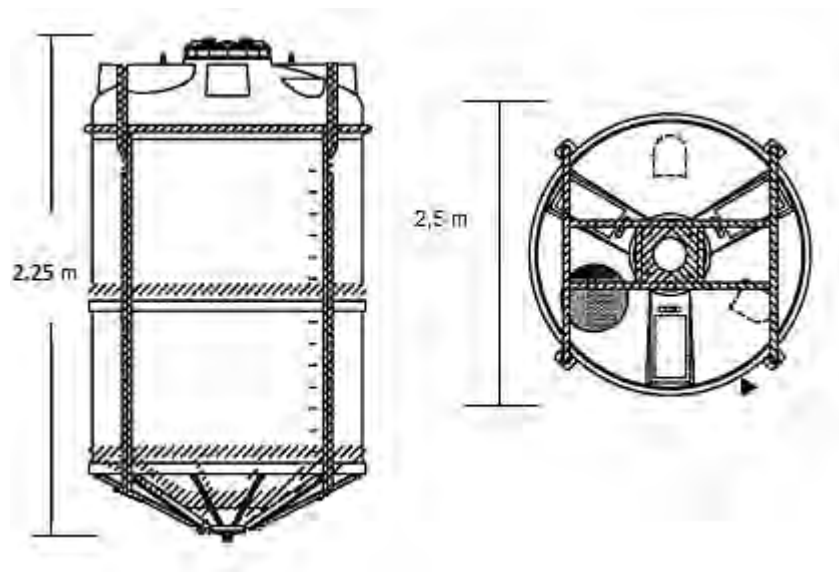


Figura 8.15. Dimensiones del reactor escogido para la reacción de Fenton.

Por otra parte, la parte inferior presenta un ángulo de 15° y está provista de una boca de salida, siendo especialmente adecuado para soluciones con elevados sólidos en suspensión, ya que permite la decantación de los mismos en el propio reactor.

El reactor estará soportado por una estructura metálica, ya que se instalará a un metro sobre el nivel del suelo para poder realizar el proceso de decantación y recolección de los lodos generados tras el proceso de Fenton.

8.5.3.1 Agitación

El proceso de agitación resulta especialmente importante en la reacción Fenton, ya que una adecuada homogeneización durante la misma es imprescindible para mantener la eficiencia del proceso.

Sin embargo, la producción de vórtices debe limitarse. Por ello, el reactor elegido está provisto de cuatro deflectores verticales con un espesor equivalente a una doceava parte del diámetro, es decir, 21 cm y están separados de la pared del depósito 10 cm para evitar la acumulación de posibles sólidos en suspensión alrededor de los mismos (Perry, 1994).

Se aconseja el uso de deflectores para la agitación de volúmenes superiores a 4 m^3 en reactores de más de 1.8 m de altura (Perry, 1994). Asimismo, en estos casos se recomienda que la agitación se efectúe con agitadores tipo turbina de flujo axial, como se muestra en la Figura 8.16.

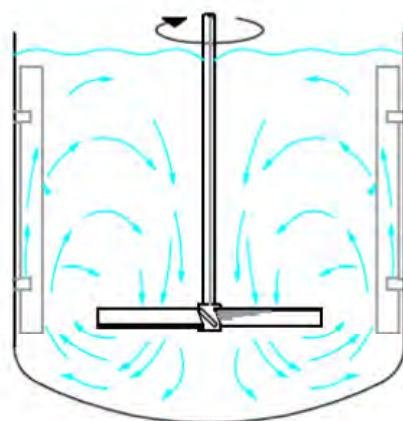


Figura 8.16. Agitador tipo turbina de flujo principalmente axial.

Por otra parte, las dimensiones de los reactores para una adecuada agitación deben cumplir que la relación entre la altura del reactor y su diámetro esté entre 0.75 y 1.5. En el caso del reactor escogido en este trabajo, dicha relación es igual a 0.9.

Para el cómputo de la energía necesaria de agitación, ha de hallarse primero el régimen de trabajo mediante el número de Reynolds, utilizando la siguiente expresión:

$$Re = \frac{D_a^2 n \rho}{\mu} \quad (8.1)$$

donde:

- Re es el número de Reynolds
- D_a es el diámetro del impulsor, en m. Para turbinas, la relación diámetro del impulsor/diámetro del tanque suele ser de 1/3. Por tanto, $D_a = 0.83$ m.
- n son las rps. Se logran buenos resultados y menores consumos energéticos con hélices grandes a velocidades relativamente bajas, tal que $n \propto D_a^{-3}$, por lo que se establece una velocidad $n = 1$ rps (60 rpm) (Perry, 1994).
- ρ es la densidad del líquido, en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$: $1015.34 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (medido experimentalmente para el agua sintética de estudio, SW).
- μ es la viscosidad dinámica, en $\text{Ns}\cdot\text{m}^{-2}$ (medida, $0.0013 \text{ Ns}\cdot\text{m}^{-2}$ a 25°C)

De aquí obtenemos:

$$Re = \frac{(0.83)^2 \cdot 1 \cdot 1015.34}{0.0013} = 538052.10$$

Este elevado número de Reynolds, muy superior a 10000, indica que nos encontramos en régimen turbulento. Por tanto, la potencia de agitación necesaria se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$P = N_p \cdot \rho \cdot n^3 \left(\frac{D_a^2}{g_c} \right) \quad (8.2)$$

donde:

- P es la potencia necesaria, W
- N_p es el número de potencia, obtenido a partir de la Figura 8.17. Utilizaremos una turbina de palas inclinadas, por lo que $N_p \approx 2.5$.
- g_c es una constante de valor 1.

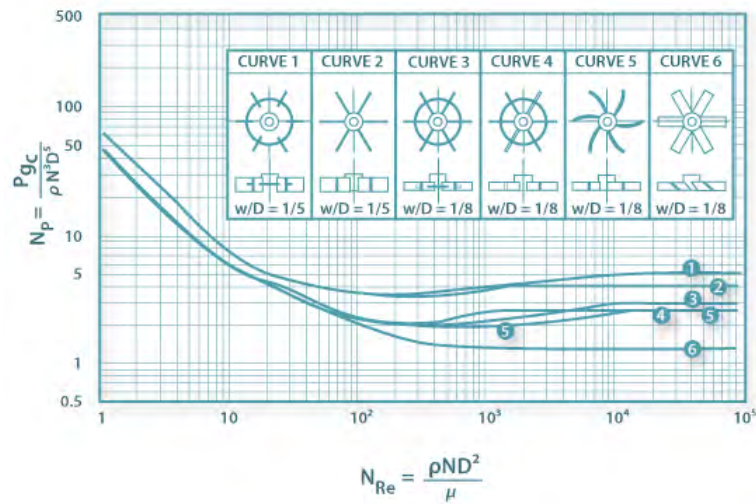


Figura 8.17. Número de potencia (N_p) frente a número de Reynolds (N_{Re}).

Sustituyendo valores en la ecuación 8.2, queda:

$$P = 2.5 \cdot 1015.34 \cdot (1)^3 \left(\frac{(0.83)^2}{1} \right) = 1748.67 \text{ W} = 1.75 \text{ kW}$$

El agitador escogido es de la serie NRI-C-07022 de la casa *Inoxpa* o similar, cuyo esquema se muestra en la Figura 8.18.

Para lograr una agitación adecuada, las aspas del agitador deben ser colocadas a una altura de 1/3 de la profundidad del líquido en el reactor, a medir desde el fondo del depósito. Por tanto, debe colocarse el agitador a 61 cm del fondo del reactor. El agitador escogido tiene una longitud máxima de 1.8 m.

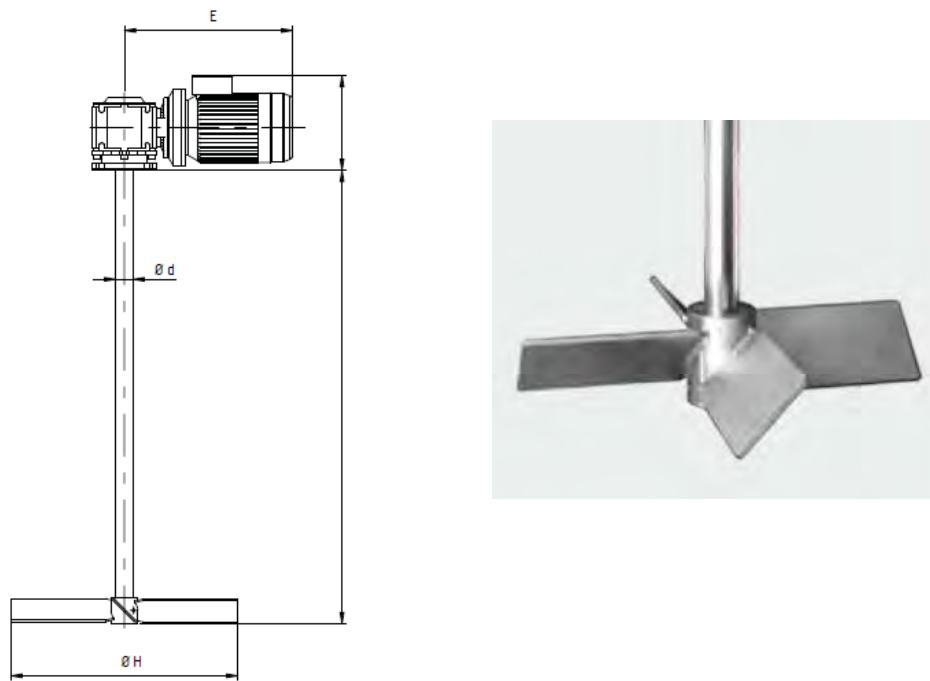


Figura 8.18. Esquema del agitador escogido y detalle de las asp.

En cuanto al material de construcción del agitador, será acero 304 ó 316, pero puede ser recubierto en distintos materiales, en función de las necesidades del proceso. En la Figura 8.19 se muestra el agitador recubierto.

En el caso que nos ocupa, se ha escogido un recubrimiento de polipropileno, ya que este material ofrece una buena resistencia a la corrosión y además es ideal para el manejo de líquidos con sólidos en suspensión.

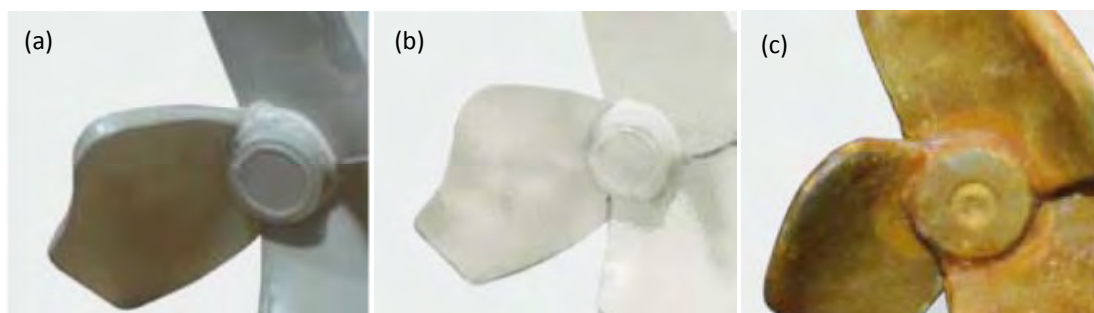


Figura 8.19. Agitador con recubrimiento de (a) polipropileno, (b) resina epoxi y (c) fibra de vidrio.

8.5.4 *Post-tratamiento*

En esta etapa se pretende, por una parte, regular el pH del agua ya tratada, para que éste sea el adecuado para el riego de cultivos leñosos, destino final del agua depurada en este proceso. Como se vió en la *Sección 8.4.1*, el pH será regulado a 6.5.

De otra parte, al regular este pH, se produce una floculación del hierro añadido al proceso y del aluminio disuelto contenido en el agua, que precipitan principalmente como hidróxido de hierro (III) e hidróxido de aluminio, aunque como se vió en el *Capítulo 6*, también precipitarán otras especies, como complejos de ácidos carboxílicos y aluminio.

Recordemos que las concentraciones deben encontrarse por debajo de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el aluminio y $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el hierro, de acuerdo con el Real Decreto 1620/2007 sobre la calidad necesaria para las aguas residuales depuradas destinadas a la reutilización.

El proceso de decantación se realizará en el propio reactor, ya que éste dispone de un fondo troncocónico pensado precisamente para ello. Cabe destacar que la agitación durante el proceso de regulación de pH se realizará empleando la velocidad mínima de agitación, ya que los procesos de floculación requieren de una agitación suave que permita la formación de flóculos grandes que precipitan más rápidamente.

Agitaciones enérgicas en esta etapa pueden provocar un cizallado que rompa el flóculo y se oponga al objetivo buscado. Así, la agitación durante esta etapa se establecerá en 30 rpm (el mínimo posible para el agitador escogido).

Una vez concluido el tiempo de sedimentación, especificado en dos horas para este proceso, se procede a la extracción de lodos del reactor.

Éstos son extraídos por gravedad por la parte inferior del mismo, y depositados en un recipiente de 1000 litros de capacidad, que es retirado por un gestor de residuos peligrosos, como lodos de hidróxidos metálicos, con código CER número 190201, según el catálogo europeo de residuos.

Asimismo, según la normativa vigente en cuanto a residuos peligrosos, el recipiente de almacenamiento de estos lodos ha de estar adecuadamente etiquetado e identificado.

El contenedor empleado puede ser de la marca *Rotoplast*, modelo *Contiplast CP1MEPPHB* o similar. Sus dimensiones y características se especifican en la Tabla 8.10.

Tabla 8.10. Contenedor para fangos.

Características	
Modelo	Contiplast CP1MEPPHB
Capacidad	1 000 litros
Base	100x120 cm
Altura	116 cm
Boca	Con tapa roscada, Ø 23 cm
Recipiente	PE APM blanco

La producción de lodos prevista es inferior al 12% del volumen a tratar. Si se quisiera minimizar este volumen, existen diversos métodos, como el secado, la centrifugación, la prensa o el espesamiento, que pudieran aplicarse para ello (Orozco Berrenetxea et al., 2003).

En cuanto al clarificado, se hará pasar dicha agua por un filtro de cartucho de 1 µm como el descrito en la *Sección 8.5.1.2 – filtración*.

8.6 Dimensionado del proceso. Fotocatálisis heterogénea y foto-Fenton con luz solar.

A partir de los resultados experimentales se describen a continuación las fases de tratamiento necesarias para el empleo de los procesos de fotocatálisis heterogénea con TiO₂ o foto-Fenton como técnicas para la depuración de aguas residuales conteniendo imazalil.

El proceso consta de cinco etapas, a distinguir entre los dos procesos.

Foto-Fenton

Las etapas en este caso son muy similares a las comentadas en la *Sección 8.5* para el proceso de Fenton.

- **Pretratamiento:** decantación del agua a tratar y filtración del sobrenadante para eliminar las trazas de turbidez y parte de los microorganismos contenidos en el agua. Bombeo del clarificado hacia los depósitos de recirculación del reactor. Adición de 2.5 litros (para 10 m³ de agua a tratar) de H₂O₂ al 30% p/v como agente bactericida.

- **Adición de reactivos:** Para el tratamiento de 10 m^3 de agua residual procedente de las empresas colaboradoras se requieren 0.5 kg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99% pureza) y 2.5 litros de H_2O_2 al 30% p/v, según lo descrito en el *Capítulo 6 (Sección 6.6)*.
- **Reacción:** Se establece un tiempo de reacción tal que se alcance una energía acumulada de $20 \text{ kJ} \cdot \text{L}^{-1}$ (ver Figura 8.8). La reacción transcurrirá a pH natural.
- **Post-tratamiento:** reajuste de pH y decantación. Extracción de lodos, y del clarificado.
- **Gestión del lodo:** Generado a raíz del precipitado a consecuencia del reajuste de pH tras el proceso de reacción.

Fotocatálisis con TiO_2

Las etapas necesarias en este proceso se describen brevemente a continuación.

- **Pretratamiento:** Ajuste de pH del agua a tratar hasta 7. Decantación y filtración del sobrenadante para eliminar las trazas de turbidez y parte de los microorganismos contenidos en el agua. La filtración se realizará mediante un sistema de microfiltración frontal (tipo *dead-end*). Bombeo del clarificado hacia los depósitos de recirculación del reactor.
- **Adición de reactivos:** Para el tratamiento de 10 m^3 de agua residual procedente de las empresas colaboradoras se requieren 10 kg de TiO_2 , para lograr una carga de catalizador de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Este catalizador se reutilizará varias veces, y será reemplazado sólo cuando se denote una disminución en el rendimiento del proceso.
- **Reacción:** Se establece un tiempo de reacción tal que se alcance una energía acumulada de $40 \text{ kJ} \cdot \text{L}^{-1}$ (ver Figura 8.3). La reacción transcurrirá a pH 7, con lo cual se requiere de un control de este parámetro. Se efectuará la regulación de pH siempre que el valor sea inferior a 6.
- **Post-tratamiento:** Decantación. Extracción del clarificado.
- **Gestión del lodo:** hidróxido de aluminio generado durante el pretratamiento a consecuencia del ajuste de pH y TiO_2 proveniente de los reemplazos de catalizador.

El reactor solar será el mismo, independientemente del tratamiento escogido: fotocátalisis heterogénea o foto-Fenton.

En la Figura 8.20 se muestra el diagrama de flujo del sistema, incluyendo el foto-reactor.

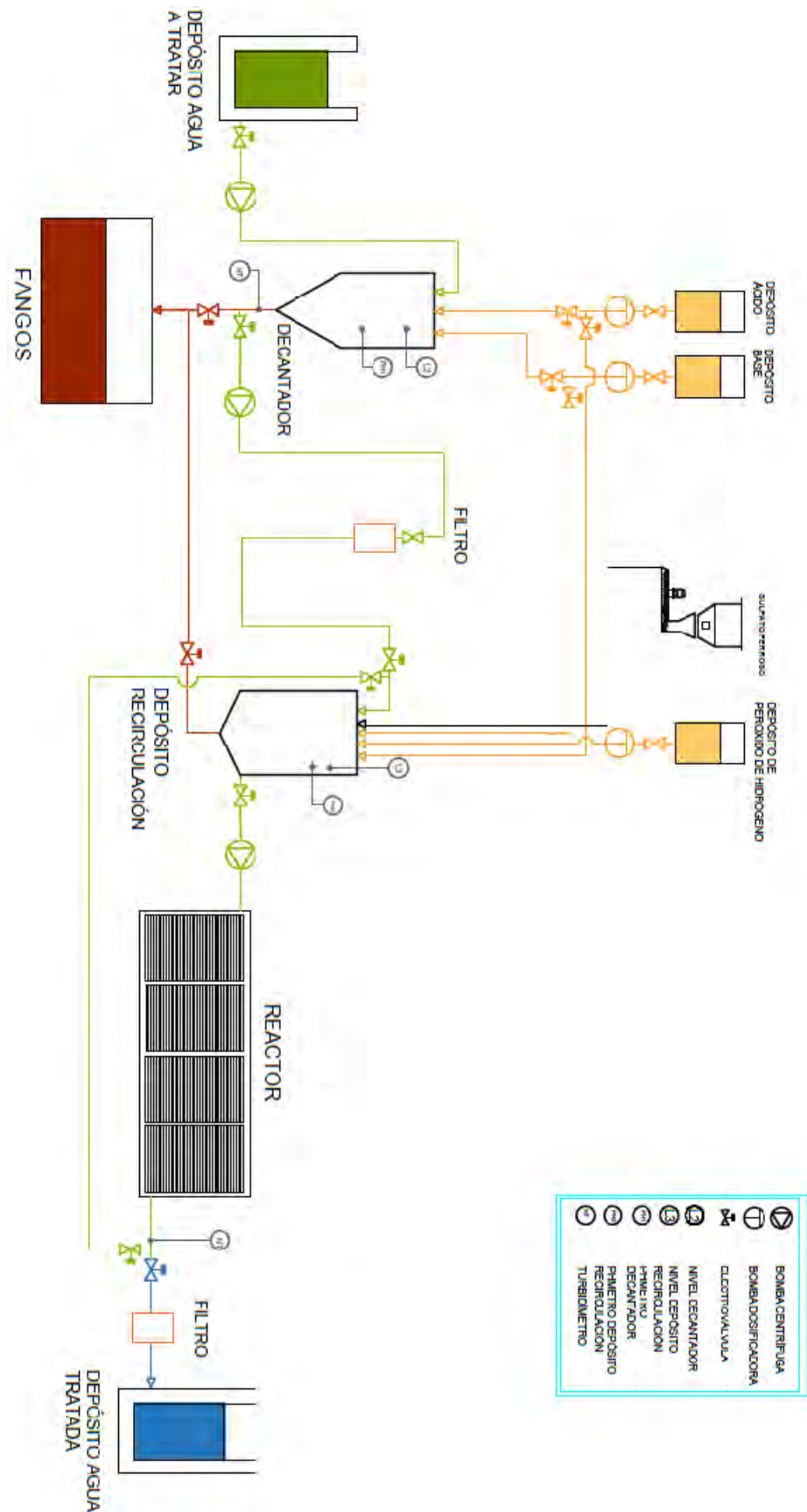


Figura 8.20. Diagrama de flujo del foto-reactor necesario para el tratamiento de agua residual contaminada con imazalil mediante los procesos de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 o foto-Fenton.

8.6.1 Pretratamiento

El pretratamiento será similar al desarrollado en la *Sección 8.5.1*, componiéndose de las siguientes etapas para el proceso de foto-Fenton: decantación, filtración (1 μm) y adición de dosis adicional de H_2O_2 .

La última etapa, de filtración mecánica y posterior adición de H_2O_2 , será reemplazada en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 por una etapa de microfiltración, con objeto de evitar el consumo de H_2O_2 , que, como ya se ha comentado, es un agente tóxico (y de elevado coste) cuya eliminación debe ser asegurada durante el proceso.

La etapa de microfiltración puede operar en flujo frontal o tangencial. A pesar de que se desaconseja, generalmente, una filtración de flujo frontal porque se colmata la superficie de la membrana con cierta facilidad, la alternativa en flujo tangencial generaría un rechazo líquido con pesticida. Por ello, y debido a la etapa previa de decantación, que aumentará la vida útil de los filtros, se ha escogido un sistema de microfiltración con diámetro de poro de 0.45 μm y con filtración frontal (tipo *dead end*). En estos filtros la recuperación del agua es del 98-99%.

El reemplazo de filtro se efectuará cuando la caída de presión supere un valor preestablecido nunca mayor que la presión máxima indicada por el fabricante.

El sistema de microfiltración escogido es el HYDRAcap®MAX45 o similar, de la marca Hydranautics, cuyas especificaciones se detallan en la Tabla 8.11.

Tabla 8.11. Sistema de microfiltración.

Características	
Modelo	Hydranautics HYDRAcap®MAX45
Caudal	11 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (dos módulos)
Material de filtración	PVDF
Área nominal filtración	52 m^2 (por módulo)
Diámetro de poro	0.45 μm
Presión máxima	5 bar
Turbidez máxima alimentación	300 NTU
pH de operación	3.0-10.0

Características (cont.)	
Frecuencia de lavado	Cada 8 horas de uso
Tiempo de lavado	20 minutos
Solución de lavado	NaOCl, HCl o H ₂ SO ₄ , dilluidos
Peso	Seco – 4 kg En operación – 73 kg
Dimensiones	A – 1364.9 mm B – 1135.5 mm C – 1257.3 mm

8.6.2 Adición de reactivos

En la Tabla 8.12 se muestra un mayor detalle de los reactivos a dosificar para los tratamientos de fotocátalisis heterogénea con TiO₂ y foto-Fenton y la solución adoptada como método de almacenamiento de los mismos. Recordemos que, según lo descrito anteriormente, la concentración de TiO₂ a añadir será de 1 g·L⁻¹ para el proceso de fotocátalisis heterogénea.

Por otra parte, las cantidades a añadir al proceso de reacción foto-Fenton son 50 mg·L⁻¹ de sulfato ferroso heptahidratado y 250 µL·L⁻¹ de H₂O₂ al 30% p/v. Se añadirá una cantidad

adicional de $250 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 como agente bactericida, de manera análoga a lo descrito para el proceso Fenton en la *Sección 8.5.1*.

Tabla 8.12. Depósitos de los reactivos

Producto	Símbolo de riesgo	Concentración	Adición/tratamiento	Volumen depósito	Medidas depósito ^(*)
$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Xn	-	0.5 kg	36 L	665x597x456
H_2O_2	Xn	30 % p/v	5 L	100 L	500x650
TiO_2	Xn	-	10 kg	36 L	665x597x456
$\text{NaOH}^{(**)}$	C	10 M	8-10 L	100 L	500x650
H_2SO_4	C	1 M	-	100 L	500x650

(*) Las dimensiones vienen dadas en mm.

(**) Este cálculo es aproximado.

8.6.3 Etapa de reacción

En la Tabla 8.13 se detalla la energía acumulada necesaria para el correcto tratamiento de un agua residual conteniendo $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de imazalil mediante las técnicas fotoquímicas estudiadas, de acuerdo con los resultados experimentales desarrollados en las *Secciones 8.3 y 8.4*.

Tabla 8.13. Energía acumulada necesaria para distintos tratamientos.

Tratamiento	$E_a \text{ (kJ}\cdot\text{L}^{-1})$	$t \text{ (h,min)}^{(*)}$
Fotocatálisis con TiO_2	40	7 h 28 min
Foto-Fenton	20	3 h 44 min

(*) Suponiendo una irradiancia media de $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, como se vió en la *Sección 8.2*.

El tipo de reactor escogido para esta instalación es un reactor CPC (cilíndrico-parabólico compuesto), ya que estos reactores han demostrado una buena eficiencia en procesos fotoquímicos (Spasiano et al., 2015).

De acuerdo con (Gálvez, 2001a), el área de captación solar necesaria se debe determinar según la siguiente ecuación:

$$A_r = \frac{Q_{UV}\cdot V_T}{T_s\cdot \overline{UV}_{GL}} \quad (8.3)$$

donde:

- Q_{UV} es la energía de radiación necesaria ($J \cdot L^{-1}$).
- V_T es el volumen total de agua a tratar en un año (L).
- T_s es el tiempo de operación al año, en segundos (1 tratamiento por semana durante las 54 semanas del año; las horas de operación se indican en la Tabla 8.13).
- UV_{GL} es el coeficiente de radiación UV global local que tiene un valor de $30 W \cdot m^{-2}$ (en los meses de invierno).

Sustituyendo valores en la ecuación 8.3, queda:

$$A_r = \frac{40000 \cdot 10000 \cdot 54}{26880 \cdot 54 \cdot 30} = \frac{20000 \cdot 10000 \cdot 54}{13440 \cdot 54 \cdot 30} = 496 m^2$$

para el tratamiento de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 y también para el tratamiento de foto-Fenton. El área colectora necesaria para el tratamiento de un mismo efluente mediante distintas técnicas dependerá del volumen a tratar y de las condiciones climatológicas de la zona.

Debido a que el volumen de agua a tratar es elevado y por tanto el área colectora también lo es, se decide en este caso particular fijar el área colectora en $100 m^2$ y calcular, a partir de la ecuación 8.3 el tiempo de operación necesario de acuerdo con las necesidades energéticas requeridas para el tratamiento del efluente. Así, el tiempo de operación T_s será:

$$T_s = \frac{Q_{UV} \cdot V_T}{A_r \cdot UV_{GL}} = \frac{40000 \cdot 10000 \cdot 54}{100 \cdot 30} = 7200000 s/año = 2000 h/año = 37 horas y 24 minutos$$

por cada tratamiento, para la fotocátalisis heterogénea con TiO_2 . Teniendo en cuenta que cada día pueden realizarse alrededor de 5-6 horas de tratamiento, debido a las condiciones climatológicas habituales, se tardaría entre 6 y 8 días en realizar un solo tratamiento.

Operando del mismo modo:

$$T_s = \frac{Q_{UV} \cdot V_T}{A_r \cdot UV_{GL}} = \frac{20000 \cdot 10000 \cdot 54}{100 \cdot 30} = 3600000 s/año = 1000 h/año = 18 horas y 32 minutos$$

por cada tratamiento, para el proceso foto-Fenton. Igual que en el caso anterior, si se tiene en cuenta que cada día pueden realizarse alrededor de 5-6 horas de tratamiento se tardaría entre 3 y 4 días en realizar un solo tratamiento. Esto no supone un inconveniente, ya que los vertidos de agua contaminada con imazalil suelen realizarse una o dos veces por semana, como se comentó en la Sección 5.2 – Capítulo 5.

Se decide dividir el sistema o foto-reactor en cuatro unidades de planta, que dispondrán de un área colectora de 25 m^2 para poder tratar 2500 litros cada una.

A su vez, cada unidad de planta estará formada por 16 módulos, colocados en dos filas, quedando así 8 módulos por fila. Así, cada módulo tendrá un volumen de tratamiento de 156.25 litros de agua. Teniendo en cuenta que el volumen útil del foto-reactor se establece en un 40% del volumen total del módulo, el volumen útil (o irradiado) de tratamiento será de 62.5 litros por módulo.

Cada módulo constará de 20 tubos de borosilicato. El diámetro de los tubos debe estar comprendido entre 50 y 25 mm, ya que diámetros mayores supondrían un excesivo volumen sin iluminar y diámetros menores una elevada pérdida de carga (Gálvez et al., 2001b). Por ello, se ha escogido un diámetro de 50 mm para los tubos del reactor.

Con ello, teniendo en cuenta la forma cilíndrica de los tubos, la longitud de cada tubo será de 160 cm.

Las características principales de la planta de tratamiento se recogen en la Tabla 8.14.

Tabla 8.14. Características de la planta piloto solar.

Característica	
Área total de captación	100 m^2
Volumen total de tratamiento	10 m^3
Unidades de planta	4
Área de captación por unidad	25 m^2
Volumen de tratamiento por unidad	2.5 m^3
Módulos por unidad de planta	16
Volumen de tratamiento por módulo	156.25 L
Número de tubos por módulo	20
Volumen útil de tubo	3.13 L
Tiempo de operación:	
fotocatálisis con TiO_2	37 h 24 min
foto-Fenton	18 h 32 min

Este reactor será colocado con una inclinación de 28° , que coincide aproximadamente con la latitud de la zona donde se instalará el sistema, en este caso Canarias. La orientación será de

cara al sur para que el fotorreactor pueda recibir la mayor insolación posible durante las horas de tratamiento, tal y como muestra la Figura 8.21.



Figura 8.21. Orientación del foto-reactor.

Las características constructivas y técnicas del foto-reactor se muestran en la Tabla 8.15.

Tabla 8.15. Características del foto-reactor solar.

Característica	
Estructura	Aluminio anodizado
Espejos	CPC de aluminio anodizado
Soporte de espejos y tornillería	Acero inox. 316
Tuberías y válvulas	Polietileno
Volumen del depósito general	10 m ³
Foto-reactor	Tubular de borosilicato
Diámetro del tubo	50 mm
Espesor del tubo	1.4 mm
Ángulo de inclinación	28°
Volumen de los depósitos de recirculación	2.5 m ³
Bomba para recirculación	Centrífuga
Caudal por unidad ^(*)	83 m ³ ·h ⁻¹

(*) Para mantener el criterio de diseño de acuerdo con la operativa de la planta piloto empleada para los estudios experimentales de la Sección 8.2.

8.6.4 Post-tratamiento

Fotocatálisis heterogénea

El proceso de decantación se realiza con el objetivo de separar las partículas de TiO_2 suspendidas presentes en el agua tras el tratamiento. Se ha comprobado que el pH del agua tratada tras este tratamiento se encuentra entre 6.5-7, con lo cual no es necesario reajustar el pH en este caso.

El proceso de decantación se realizará en cada uno de los tanques de recirculación del foto-reactor durante 24 horas, de acuerdo con los resultados experimentales mostrados en la Figura 8.7.

El lodo compuesto por TiO_2 será reutilizado en el siguiente tratamiento. Por su parte, el clarificado será retirado. Debe recordarse, como se comentó en el *Capítulo 1*, que el TiO_2 está clasificado como residuo peligroso según el Anexo II del Decreto 174/1994, por el que se aprueba el Reglamento de Control de Vertidos para la Protección del Dominio Público Hidráulico. Por ello, debe asegurarse la eliminación completa de las nanopartículas de TiO_2 del efluente tratado.

A pesar de que los estudios de sedimentación indican una correcta remoción de las partículas de TiO_2 , se aplicará una etapa de filtración al clarificado procedente del proceso de decantación para asegurar la eliminación total de partículas de TiO_2 . Se ha indicado que el empleo de filtros de arena u otros sistemas de filtración con selectividad superior a 1-5 μm no es apropiado para la recuperación de las partículas de TiO_2 salvo que se trabaje a valores de pH a los que la aglomeración de las partículas sea máxima (Chowdhury et al., 2011). Sin embargo, en este estudio el pH de trabajo se encuentra en el rango de pH aptos para la sedimentación de los catalizadores, de acuerdo con los datos mostrados en la *Sección 8.3.2*.

Se ha optado por el empleo de un filtro de cartucho, como el de la marca *BecoProtect*, modelo PG010, descrito en la *Sección 8.5.1.2*.

Foto-Fenton

El post-tratamiento a aplicar para el proceso foto-Fenton será análogo al empleado en el sistema de Fenton, detallado en la *Sección 8.5.4*.

8.7 Fotocatálisis heterogénea y foto-Fenton con luz UV-C.

En vista de la elevada área colectora necesaria para el tratamiento del agua residual objeto de estudio mediante técnicas de fotocatálisis solar, se decidió estudiar el empleo de luz artificial UV-C (254 nm). Se realizaron experimentos de fotólisis, UVC-H₂O₂, foto-Fenton y fotocatálisis heterogénea con TiO₂. El procedimiento experimental fue el descrito en el *Capítulo 3 – Sección 3.4.2.3*. Los ensayos fueron realizados con una disolución de 50 mg·L⁻¹ de imazalil en agua residual sintética (SW).

Los estudios de UVC-H₂O₂ fueron realizados con 306.90 mg·L⁻¹ de H₂O₂, de acuerdo a las necesidades estequiométricas de oxidación de 50 mg·L⁻¹ de imazalil, como se comentó en el *Capítulo 6 – Sección 6.2*.

Por su parte, los estudios de foto-Fenton fueron realizados empleando una concentración de Fe (II) de 10 mg·L⁻¹ y 76.73 mg·L⁻¹ de H₂O₂, de acuerdo a los mejores resultados obtenidos en el *Capítulo 6* para el tratamiento de un agua residual contaminada con 50 mg·L⁻¹ de imazalil.

Análogamente, de acuerdo con los resultados mostrados en el *Capítulo 5*, la carga de TiO₂ empleada en estos ensayos fue de 1 g·L⁻¹ y el catalizador estudiado fue Evonik P25.

Los resultados experimentales se muestran en la Figura 8.22.

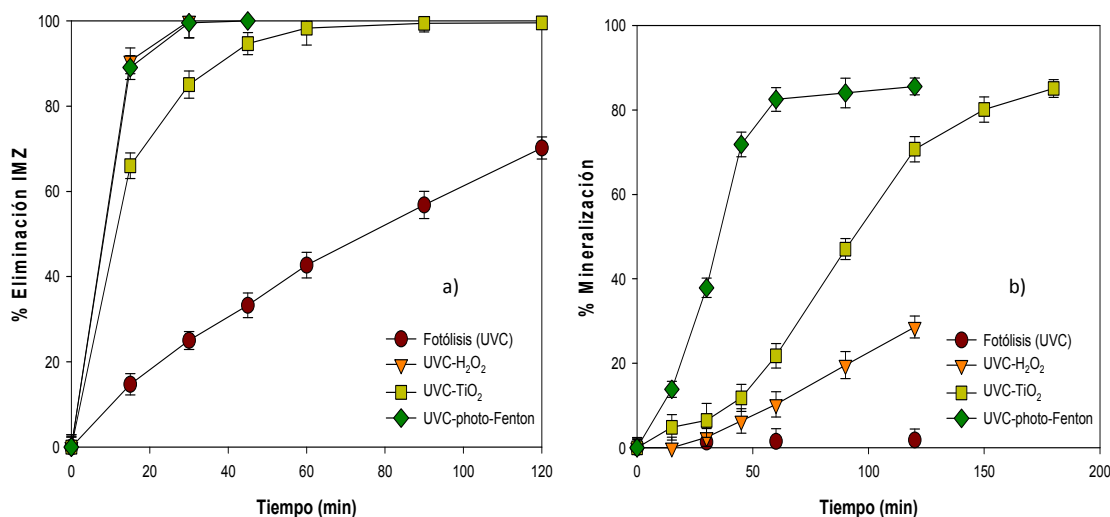


Figura 8.22. Conversión de IMZ y COT durante el tratamiento con reactor UV-C mediante fotólisis, UVC-H₂O₂, fotocatálisis con TiO₂ (Evonik P25) y foto-Fenton de una disolución de 50mg·L⁻¹ de imazalil en agua sintética (SW). Todos los ensayos fueron realizados a pH natural excepto la fotocatálisis con TiO₂ que fue realizada a pH 7.

De los resultados experimentales puede observarse que la fotólisis de imazalil a 254 nm produce la degradación progresiva del fungicida, pero no su mineralización completa. La adición de H_2O_2 al sistema produce la degradación casi instantánea del fungicida y una ligera mineralización. Los sistemas fotocatalíticos provocan una rápida eliminación de imazalil, pero es con el proceso foto-Fenton con el que se logra alcanzar una máxima tasa de mineralización (alrededor del 86%) en un menor tiempo de reacción (ver Figura 8.22.b). El consumo de H_2O_2 fue completo tras 60 minutos de reacción. La detoxificación hacia *Vibrio fischeri* y *Lemna minor* fue completa tras el tratamiento.

En cuanto al dimensionado del proceso, el pretratamiento y post-tratamiento será el mismo al descrito en las Secciones 8.6.1 y 8.6.4 para los procesos solares.

Considerando la etapa de reacción, se escalará el proceso mediante el empleo de reactores equivalentes al empleado en la experimentación, pero más grandes. Así, se ha calculado que se requieren 10 reactores *Polaris UV-100B*, que proporcionan un caudal de $22.8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ para lograr el tratamiento (usando una mineralización superior al 80% como criterio) de 10 m^3 de agua residual contaminada con $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de imazalil en 11 horas y 15 minutos para el proceso de foto-Fenton y 33 horas y 45 minutos para el empleo de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 .

En caso de fijar el tiempo de reacción en un menor valor, la mineralización proporcionada por el proceso de fotocatalisis con TiO_2 en dichas condiciones sería elevado, y la detoxificación sería completa hacia *Vibrio fischeri*, pero no se logra la detoxificación hacia *Lemna minor* hasta conseguir más del 80% de mineralización.

Las especificaciones técnicas del reactor *Polaris UV-100B* se detallan en la Tabla 8.16.

Tabla 8.16. Características del reactor UV-C.

Características	
Modelo	Polaris UV-100B
Caudal	$380 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
Nº de lámparas	8
Potencia lámpara	39 W
Duración lámpara	9000 h
Volumen útil	35.7 L
Presión máxima	8.62 bar
Dimensiones	940 x 220 mm

Características (cont.)	
Longitud de onda	254 nm
Dosis UV	30 mJ·cm ⁻²
	

8.8 Control de los procesos

Para lograr el correcto funcionamiento de los tratamientos empleados, se requerirá de un controlador de diversos parámetros fundamentales, como la temperatura, oxígeno disuelto, turbidez, pH o H₂O₂ en disolución.

Se ha escogido el controlador y regulador *DOSAControl serie 500*. Este equipo consiste en una unidad central para adquisición de datos que con el software para ordenador *Master Comm* también posibilita el control remoto (mando a distancia) de hasta 32 sensores.

Este sistema permite captar, en tiempo real, el estado operativo de cada regulador, programarlos, visualizar las alarmas e imprimir la actividad de todos los aparatos conectados o elaborar los correspondientes gráficos y diagramas de medición. Además, permite también enviar un informe *SMS* a uno o varios números.

Las especificaciones técnicas del equipo se encuentran detalladas en la Tabla 8.17.

Tabla 8.17. Especificaciones técnicas del controlador y regulador *DOSAControl DCW 250* para pH y peróxido de hidrógeno.

Características	
Sensor de temperatura	Modelo DosaTemp ETE Pt100 / 0 – 100 (0.1 °C)
Electrodo de pH	Modelo HGR ^(*) / 0 – 14 (0.01 pH)
Electrodo de O ₂ disuelto	Modelo MFOX 39 / 0 – 60 (0.01 mg·L ⁻¹)
Sensor para H ₂ O ₂	Modelo WP7MA-CC / 0 – 200 (0.1 mg·L ⁻¹)
Célula de turbidez	Modelo TU 40/ 0 – 40 (0.1 NTU)

Características (cont.)	
Medición de nivel	5 entradas para medición de nivel de llenado
Accionamiento	5 interruptores horarios para dosificación/agitación
Equipamiento de control	6 salidas para bombas dosificadoras/agitadores
Protección	IP65
Dimensiones	325 x 235 x 125 mm



(*) Los electrodos de pH Dosatronic tipo HGR están pensados para aplicación en aguas residuales contaminadas con sólidos. Pueden fabricarse de la longitud necesaria, según aplicación. El resto de sensores tiene una longitud de 225 mm.

Además del control de los parámetros mencionados, deben instalarse elementos que permitan la completa automatización del proceso.

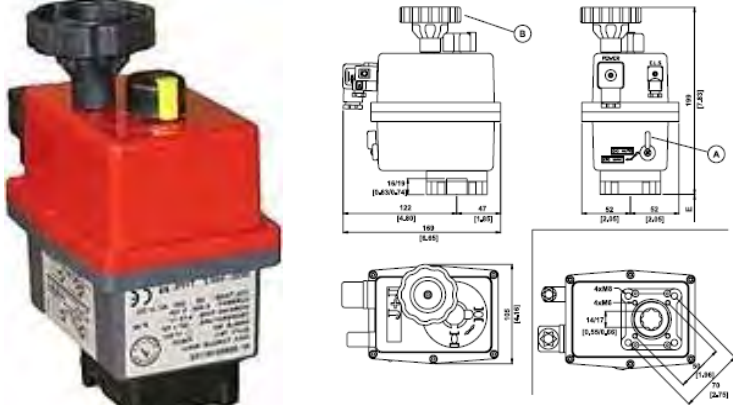
Por ello, se colocan varios turbidímetros a la salida de los sistemas de filtración, como método de control de la dirección del efluente: cuando la turbidez (como medida indirecta de los sólidos en suspensión) descienda por debajo de 1 NTU, según medidas tomadas en el laboratorio para aguas libres de sólidos en suspensión, el efluente es desviado hacia el depósito de almacenamiento del agua tratada. En caso contrario, el agua será llevada una vez más a la cabecera del proceso de filtración.

Para asistir los procesos automáticos se emplean válvulas actuadas eléctricamente, que regulan automáticamente el fluido.

Las válvulas eléctricas asociadas al proceso de vaciado del reactor son la válvula eléctrica marca *Cepex*, modelo *J2-L55* o similar. Sus características se muestran en la Tabla 8.18.

Tabla 8.18. Especificaciones técnicas de la válvula eléctrica Cepex J2-L55.

Especificaciones	
Ángulo de maniobra	90° -180° -270°
Consumo (W ± 5%)	74.8
Protección	IP65
Peso	1.8 kg



8.9 Estudio económico y comparativa entre procesos

Se ha demostrado en los apartados anteriores que el tratamiento de las aguas residuales agro-industriales estudiadas en esta tesis doctoral es posible mediante las técnicas desarrolladas: Fenton, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea con TiO_2 empleando irradiación solar o lámparas UV-C.

Se ha demostrado que, a nivel de planta piloto, todas las alternativas estudiadas son factibles. Por ello, se discernirá cuál de ellas será más adecuada para su aplicación a nivel industrial en base a la inversión económica necesaria para su puesta en marcha así como el coste de operación (expresado en €/m³ de agua tratada).

A continuación se resumen los costes de inversión para los distintos tratamientos. Se ha dividido el presupuesto por secciones atendiendo a las diferentes etapas del proceso: pretratamiento, adición de reactivos, reacción, post-tratamiento y control del proceso.

El coste de inversión por m³ de agua a tratar se calculará a partir de la siguiente ecuación (Jordá et al., 2011):

$$AC(\text{€/m}^3) = \frac{I(\text{€/año})}{V_T(\text{m}^3/\text{d}) \cdot D(\text{d/año})} \quad (8.4)$$

donde:

- AC es el coste de inversión por m^3 de agua a tratar.
- I es la inversión necesaria para instalar la planta de tratamiento, suponiendo que la inversión se asumirá en 10 años, igual al periodo de garantía del equipamiento.
- V_T es el volumen de agua a tratar por día de operación.
- D es el número de días de operación al año.

Tabla 8.19. Presupuesto de inversión.

	Fenton	Fotoc. TiO_2 solar	Foto-Fenton solar	Fotoc. TiO_2 y lámpara UV-C	Foto-Fenton con lámpara UV-C
Pretratamiento					
Decantador	6675	6675	6675	6675	6675
Sistema de filtración ($1\mu\text{m}$)	632 ^(*)	-	632	-	632
Microfiltración ($0.45\mu\text{m}$)	-	5213.59 ^(***)	-	5213.59	-
Reacción					
Sistema de dosificación	4196.75	3379.60	4196.75	4196.75	4196.75
Reactor con accesorios	7463.85	101164.45	101164.45	20483.85 ^(**)	20483.85
Post-tratamiento					
Decantador	-	-	-	6675	6675
Sistema de filtración ($1\mu\text{m}$)	632	632	632	632	632
Otros					
Automatismo	7988.05	7312.08	7988.05	7988.05	7988.05
Trasiego	1220.70	1994.12	1994.12	1394.70	1394.70
TOTAL / (€)	28808.35	126370.84	123282.37	53258.94	42002.35

^(*) Precio de los cartuchos de repuesto: 39.04€/unidad. Recambio previsto: tres veces al año.

^(**) Precio de las lámparas de repuesto: 43.90€/unidad. Duración de cada lámpara: 9000 horas. Recambio previsto: cada 7 años.

^(***) Precio de los filtros de repuesto: 360€/unidad. Recambio previsto: cuatro veces al año.

Teniendo en cuenta que se supondrá un único tratamiento por semana, es decir, 52 tratamientos al año, y para un volumen de agua a tratar de 10 m^3 , el coste de inversión por m^3 de agua será el especificado en la Tabla 8.20 para cada tratamiento.

Tabla 8.20. AC: coste de inversión por m³.

	Fenton	Fotoc. TiO ₂ solar	Foto-Fenton solar	Fotoc.TiO ₂ y lámpara UV-C	Foto-Fenton con lámpara UV-C
AC (€/m ³)	5.54	24.30	23.71	10.24	7.69

Son escasas las referencias bibliográficas en las que se desarrolla una evaluación económica para la aplicación de técnicas avanzadas de oxidación (Lucas, Peres & Li Puma, 2010; Méndez et al., 2015; Muñoz et al., 2008; Jordá et al., 2011).

Además del coste de inversión, deben calcularse los costes de operación y mantenimiento de la planta industrial. Los costes de operación incluyen los ítems: personal, mantenimiento, energía y reactivos.

Se ha descrito que los costes de personal para una planta de tratamiento de aguas convencional son de alrededor de 0.0712 €/m³ (Molinos-Senante, Hernández-Sancho & Sala-Garrido, 2010). Por tanto, se tomará este valor en la evaluación económica de este trabajo.

Los costes de mantenimiento de la planta se han estimado en un 2% del coste de inversión; es decir 0.02AC, expresado por m³ de agua a tratar (Muñoz et al., 2008).

El coste energético puede ser estimado a partir de la potencia de los equipos (principalmente agitador, lámparas y/o bombeo), en kW, multiplicado por el tiempo de operación en horas, t_R , y dividido por el volumen de agua a tratar, V_T . Debe considerarse además el coste del kWh, estimado en 0.12€.

El coste de reactivos se calcula a partir de la concentración empleada multiplicada por el precio unitario, P.

Considerando lo expuesto, los costes de operación por cada m³ de agua a tratar puede calcularse a partir de la ecuación 8.5.

$$OC \left(\frac{\text{€}}{\text{m}^3} \right) = 0.0712 + 0.02 \cdot AC + C \cdot P + 0.12 \cdot \frac{E \cdot t_R}{V_T} \quad (8.5)$$

En la Tabla 8.21 se pueden consultar los costes de operación resultantes para cada tratamiento.

Tabla 8.21. OC: coste de operación por m³.

	Fenton	Fotoc. TiO ₂ solar	Foto-Fenton solar	Fotoc.TiO ₂ y lámpara UV-C	Foto-Fenton con lámpara UV-C
Personal (€/m³)	0.0712	0.0712	0.0712	0.0712	0.0712
Mantenimiento (€/m³)	0.11	0.49	0.47	0.20	0.11
Reactivos (€/m³)	1.63	0.67 ^(**)	1.04	0.67	1.04
Potencia media (kW)^(*)	1.75	3	3	6.12	6.12
Energía (€/m³)	0.02	1.35	0.67	2.48	0.83
TOTAL OC (€/m³)	1.83	2.58	2.25	3.42	2.05

^(*) Considerando solamente la etapa de reacción.

^(**) Suponiendo que no sea necesario el reemplazo de TiO₂ en un año de operación.

Teniendo en cuenta los costes de inversión, mostrados en la Tabla 8.20, las técnicas solares no resultarían económicamente atractivas, siendo su presupuesto de inversión más del doble del necesario para la instalación de sistemas basados en reactores con lámparas UV-C o el reactor de Fenton. Esta última es la técnica más rentable desde el punto de vista de la inversión inicial.

En cuanto a los costes de operación, cabe destacar que las técnicas con mayor coste de reactivos son aquellas en las que debe emplearse peróxido de hidrógeno; es decir, las basadas en los procesos de Fenton y foto-Fenton.

Sin embargo, los procesos de mayor coste de operación son aquellos en el consumo energético es mayor, es decir, los basados en el empleo de lámparas. Ello no implica que sean las técnicas de mayor coste global.

El coste total (inversión más operación) durante los años de amortización para las distintas técnicas se detalla en la Tabla 8.22.

Tabla 8.22. TC: coste global por m³.

	Fenton	Fotoc. TiO ₂ solar	Foto-Fenton solar	Fotoc.TiO ₂ y lámpara UV-C	Foto-Fenton con lámpara UV-C
TOTAL TC (€/m³)	7.37	26.88	25.96	13.66	9.74

A partir de los costes totales mostrados, se concluye que la mejor técnica desde el punto de vista económico es la técnica de Fenton, seguida de las técnicas que emplean reactores con lámparas.

Sin embargo, a la hora de escoger un proceso u otro debe considerarse además de las cuestiones económicas, la eficiencia técnica de los procesos. En la Tabla 8.23 se resumen los rendimientos obtenidos en cada caso.

Los datos de fotocátalisis con TiO_2 proporcionados son para el catalizador Evonik P25, ya que con este catalizador se obtienen los mayores porcentajes de mineralización. Se muestran los resultados obtenidos con agua residual procedente de la empresa 1.

Tabla 8.23. Rendimiento de los distintos procesos.

	Fenton	Fotoc. TiO_2 solar	Foto-Fenton solar	Fotoc. TiO_2 y lámpara UV-C	Foto-Fenton con lámpara UV-C
Tiempo reacción (h,min)	1h	37h24min	18h32min	33h45min	11h15min
% Eliminación IMZ	100	100	100	100	100
% Mineralización	74	84	71	85	86
Detoxificación (<i>V. fischeri</i> y <i>L. minor</i>)	Si	Si	Si	Si	Si

Se observa de los resultados que la eliminación de imazalil es completa para cualquiera de las técnicas estudiadas, al igual que la detoxificación, y que los porcentajes de mineralización son similares.

La mayor mineralización se obtiene para las técnicas de fotocátalisis con TiO_2 y foto-Fenton con lámparas UV-C. Sin embargo, el proceso de Fenton requiere de sólo una hora de reacción para lograr un 74% de mineralización.

Por otra parte, cabe esperar que el grado de mineralización al emplear las técnicas de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , ya sea solar o con lámparas, aumente si se incrementa el tiempo de reacción.

Atendiendo al menor coste de inversión, operación y a la viabilidad técnica, se recomienda preferentemente la configuración de Fenton para el tratamiento de aguas residuales conteniendo imazalil, en condiciones similares a las estudiadas en esta tesis doctoral.

Cabe destacar, sin embargo, que la elección de un tratamiento u otro dependerá, en cada caso, de la matriz acuosa en la que se encuentre el imazalil. Por ello, deben realizarse siempre pruebas a escala de laboratorio antes de decidir la implantación de una tecnología para el tratamiento de este tipo de aguas residuales.

8.10 Conclusiones

A continuación se resumen los resultados más relevantes de este capítulo.

- Debe realizarse un pretratamiento del agua residual a tratar con objeto de eliminar los sólidos en suspensión, turbidez y microorganismos presentes en el medio, ya que estos parámetros afectan negativamente a la eficiencia de las técnicas avanzadas de oxidación estudiadas para la eliminación de imazalil de las aguas.
- El pretratamiento escogido se compone de una serie de etapas, que incluyen un proceso de floculación y decantación, seguido de filtración o adición de una dosis adicional de peróxido de hidrógeno en aquellos procesos, como Fenton y foto-Fenton, que requieren de tal reactivo.
- Las técnicas estudiadas fueron: Fenton, foto-Fenton y fotocátalisis con TiO_2 . Aquellas técnicas con requerimientos de irradiación fueron estudiadas bajo luz solar y también con un sistema de lámparas UV-C.
- En todos los casos se logró la eliminación del 100% del imazalil.
- La fotocátalisis con TiO_2 solar ofrece buenos resultados, siendo el porcentaje de mineralización variable dependiendo de si la matriz de trabajo contiene iones bicarbonato. A pesar de ello, en todos los casos se logró la detoxificación (considerando los ensayos con *Vibrio fischeri* y *Lemna minor*). Se requieren en este caso $20 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ para la eliminación total del fungicida imazalil.
- La reutilización del TiO_2 se comprobó experimentalmente durante seis ciclos, sin pérdida de eficiencia.
- La sedimentación del TiO_2 resulta favorecida a aquellos valores de pH cercanos al pH_{PZC} del mismo, por lo que la reutilización del catalizador resulta sencilla.
- La técnica de foto-Fenton solar ofrece ciertas ventajas, como por ejemplo un requerimiento energético menor para lograr los mismos resultados que los obtenidos mediante fotocátalisis con TiO_2 . Así sólo son necesarios $5 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ para la eliminación completa del imazalil mediante foto-Fenton solar, considerando una adición de Fe (II) de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $76.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrógeno. La detoxificación también se alcanza mediante esta técnica.
- El proceso de Fenton requiere de menores tiempos de reacción (entre 30 minutos y una hora) para lograr grados de mineralización de hasta 74%. En esta ocasión, teniendo en cuenta que las cantidades de Fe (II) y peróxido de hidrógeno añadidas al

sistema son seis y dos veces superiores a las añadidas en el proceso foto-Fenton, la oxidación del 100% de imazalil se consigue instantáneamente.

- Todos los tratamientos aumentan la biodegradabilidad del efluente.
- El empleo de reactores con lámparas UV-C radican en resultados equiparables a los obtenidos en el sistema solar.
- En cuanto al diseño de una planta de tratamiento para 10 m³ de agua contaminada con imazalil, el coste de inversión es muy superior para los procesos solares que para la configuración Fenton o de reactor con lámparas.
- Considerado los costes de operación, éstos son menores para los sistemas que no emplean lámparas.

8.11 Referencias

- Arroyave Rojas, J. A., Garcés Giraldo, L. F., Cruz Castellanos, A. F. (2007). Fotodegradación de las aguas residuales con pesticida Mertect en la industria bananera empleando fotocátalisis con dióxido de titanio y lámpara de luz ultravioleta. *Revista Lasallista de Investigación*, 4 (1), 1–7.
- Candal, R. J., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Santos, E. V., Jimenez, A. (2001). Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis. En Blesa, M. A.: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea (vol. 2, pp. 143-163). La Plata, Argentina: ByToner.
- Carra, I., Malato, S., Jiménez, M., Maldonado, M. I. & Sánchez Pérez, J. A. (2014). Microcontaminant removal by solar photo-Fenton at natural pH run with sequential and continuous iron additions. *Chemical Engineering Journal*, 235, 132–140.
- Chiemchaisri, W., Chiemchaisri, C., Dumrongsukit, C., Threedeach, S., Ngo, H. H., Vigneswaran, S. (2011). Removal of water-borne microorganisms in floating media filter-microfiltration system for water treatment. *Bioresource Technology*, 102 (9), 5438–43.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, 44 (10), 2997–3027.
- Chowdhury, I., Hong, Y., Honda, R. J., Walker, S. L. (2011). Mechanisms of TiO₂ nanoparticle transport in porous media: role of solution chemistry, nanoparticle concentration, and flowrate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360 (2), 548–55.

- Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., Nieves, F. J. (2003). Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research*, 37 (13), 3180–3188.
- Gálvez, J. B. (2001a). El reactor solar fotocatalítico : estado del arte. *En* Blesa, M. A.: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea (vol. 2, pp. 277-302). La Plata, Argentina: ByToner.
- Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Peral, J., Sánchez, B., Cardona, I. (2001b). Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. *En* Blesa, M. A.: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea (vol. 2, pp. 245-266). La Plata, Argentina: ByToner.
- Hazime, R., Ferronato, C., Fine, L., Salvador, A., Jaber, F., Chovelon, J. M. (2012). Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 90–99.
- Hazime, R., Nguyen, Q. H., Ferronato, C., Huynh, T. K. X., Jaber, F., Chovelon, J. (2013). Optimization of imazalil removal in the system UV/TiO₂/K₂S₂O₈ using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133, 519–526.
- Hazime, R., Nguyen, Q. H., Ferronato, C., Salvador, A., Jaber, F., Chovelon, J. (2014). Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 286–291.
- Kishimoto, N., Kitamura, T., Kato, M., Otsu, H. (2013). Reusability of iron sludge as an iron source for the electrochemical Fenton-type process using Fe²⁺/HOCl system. *Water Research*, 47 (5), 1919–27.
- Liu, X., Chen, G. & Su, C. (2011). Effects of material properties on sedimentation and aggregation of titanium dioxide nanoparticles of anatase and rutile in the aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363 (1), 84–91.
- Lucas, M. S., Peres, J. A. & Li Puma, G. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 72 (3), 235–241.

- Luo, M., Bowden, D. & Brimblecombe, P. (2009). Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H_2O_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 85 (3-4), 201–206.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (1), 1–15.
- Medina Jiménez, F. (2008). Dotación hídrica de la platanera en la zona de telde. Las Palmas de Gran Canaria, España: Cabildo de Gran Canaria.
- Molinos-Senante, M., Hernández-Sancho, F., Sala-Garrido, R. (2010). Economic feasibility study for wastewater treatment: a cost-benefit analysis. *The Science of the Total Environment*, 408 (20), 4396–402.
- Moncayo-Lasso, A., Pulgarin, C. & Benítez, N. (2008). Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. *Water Research*, 42 (15), 4125–32.
- Muñoz, I., Malato, S., Rodríguez, A., Domènech, X. (2008). Integration of environmental and economic performance of processes. Case study on advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11 (2), 270–275.
- Nieves, F. J. (1999). The role of n potential in the colloidal stability of different TiO_2 / electrolyte solution interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 148, 231–243.
- Orozco Berrenetxea, C., Pérez Serrano, A., González Delgado, M. N., Rodríguez Vidal, F. J., Alfayate Blanco, J. M. (2003). Contaminación ambiental. Una visión desde la química. (p. 661). Madrid, España: Ediciones Paraninfo.
- Ortega Méndez, J. A., Herrera Melián, J. A., Araña, J., Doña Rodríguez, J. M., González Díaz, O., Pérez Peña, J. (2015). Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol–formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 63–73.
- Perry, R. (1994). Tomo II. In *Manual del ingeniero químico* (5a ed. p. 816). México: McGraw-Hill.

- Romanello, M. B. & Fidalgo de Cortalezzi, M. M. (2013). An experimental study on the aggregation of TiO₂ nanoparticles under environmentally relevant conditions. *Water Research*, 47 (12), 3887–3898.
- Rubio, D., Nebot, E., Casanueva, J. F., Pulgarin, C. (2013). Comparative effect of simulated solar light, UV, UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV-Vis/H₂O₂/Fe^{2+,3+}) in the *Escherichia coli* inactivation in artificial seawater. *Water Research*, 47 (16), 6367–79.
- Santiago, D. E., Araña, J., González-Díaz, O., Alemán-Dominguez, M. E., Acosta-Dacal, A. C., Fernandez-Rodríguez, C., Pérez-Peña, J., Doña-Rodríguez, J. M. (2014). Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 284–292.
- Santiago, D. E., Doña-Rodríguez, J. M., Araña, J., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O., Pérez-Peña, J., Silva, A. M. T. (2013). Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139, 391–400.
- Santiago, D. E., Espino-Estévez, M. R., González, G. V., Araña, J., González-Díaz, O., Doña-Rodríguez, J. M. (2015). Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO₂ photoreactor. *Applied Catalysis A: General*, 498, 1–9.
- Santos-Juanes Jordá, L., Ballesteros Martín, M. M., Ortega Gómez, E., Cabrera Reina, a, Román Sánchez, I. M., Casas López, J. L., Sánchez Pérez, J. A. (2011). Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: the keys for increasing plant efficiency. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3), 1924–9.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, 90-123.
- Teresa, M. & Ascencio, L. (2001). Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones. *En* Blesa, M. A.: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea (vol. 2, pp. 63–72). La Plata, Argentina: ByToner.

CAPÍTULO 9

CHAPTER 9

Conclusiones generales

General conclusions



9 Conclusiones generales

Las principales conclusiones derivadas del trabajo de esta tesis doctoral se enumeran a continuación.

- El compuesto imazalil puede ser eliminado totalmente mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , siendo los catalizadores más adecuados para ello aquellos con un mayor tamaño de cristalito de anatasa, ya que el fungicida es degradado principalmente por la vía de radicales libres. La detoxificación de la muestra se logra para los organismos *Vibrio fischeri* y *Lemna minor*.
- La presencia de iones cloruro, sulfato y bicarbonato en la matriz acuosa inhibe la mineralización, dependiendo del pH de trabajo, debido a la adsorción de los iones sobre el catalizador (TiO_2).
- Los cationes mono- y divalentes, en general, no provocan efectos inhibitorios. Sin embargo, el aluminio disuelto inhibe completamente la mineralización debido a su fuerte adsorción sobre el catalizador (TiO_2).
- Mantener el pH de trabajo en torno a 7 (cercano al pH_{PZC} de los catalizadores de TiO_2) previene la interacción de iones con la superficie del catalizador, y por tanto, en estas condiciones específicas es posible obtener elevados rendimientos en la degradación y mineralización de imazalil presente en agua residual.
- Asimismo, los microorganismos y posibles trazas de turbidez provocan un efecto negativo sobre la actividad fotocatalítica, por lo que deben eliminarse antes de aplicar el tratamiento.
- La adición de GO hasta un 4% p/p produce un efecto positivo sobre la actividad de los catalizadores de TiO_2 .
- El soportado de los catalizadores (TiO_2) sobre varios materiales magnéticos indica que el material $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ es un buen soporte para el catalizador. Estos materiales lixivian hierro a pH ácido, con lo que pueden ser empleados en lo que serían procesos de foto-Fenton heterogéneo.
- La reutilización de todos los catalizadores a base de TiO_2 estudiados es posible, manteniéndose la actividad tras varios reusos.
- Mediante el empleo de Fenton o foto-Fenton se logra la eliminación instantánea de imazalil de las aguas residuales. Las concentraciones de Fe (II) y H_2O_2 necesarias para lograr la detoxificación de la muestra es considerablemente menor si se emplea el proceso de foto-Fenton.

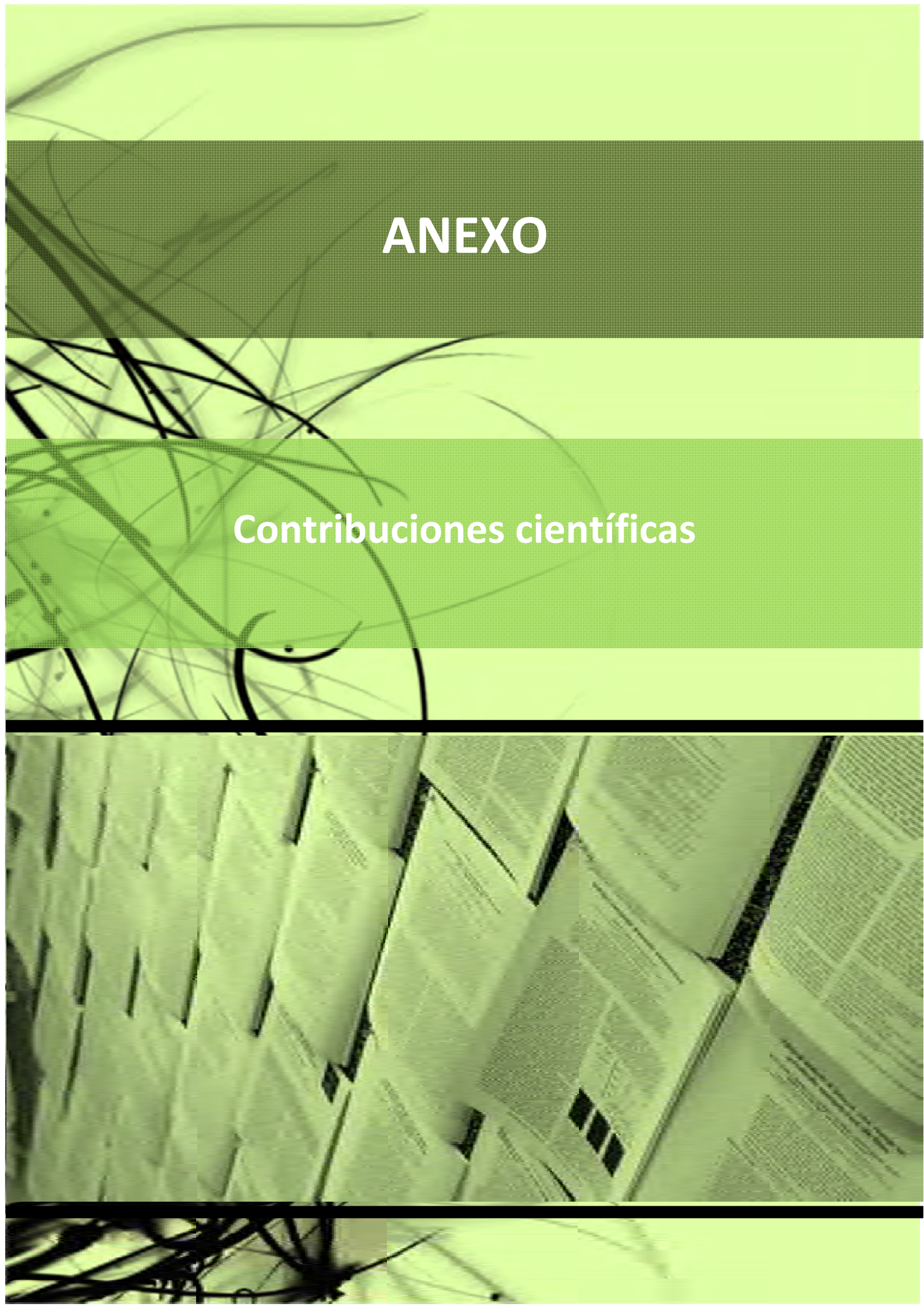
- La complejación del hierro con los iones cloruro y sulfato es el factor limitante de estas técnicas en su aplicación a aguas residuales. Este efecto se puede mitigar añadiendo mayores dosis de Fe (II).
- La turbidez y microorganismos también inhiben la eficiencia de los procesos homogéneos, por lo que el agua a tratar debe ser consecuentemente pretratada.
- El diseño factorial realizado ha permitido determinar que la dosis de Fe (II) a añadir es la variable más significativa del sistema.
- La técnica de foto-Fenton solar requiere menor gasto energético para lograr los mismos resultados que los obtenidos mediante fotocátalisis con TiO_2 . Por otra parte, el proceso de Fenton requiere de los menores tiempos de reacción para lograr grados de mineralización de hasta 74%.
- El empleo de reactores con lámparas UV-C radican en resultados equiparables a los obtenidos en el sistema solar.
- Sin embargo, a partir del diseño de una planta para el tratamiento de 10 m^3 de agua residual contaminada con imazalil, el coste de inversión es muy superior para los procesos solares que para la configuración Fenton o de reactor con lámparas UV-C.
- Desde un punto de vista técnico, todos los tratamientos aumentan la biodegradabilidad del efluente y pueden ser empleados para tratar aguas contaminadas con imazalil adecuadamente.

General conclusions

The main conclusions derived from the work included in this PhD Thesis are listed below.

- The compound imazalil may be totally removed by heterogeneous TiO_2 photocatalysis being most suitable for this purpose those catalysts with higher anatase crystallite size as the fungicide is degraded mainly by means of free radicals. Detoxification is achieved for *Vibrio fischeri* and *Lemna minor*.
- The presence of chloride, sulfate and/or bicarbonate ions in the water matrix inhibits mineralization depending on the working pH due to adsorption of ions on the TiO_2 .
- Generally, mono- and divalent cations do not cause inhibitory effects. However, dissolved aluminum completely hinders mineralization because of its strong adsorption onto the catalyst (TiO_2).
- The interaction of ions with the TiO_2 catalyst surface is prevented if the working pH is maintained around 7 (near the PZC of the photocatalysts) and, thus, under these specific conditions, high degradation and mineralization yields can be obtained for wastewaters containing imazalil.
- Microorganisms and possible traces of turbidity cause a negative effect on the photocatalytic activity, so these must be removed prior to treatment.
- The addition of 4% wt. GO has a positive effect on the activity of TiO_2 catalysts.
- The immobilization of TiO_2 on different magnetic materials indicates that $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ is a good support for the catalyst. The resulting materials leach iron at acid pH, and thus the magnetic solids can be employed in heterogeneous photo-Fenton processes.
- All the studied TiO_2 -based catalysts may be reused and no activity loss is observed after several uses.
- Imazalil is instantly removed from wastewater by using Fenton or photo-Fenton. The necessary Fe (II) and H_2O_2 to attain the detoxification of this wastewater are much lower for the photo-Fenton process.
- Complexation of iron with chloride and sulphate ions is the limiting factor for the Fenton techniques. This effect can be mitigated by adding higher doses of Fe (II).
- Turbidity and microorganisms also inhibit the efficiency of homogeneous processes, so the water to be treated should be pretreated accordingly.
- Results from the factorial design indicate that the Fe (II) dose is the most significant parameter in the Fenton and photo-Fenton processes.

- Solar photo-Fenton requires less energy to achieve the same results as those obtained by photocatalysis with TiO_2 . On the other hand, the Fenton process requires shorter reaction times to achieve degrees of mineralization of up to 74 %.
- The use of reactors with UV-C lamps provides comparable results to those obtained with the solar system.
- However, from the economic evaluation for the design of a plant to treat 10 m^3 of wastewater contaminated with imazalil, the investment cost is much higher for solar reactors than for the Fenton reactor or the UV-C systems.
- From a technical point of view, all treatments increase the biodegradability of the effluent and can be used to treat water contaminated with imazalil.



ANEXO

Contribuciones científicas

10 Anexo: contribuciones científicas

Algunos de los resultados relacionados con este trabajo de tesis doctoral se recogen en los siguientes artículos:

- Dunia E. Santiago, José M. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña, Adrián M.T. Silva. *Applied Catalysis B: Environmental* 138–139 (2013) 391-400.
- Dunia E. Santiago, J. Araña, O. González-Díaz, M.E. Alemán-Dominguez, Andrea C. Acosta-Dacal, C. Fernandez-Rodríguez, J. Pérez-Peña, José M. Doña-Rodríguez. *Applied Catalysis B: Environmental* 156–157 (2014) 284-292.
- Dunia E. Santiago, M.R. Espino-Estévez, Gabriel V. González, J. Araña, O. González-Díaz, J.M. Doña-Rodríguez. *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 1-9.
- Dunia E. Santiago, J. Araña, O. González-Díaz, E. Henríquez-Cárdenes, J.A. Ortega-Méndez, E. Pulido-Melián, José M. Doña-Rodríguez, J. Pérez-Peña. *Desalination and Water Treatment*. DOI: 10.1080/19443994.2015.1061452.

y han dado lugar a las siguientes presentaciones en congresos internacionales:

- “Photocatalytic degradation of the fungicide imazalil using TiO₂ immobilized on different supports (glass, fire brick and alumina foam)”, IWA World Water Congress and Exhibition, Lisboa (Portugal), 2014.
- “Scale-up and economic assessment of a Fenton process to treat agro-industrial wastewater”, IWA World Water Congress and Exhibition, Lisboa (Portugal), 2014.
- “Treatment Of Agro-Industrial Wastewater By Different Advanced Oxidation Processes (AOPs): A Comparative Study, 8th European meeting on Solar chemistry and Photocatalysis: environmental applications (SPEA 8), Tesalónica (Grecia), 2014.
- “Role of Primary Active Species in the Photodegradation of the Fungicide Imazalil using Different Photocatalysts, 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, Almería (España), 2013.
- “Photocatalytic Degradation of the Fungicide Imazalil by Means of Supported TiO₂, 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, Almería (España), 2013.
- “Photocatalytic degradation of commercial imazalil sulphate (Fruitgard IS 7.5) using different TiO₂ photocatalysts, 7th European meeting on Solar chemistry and Photocatalysis: environmental applications (SPEA 7), Oporto (Portugal), 2012.

- “Degradation and detoxification of banana postharvest treatment water using advanced oxidation techniques”, III Jornadas Ibéricas de Fotoquímica, Granada (España), 2011.