


Tesis Doctoral



Descontaminación
de aguas mediante
adsorción y
fotocatálisis
heterogénea

JUNIO 2019
Las Palmas de Gran Canaria

Doctorado en Ingenierías
Química, Mecánica y de
Fabricación (QUIMEFA)

M^a Ariadna Martín González



Programa de Doctorado en Ingenierías Química, Mecánica y de Fabricación (QUIMEFA)

Escuela de Doctorado de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

“Descontaminación de aguas mediante adsorción y fotocatalisis heterogénea”

Tesis Doctoral presentada por D^a. M^a Ariadna Martín González

Dirigida por D. José Miguel Doña Rodríguez

Codirigida por D. Pedro Susial Badajoz

El Director

El Codirector

La Doctoranda

En Las Palmas de Gran Canaria, a 30 de mayo de 2019

A mis padres.

A Adrián y a mi gran familia de 4 patitas.

“You shoot me down, but I won't fall, I am titanium”

David Guetta ft. Sia (2011)

Agradecimientos

Esta Tesis ha supuesto un largo trabajo, que ha requerido mi dedicación y energía durante los últimos 6 años de mi vida. Cerrar esta etapa no hubiera sido posible, sin el aliento y la ayuda de entidades y numerosas personas, a las que deseo manifestar en las siguientes líneas mi más sincero agradecimiento.

Me gustaría dar las gracias a la Agencia Canaria de Investigación, Innovación y Sociedad de la Información del Gobierno de Canarias y al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte del Gobierno de España por la concesión de ayudas para el desarrollo de esta Tesis.

Agradecer a mis directores de Tesis, José Miguel Doña Rodríguez y Pedro Susial Badajoz, su dedicación y apoyo durante estos años de formación. Gracias a Cristina Fernández Rodríguez, por su ayuda y orientación en el desarrollo del capítulo 3 de este trabajo. Un gracias enorme para Óscar González Díaz, por contestar con paciencia a mis infinitas y quisquillosas preguntas, por su cercanía y por reforzar mi seguridad.

Gracias también a mi querida *Fefa*, Omayra Domínguez Santana, Técnico de Laboratorio, por su positivismo y su ayuda, de gran calidad. Asimismo, agradecer a Ezequiel Henríquez Cárdenes, Técnico de Laboratorio *Sheldoniano*, por su ayuda en la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X de un gran número de muestras recogidas en este trabajo. Mi gratitud a ambos por su amistad y su soporte técnico.

A mis compañeros del grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, por los buenos momentos compartidos, incluidos los incontables desayunos temáticos para los que siempre había cabida. A mi querida Loli, por el *tráfico* constante de caramelos, chicles y sonrisas, gracias por ayudarme a encontrarme: eres una *brújula* infalible.

Expresar mi agradecimiento también a José Alberto Herrera Melián, por facilitarme los desechos de palmera que dieron pie al capítulo 2 de esta Tesis. Gracias por tu amabilidad y tus aportaciones.

Al personal de las diferentes unidades de otras universidades nacionales en las que se desarrollaron pruebas de caracterización de los diferentes materiales utilizados. Especialmente, a Ion Such Basáñez de la Unidad de Análisis Térmico y Sólidos Porosos de la Universidad de Alicante, por su cordialidad y su gran paciencia ante mis innumerables preguntas sobre el tratamiento de los datos de adsorción física de N₂. Un gracias especial para Joaquín Silvestre Albero del Laboratorio de Materiales Avanzados de la misma universidad, por su orientación en múltiples y variadas cuestiones relativas a los carbones activados, y por su trato cercano. Por supuesto, a Francisco Rodríguez Reinoso, por su afable ayuda con dudas conceptuales relativas a dicha técnica de caracterización.

Dar las gracias también a la compañía hortofrutícola local que ha colaborado con esta Tesis, abriendo sus puertas y facilitando el muestreo y la recogida de aguas reales siempre que fue necesario, sin objeción alguna.

Gracias al personal del Laboratorio de Control Analítico de Fuentes Medioambientales de nuestra universidad por la caracterización de los efluentes reales estudiados.

Por último, mil gracias a mi familia, en especial a mis padres por creer en mí más de lo que yo misma creo, a mi tía Bella por su preocupación constante, a mis princesas Irene y Claudia por arrancarme sonrisas en los momentos grises, y a mi hermana Nayra por sus *chutes* de motivación. Mi gratitud infinita a mi *familia peluda* por su cariño incondicional. A mis amigas Ángela (*muñequita Zen*) y Yolanda (*You*) por su comprensión y apoyo.

Y como no, a ti Adrián, por ser, estar y resistir: gracias por ser mi *yang*.



Resumen

Durante el procesamiento post-cosecha de frutas y hortalizas, las cooperativas hortofrutícolas aplican diferentes productos tales como pesticidas, los cuales permiten prolongar la perdurabilidad de estos productos agrícolas en el mercado, a expensas de generar efluentes contaminados, los cuales, si no son tratados convenientemente, constituyen un problema medioambiental de importancia.

Si bien es cierto que lo correcto es que dichas compañías integren en sus instalaciones sistemas de tratamiento de estas corrientes contaminadas, se tiene constancia de cooperativas que derivan, directamente, estos efluentes sin tratar a la red de alcantarillado público.

En el marco anterior, surge la presente Tesis Doctoral, cuyo objetivo fundamental es proponer soluciones tecnológicas efectivas para la depuración de este tipo de efluentes. Como caso práctico, se selecciona una compañía hortofrutícola ubicada en la isla de Gran Canaria, que utiliza el fungicida Imazalil para prevenir la enfermedad conocida como *podrición de corona*, que afecta a los racimos de plátano. Esta cooperativa utiliza 2 métodos diferentes de aplicación de este fitosanitario, dando lugar a 2 tipos de efluentes, con distinta carga de pesticida: entre 400 y 450 mg·L⁻¹ (pulverización) y próxima a 15 mg·L⁻¹ (cascada).

En la primera parte experimental de esta Tesis, se aborda el tratamiento de la corriente con elevada concentración de Imazalil mediante adsorción con carbones activados de síntesis propia, obtenidos a partir de los restos de poda de palmera canaria, y con carbones activados comerciales en formatos polvo y tela. Mientras que la segunda, se centra en el tratamiento del efluente con concentración moderada por medio de fotocátalisis heterogénea con fotocatalizador comercial depositado sobre soportes macroporosos reticulados.

Índice

CAPÍTULO 1: REVISIÓN TEÓRICA, ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE LA TESIS	18
GLOSARIO	20
1.1 MARCO TEÓRICO	22
1.1.1 Los pesticidas como contaminantes de las aguas	22
1.1.2 La adsorción como técnica de descontaminación de aguas	32
1.1.2.1 Conceptos básicos	32
1.1.2.2 Factores que afectan al proceso de adsorción	35
1.1.2.2.1 Relacionados con el adsorbente	35
1.1.2.2.2 Relacionados con el adsorbato	38
1.1.2.2.3 Otros factores fisicoquímicos	40
1.1.2.3 Tipos de adsorbentes	51
1.1.2.3.1 Adsorbentes industriales	54
1.1.2.3.1.1 Adsorbentes poliméricos	54
1.1.2.3.1.2 Adsorbentes oxídicos	55
1.1.2.3.1.3 Zeolitas sintéticas	57
1.1.2.3.1.4 Carbón activado	57
1.1.2.3.1.4.1 Historia	58
1.1.2.3.1.4.2 Definición y estructura	60
1.1.2.3.1.4.3 Métodos de síntesis	62
1.1.2.3.1.4.4 Modificaciones para aplicaciones específicas	83
1.1.2.3.1.4.5 Formatos	88
1.1.2.3.1.4.6 Regeneración	97
1.1.2.3.1.4.7 Ventajas e inconvenientes de la adsorción con carbón activado	100
1.1.3 La fotocatalisis heterogénea como técnica de descontaminación de aguas	102
1.1.3.1 Definición, clasificación, descripción y comparación de las Técnicas Avanzadas de Oxidación	102
1.1.3.2 Fotocatalisis heterogénea	135
1.1.3.2.1 Conceptos básicos y mecanismo general	135
1.1.3.2.2 Tipos de fotocatalizadores y requisitos de un buen fotocatalizador	138
1.1.3.2.2.1 TiO ₂	145

1.1.3.2.2.1.1 Historia	145
1.1.3.2.2.1.2 Formas cristalinas	147
1.1.3.2.2.1.3 Cinética de los procesos primarios	153
1.1.3.2.2.1.4 Métodos de síntesis	155
1.1.3.2.2.1.5 Estrategias de mejora	164
1.1.3.2.2.1.6 Factores que afectan a la TAO TiO ₂ /UV	173
1.1.3.2.2.1.7 Ventajas e inconvenientes de la TAO TiO ₂ /UV	184
1.2 ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE LA TESIS	186
1.3 REFERENCIAS	192
CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE RESTOS DE PODA DE PALMERA CANARIA. CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS SINTETIZADOS Y COMERCIALES EN LA ELIMINACIÓN DE IMAZALIL	212
GLOSARIO	214
2.1 INTRODUCCIÓN	220
2.1.1 La palmera y el aprovechamiento de sus desechos	220
2.1.2 El Imazalil como contaminante de las aguas	224
2.2 OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS	236
2.3 METODOLOGÍA	238
2.3.1 Preparación del biosorbente y síntesis de los carbones activados	238
2.3.2 Caracterización del biosorbente y de los carbones activados	246
2.3.2.1 Adsorción física de N ₂ a -196 °C	246
2.3.2.1.1 Procedimientos de estimación de parámetros texturales y obtención de Distribución de Tamaño de Poro	251
2.3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a sonda de análisis de Energías Dispersivas de Rayos X (SEM-EDX)	257
2.3.2.3 Determinación del valor del pH en el punto de carga cero (pH _{ZPC})	258
2.3.2.4 Análisis Elemental (EA)	261
2.3.2.5 Determinación del contenido en cenizas y composición de las mismas	262
2.3.2.6 Determinación de las entalpías de inmersión en agua y benceno	263
2.3.3 Ensayos de adsorción de Imazalil	264
2.3.3.1 Obtención de las cinéticas de adsorción	264
2.3.3.2 Extracción de las isothermas de adsorción	271

2.3.3.3 Comparativa de biosorbentes	276
2.3.3.4 Eliminación de Imazalil de un efluente real con carbones activados comerciales	278
2.4 RESULTADOS	287
2.4.1 Evolución del proceso de lavado de los carbonizados y rendimientos de producción	287
2.4.2 Características del biosorbente y de los carbones activados	290
2.4.2.1 Parámetros texturales	291
2.4.2.2 Morfología y composición química superficial	301
2.4.2.3 Valor del pH en el punto de carga cero	309
2.4.2.4 Composición elemental, aromaticidad y polaridad	311
2.4.2.5 Contenido en cenizas y composición de las mismas	314
2.4.2.6 Hidrofobicidad	317
2.4.3 Adsorción de IMZ en agua ultrapura	320
2.4.3.1 Cinéticas de adsorción	320
2.4.3.1.1 Efecto de la concentración inicial de IMZ	320
2.4.3.1.2 Efecto del pH inicial	327
2.4.3.1.2.1 Protonación del IMZ	341
2.4.3.1.3 Efecto de la temperatura	343
2.4.3.2 Espontaneidad	352
2.4.3.3 Isotermas de adsorción	356
2.4.3.3.1 Consumo de agua en el lavado de los carbonizados	361
2.4.3.4 Comparativa de biosorbentes	364
2.4.4 Correlación de los parámetros de adsorción con las características texturales y químicas de los carbones activados	368
2.4.5 Adsorción de IMZ de un efluente real	378
2.4.5.1 Caracterización del efluente real	378
2.4.5.2 Caracterización de los carbones activados comerciales	380
2.4.5.3 Cinéticas de adsorción	399
2.4.5.4 Efecto de la dosis de adsorbente en la eliminación de IMZ e isotermas de adsorción	408
2.4.5.5 Reutilización	417
2.5 CONCLUSIONES	420
2.6 REFERENCIAS	425

CAPÍTULO 3: APLICACIÓN DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON CATALIZADOR INMOVILIZADO SOBRE SOPORTES MACROPOROSOS RETICULADOS EN LA ELIMINACIÓN DE IMAZALIL DE UN EFLUENTE REAL	444
GLOSARIO	446
3.1 INTRODUCCIÓN	452
3.1.1 Fotocatálisis heterogénea con catalizador inmovilizado	452
3.1.2 Descontaminación de aguas con Imazalil mediante fotocatálisis heterogénea con catalizador inmovilizado	466
3.2 OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS	472
3.3 METODOLOGÍA	475
3.3.1 Descripción de los soportes	475
3.3.2 Limpieza de los soportes	476
3.3.3 Caracterización de los soportes	477
3.3.3.1 Adsorción física de N ₂ a -196 °C	478
3.3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a sonda de análisis de Energías Dispersivas de rayos X (SEM-EDX)	478
3.3.3.3 Análisis térmico	478
3.3.3.4 Difracción de Rayos X	480
3.3.4 Preparación de la suspensión de TiO ₂	482
3.3.5 Métodos de deposición de TiO ₂	485
3.3.5.1 Deposición por <i>dip-coating</i>	485
3.3.5.2 Deposición por aerografía	488
3.3.5.3 Deposición por aplicación de vacío	490
3.3.5.4 Pruebas de adhesión	492
3.3.5.5 Pruebas de calidad	495
3.3.5.6 Análisis de diferentes variables para el método de deposición seleccionado	499
3.3.5.6.1 Efecto del número de ciclos de deposición	499
3.3.5.6.2 Efecto de la temperatura de calcinación	501
3.3.5.6.3 Efecto del grosor del filtro	505
3.3.6 Ensayos de eliminación de IMZ a escala laboratorio	507
3.3.6.1 Descripción, muestreo, caracterización y acondicionamiento del efluente real	508
3.3.6.2 Evaluación de la fotólisis y adsorción de IMZ, y otros ensayos preliminares	513

3.3.6.3 Cinéticas de eliminación fotocatalítica de IMZ	516
3.3.6.4 Ensayos de reutilización	521
3.3.7 Ensayos de eliminación de IMZ a escala semi-piloto	522
3.4 RESULTADOS	529
3.4.1 Caracterización de los filtros empleados como soportes de P25 a escala laboratorio	529
3.4.1.1 Parámetros texturales	529
3.4.1.2 Morfología y composición química superficial	530
3.4.1.3 Estabilidad térmica	533
3.4.1.4 Fases cristalinas	535
3.4.2 Comparación de los métodos de deposición de TiO ₂	535
3.4.2.1 Influencia en la masa depositada de fotocatalizador	536
3.4.2.2 Influencia en el desprendimiento de fotocatalizador	538
3.4.2.3 Influencia en la fotoactividad	541
3.4.2.4 Selección del método de deposición	547
3.4.2.5 Efecto del número de ciclos de deposición en propiedades de los sistemas VX-P25	549
3.4.2.6 Efecto de la temperatura de calcinación en propiedades de los sistemas VX-P25	558
3.4.2.7 Efecto del grosor del filtro en propiedades de los sistemas VX-P25	564
3.4.3 Eliminación de IMZ a escala laboratorio	568
3.4.3.1 Muestreo y caracterización del efluente real	568
3.4.3.2 Fotólisis y adsorción de IMZ, y lixiviación de carbono	570
3.4.3.3 Cinéticas de eliminación fotocatalítica de IMZ	575
3.4.3.4 Reutilización	583
3.4.4 Eliminación de IMZ a escala semi-piloto	590
3.5 CONCLUSIONES	602
3.6 REFERENCIAS	609
CONCLUSIONES GENERALES Y LÍNEAS FUTURAS	618
Conclusiones generales	620
Líneas futuras	625
ANEXO: CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS	626
Paneles en congresos internacionales	628
Publicaciones	628

Paneles en congresos internacionales correspondientes a estudios previos relacionados con esta Tesis	630
Publicaciones correspondientes a estudios previos relacionados con esta Tesis	631



Capítulo 1

Revisión teórica, estructura y objetivos de la Tesis



“El agua es el alma madre de la vida y la matriz, no hay vida sin agua”

Albert Szent-Györgyi (1893 – 1986)

Glosario

ΔG	Variación de energía libre de Gibbs
ΔH	Calor de adsorción
ΔS	Variación de entropía
ACC	Tela de carbón activado
ACF	Fibra o fieltro de carbón activado, según contexto
ACM	Monolito de carbón activado
ads	Especie adsorbida
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials international</i>
aTiO ₂	TiO ₂ amorfo
BAC	Carbón activado biológico
BDD	Diamante Dopado con Boro
c	Velocidad de la luz
CB	Banda de conducción
CBM	Mínimo de la banda de conducción
D50	Mediana (valor central) del diámetro de partícula
DQO	Demanda Química de Oxígeno (g·L ⁻¹)
E	Energía del fotón
e ⁻ /h ⁺	Par electrón/hueco
EAC	Carbón activado extruido
eAOP	Proceso Avanzado de Oxidación electroquímico
e ⁻ _{aq}	Electrón solvatado
EBI	Irradiación con haz de electrones
E _{E0}	Energía eléctrica por orden de magnitud (kWh·m ⁻³)
E _{gap}	Energía de <i>band-gap</i> (eV)
E°	Potencial redox (V, a 25 °C)
ESA	<i>Electrothermal Swing Adsorption</i>
FEAM	Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente
GAC	Carbón activado granular
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía
IMZ	Imazalil
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>

k	Constante de velocidad de reacción ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
LED	Diodo Emisor de Luz
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía
MIB	2-metilisoborneol
MW	Microondas
NOM	Materia Orgánica Natural
Ov	Vacante de oxígeno
p	Momento
PAC	Carbón activado en polvo
PAN	Poliacrilonitrilo
PDS	Peroxidisulfato
pH _{ZPC}	Valor de pH en el punto de carga cero
PMS	Peroximonosulfato
PSD	Distribución de Tamaño de Poro
PVDC	Cloruro de Polivinilideno
Ref	Referencia
ROS	Especies Reactivas Oxigenadas
SAC	Carbón activado saturado
SPR	Resonancia de Plasmones Superficiales
T	Temperatura
TAO	Técnica Avanzada de Oxidación
TSA	<i>Thermal Swing Adsorption</i>
TTIP	Tetraisopropóxido de titanio
ULPGC	Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
US	Ultrasonidos
VB	Banda de valencia
VBM	Máximo de la banda de valencia
VUV	Ultravioleta de vacío
λ	Longitud de onda

1.1 Marco teórico

1.1.1 Los pesticidas como contaminantes de las aguas

Las prácticas de la agricultura, la industria y la vida doméstica a lo largo de la geografía mundial provocan la introducción de múltiples sustancias en los cuerpos de agua, lo que ha desembocado en una creciente preocupación medioambiental por la existencia de contaminantes de diferente índole en los ambientes acuáticos [1]. Los denominados *contaminantes emergentes* son sustancias presentes en el medioambiente, en bajas concentraciones, cuyos efectos en el ambiente y en la salud humana aún no están bien establecidos [1]. Dentro de esta familia de contaminantes, se encuentran los fármacos, los productos de cuidado personal, los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los metales y los pesticidas, entre otros [1].

Cualquier sustancia o mezcla de sustancias desarrollada y aplicada para destruir, mitigar, prevenir o repeler cualquier plaga es considerada un *pesticida* [2]. Los pesticidas se caracterizan por ser capaces de imitar y sustituir moléculas específicas en la plaga objetivo, de manera que alteran sus procesos biológicos normales, posibilitando su destrucción [3]. De acuerdo con Arias-Estévez *et al.* [2], existen diversos criterios para clasificar este grupo de sustancias, entre los que cabe destacar: naturaleza de la plaga a tratar, modo de acción, momento de aplicación y estructura química. En los trabajos de Arias-Estévez *et al.* [2] y Foo y Hameed [3] pueden consultarse clasificaciones muy detalladas de esta familia de compuestos. Según Rani *et al.* [4], los pesticidas empleados con mayor asiduidad son insecticidas y herbicidas, seguidos de fungicidas, acaricidas, nematocidas, molusquicidas y rodenticidas, aunque según el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de España, en nuestro país, los bactericidas y fungicidas ocupan la primera posición de

pesticidas comercializados [5].

En las últimas 5 décadas, el empleo de pesticidas ha permitido aumentar la cantidad y mejorar la calidad de numerosos cultivos alimentarios [2]. A pesar de este beneficio evidente, su uso desmesurado ha provocado un incremento paralelo de la preocupación medioambiental asociada a su aplicación, en especial, en lo referente a los posibles efectos adversos sobre las especies no objetivo. Se estima que menos del 0.1 % del plaguicida aplicado a un cultivo alcanza la plaga a eliminar, de modo que la cantidad restante penetra en el medioambiente, contaminando los diferentes compartimentos (agua, aire y suelo), donde puede perjudicar el correcto desarrollo de otras especies y organismos [2]. A esta situación, hay que sumar su larga persistencia en los ecosistemas y el fenómeno conocido como *bioacumulación*, mediante el cual estas sustancias pueden acumularse en los tejidos de los diferentes organismos en los que consiguen penetrar, donde pueden alcanzar concentraciones muy superiores a las existentes en el medio circundante, con la problemática que ello conlleva para el organismo afectado [2].

En particular, en lo que se refiere al compartimento agua, existen diferentes vías mediante las cuales los plaguicidas pueden acceder a los ecosistemas acuáticos, pudiendo diferenciar 2 tipos de focos de contaminación: puntuales y difusos, siendo estos últimos los más preocupantes, según Vymazal y Březinová [6]. La *figura 1.1* plasma algunas de las vías difusas existentes [6].

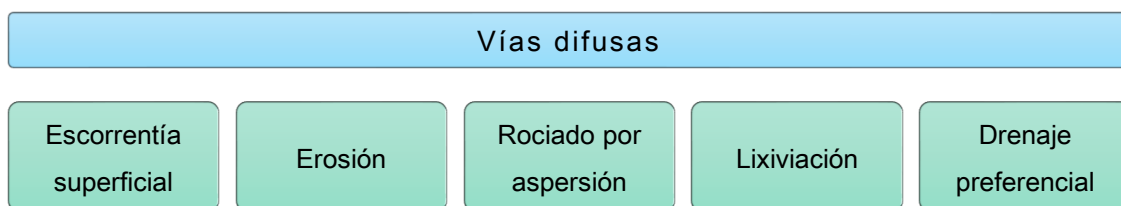


Fig. 1. 1- Algunas de las vías difusas de acceso de pesticidas a los ecosistemas acuáticos. Elaboración propia a partir de la información de la fuente: [6].

La *escorrentía superficial* es el proceso por el cual los pesticidas son transportados, en forma disuelta o particulada, a lo largo de terrenos agrícolas con cierta inclinación, aunque también puede producirse en suelos casi planos [6]. La *erosión* solo toma importancia para pesticidas que sean fuertemente retenidos por los terrenos de aplicación [6]. Puesto que los plaguicidas son frecuentemente aplicados mediante pulverización de sus formas líquidas, como muestra la *figura 1.2*, la fracción atomizada arrastrada por el viento constituye otra vía importante de polución, conocida como *rociado por aspersion*, esta vía es especialmente preocupante en regiones agrícolas con cultivos permanentes [6]. La *lixiviación* consiste en el desplazamiento vertical descendente de los pesticidas a lo largo del perfil del terreno, hasta llegar a las aguas subterráneas [6]; lógicamente, la lluvia agrava este proceso [6]. Las precipitaciones también acentúan el *drenaje preferencial* a través de terrenos macroporosos [6]. Otras vías difusas son el transporte atmosférico y posterior deposición de suelo erosionado contaminado con pesticidas, y la deposición atmosférica tras su volatilización [6]. Se debe tener en cuenta que, en la vida real, varias vías difusas citadas acontecen de forma simultánea, lo que recrudece este problema medioambiental.



Fig. 1. 2- Diferentes métodos de aplicación de pesticidas por pulverización. Fuentes: [7, 8, 9, 10].

Además de estas vías difusas originadas en las zonas de cultivo, otra contribución importante a la contaminación de los ecosistemas acuáticos por pesticidas es la aplicación de estos productos en las compañías hortofrutícolas donde, si no se tratan los efluentes contaminados adecuadamente, estas sustancias van a parar, de una u otra forma, a dichos ecosistemas.

De acuerdo a lo contemplado en la literatura especializada [6, 11], existen diferentes alternativas para prevenir o limitar el acceso de estos contaminantes a los cuerpos de aguas naturales, entre las cuales cabe citar los denominados *edge-of-field buffer strips*, *riparian buffer strips* (figura 1.3) y las zanjas con vegetación. Básicamente, estos sistemas se basan en la plantación de diferentes especies vegetales en la región circundante al reservorio de agua, las cuales actúan como pantalla captando o interactuando con estos compuestos, mitigando así su entrada en el ecosistema acuático al que protegen. Evidentemente, las buenas prácticas por parte de los operarios encargados de la aplicación de estos productos también pueden frenar la intromisión de los mismos en dichos ecosistemas.

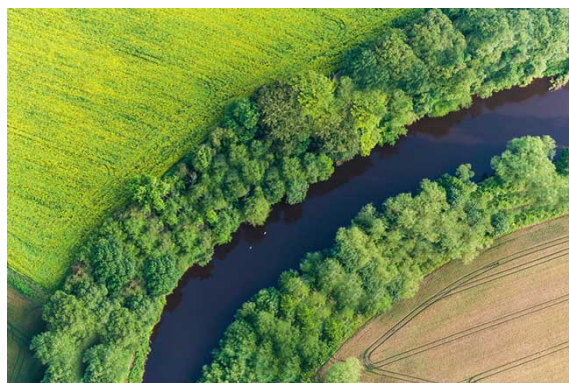


Fig. 1. 3- Vista aérea de un *riparian buffer strip*. Fuente: [12].

Sin embargo, una vez que alcanzan los receptáculos acuáticos, la única opción posible es su eliminación, para lo cual existe un amplio abanico de técnicas, las cuales pueden clasificarse en las siguientes categorías, según Al Hattab y Ghaly [13]:

- 1) Biológicas: Utilizan microorganismos para destruir los pesticidas. Como ventaja destaca su carácter destructivo. Entre sus inconvenientes resaltan su elevado coste, su susceptibilidad ante variaciones, su lentitud y su efectividad variable.
- 2) Físicas: Eliminan los pesticidas mediante adsorción o sedimentación. Sus aspectos ventajosos destacables son su rapidez y la posibilidad de implementación *in-situ*. Como hándicaps afloran su naturaleza no destructiva y la generación de subproductos que requieren gestión.
- 3) Químicas: Destrucción de los plaguicidas por acción de reactivos oxidantes, reductores, hidrolíticos o catalíticos. Sus aspectos positivos reseñables son su carácter destructivo y su rapidez. Como desventajas se pueden citar su elevado coste, su complejidad y su efectividad variable.
- 4) Y térmicas: Combustión controlada del efluente líquido o del residuo concentrado. A favor, su naturaleza destructiva, su rapidez y la no generación de subproductos. Como puntos débiles se deben mencionar su elevado coste, su dificultad y su efectividad para pesticidas concretos.

La elección de un tipo u otro de técnica está supeditada a múltiples factores tales como: características del efluente a tratar, y aspectos económicos y técnicos, entre otros. En cualquier caso, la técnica o la combinación de técnicas seleccionada debe ser capaz de reducir la concentración del contaminante por debajo del valor máximo admisible, de acuerdo con la legislación vigente correspondiente. Esta concentración límite es función del destino o uso del agua a tratar. De este modo, de acuerdo con el Plan Hidrológico de Gran Canaria, el valor límite para la concentración de pesticidas en agua para verter a la red pública de alcantarillado es de $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [14].

Una búsqueda genérica en la base de datos *ScienceDirect*, acotada al período 2007– 2017, introduciendo como palabras claves *Removal + pesticide + water*, arroja más de 16000 resultados, en los que se pueden identificar métodos de eliminación muy diversos, como la adsorción y las denominadas Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs).

La adsorción consiste en un proceso superficial mediante el cual el contaminante es “atraído” a la superficie de un sólido adsorbente con el que establece enlaces físicos y/o químicos que permiten su retención [3]. Las TAOs engloban diferentes procesos de oxidación en los que se forman radicales hidroxilo (HO•), entre otros, con gran poder oxidante, capaces de destruir contaminantes orgánicos mediante su transformación en sustancias menos tóxicas o incluso inocuas [15]. La aplicabilidad de la adsorción y de las TAOs depende del caudal del efluente a tratar y de la concentración de contaminante, siendo en ocasiones la mejor opción la combinación de ambas técnicas.

Las *tablas 1.1* y *1.2* recogen diversos trabajos relacionados con la eliminación de pesticidas mediante ambas tecnologías publicados en el período 2007 – 2017.

Tabla 1. 1- Publicaciones relacionadas con la eliminación de pesticidas mediante adsorción.

Año	Adsorbente	Pesticida	Ref.
2007	Cenizas de petróleo de esquisto ¹	Deltametrina (acaricida e insecticida) y Lambda-cialotrina (insecticida)	[16]
2007	Tela de carbón activado	Bentazona (herbicida)	[17]
2008	Polímeros de alto grado de entrecruzamiento	Metomilo (insecticida)	[18]
2008	Cáscara de sandía	Metil paratión (insecticida)	[19]
2009	Huesos de aceituna	Aldrín, dieldrín (insecticidas) y endrina (avicida, insecticida y rodenticida)	[20]

¹ Roca metamórfica que resulta de la transformación de la arcilla al ser sometida a grandes presiones.

Tabla 1. 1 (continuación)- Publicaciones relacionadas con la eliminación de pesticidas mediante adsorción.

Año	Adsorbente	Pesticida	Ref.
2009	Hojas de té usadas	Quinalfós (acaricida e insecticida)	[21]
2010	Arcilla y bentonita ²	Etofumesato (herbicida)	[22]
2010	Carbón activado	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (herbicida)	[23]
2011	Carbón activado	Malatión (acaricida e insecticida)	[24]
2011	Quitosano ³ y cáscara de cangrejo	17 pesticidas organoclorados	[25]
2012	Montmorillonita ⁴ -quitosano	Clopivalida (herbicida)	[26]
2012	Fibras de algodón	Linurón (herbicida)	[27]
2013	Carbón activado	Diazinón (insecticida)	[28]
2013	Bentonita	Paraquat (herbicida)	[29]
2014	Sílice mesoporosa hexagonal	Paraquat (herbicida)	[30]
2014	Carbón activado	Carbofurano (insecticida)	[31]
2015	Cáscaras de semillas de girasol, cascarillas de arroz y lodos compostados	Clorfervinfós (acaricida e insecticida), clorpirifós (insecticida), simazina (herbicida) y trifluralina (herbicida)	[32]
2015	Paligorskita ⁵	Fenarimol (fungicida)	[33]
2016	Mazorca de maíz	Carbofurano (insecticida)	[34]
2016	Arcillas	Metalaxil y fludioxonil (fungicidas)	[35]
2017	Nanotubos de carbono	Malatión (insecticida)	[36]
2017	Hidrotalcita ⁶	Bentazona (herbicida) y metazacloro (herbicida)	[37]

² Arcilla de grano muy fino que contiene bases y hierro.

³ Polisacárido lineal.

⁴ Mineral del grupo de los silicatos.

⁵ Mineral de la clase de los filosilicatos.

⁶ Compuesto químico octaédrico a base de magnesio.

Tabla 1. 2- Publicaciones relacionadas con la eliminación de pesticidas mediante TAOs.

Año	TAO	Pesticida	Ref.
2007	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV, Co/PMS ⁷ y Co/PMS/UV	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (herbicida)	[38]
2007	Radiación γ	Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (herbicida)	[39]
2008	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ y Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	Metomilo (insecticida)	[40]
2008	O ₃ , UV, O ₃ /H ₂ O ₂ y H ₂ O ₂ /UV	Clorfenvinfós (acaricida e insecticida)	[41]
2009	TiO ₂ /UV, con TiO ₂ inmovilizado sobre gel de sílice	Acefato (insecticida), dimetoato (acaricida e insecticida) y glifosato (herbicida)	[42]
2009	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV, combinado con tratamiento biológico	Laitión, Metasystox, Sevnol y Ultracid (insecticidas)	[43]
2010	O ₃ /UV, O ₃ /TiO ₂ /UV, O ₂ /TiO ₂ /UV, Fe ³⁺ /UV y Fe ³⁺ /TiO ₂ /UV	Tiacloprid (insecticida)	[44]
2010	UV y H ₂ O ₂ /UV	Bromoxinil y trifluralin (herbicidas)	[45]
2011	TiO ₂ /UV	Carbofurano (insecticida)	[46]
2011	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Paraquat (herbicida)	[47]
2012	UV, O ₃ y O ₃ /UV	Tiametoxam (insecticida)	[48]
2012	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV y O ₃	Clorimuron-etil (herbicida)	[49]
2013	Radiación γ	Clorpirifós (insecticida)	[50]
2013	H ₂ O ₂ /UV y TiO ₂ /UV	Metaldehído (insecticida)	[51]
2014	UVC, ZnO/UVC, VUV ⁸	Diazinón	[52]
2014	TiO ₂ /UV, con TiO ₂ inmovilizado sobre cuentas poliméricas y con radiación solar	Endosulfán (acaricida e insecticida), clorpirifós (insecticida) y monocrotofós (acaricida e insecticida)	[53]
2015	Radiación γ	Endosulfán (acaricida e insecticida)	[54]
2015	O ₃ /UVC	Metomilo (insecticida)	[55]
2016	Radiación γ	Monurón (insecticida)	[56]

⁷ Proceso en el que se generan radicales SO₄^{•-} mediante descomposición de peroximonosulfato (HSO₅⁻) por acción del Co.

⁸ Ultravioleta de vacío (100 – 200 nm).

Tabla 1. 2 (continuación)- Publicaciones relacionadas con la eliminación de pesticidas mediante TAOs.

Año	TAO	Pesticida	Ref.
2016	H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ y H ₂ O ₂ /UV	Dicofol (acaricida)	[57]
2017	cns-ZnO ⁹ /LED	Diazinón (insecticida)	[58]
2017	PMS/UV	Lindano (insecticida)	[59]

A partir de estas tablas, se extraen 2 aspectos muy interesantes. En primer lugar, que la contaminación del agua por presencia de pesticidas es un tema que no ha perdido vigencia durante la última década, y constituye un problema medioambiental que la comunidad científico-tecnológica trata de combatir desde diferentes frentes. Y, en segundo lugar, que, dentro de cada tecnología, existen multitud de posibilidades, en términos de adsorbentes en el caso de la adsorción y de procesos oxidativos en el caso de las TAOs.

En el contexto nacional, en lo que respecta a antecedentes de investigación relacionados con esta temática, se identifican numerosos trabajos, en forma de Tesis Doctorales, de las cuales las más recientes se listan a continuación:

Adsorción:

- 1) *Aplicación de hidrotalcitas y sólidos mesoporosos ordenados como adsorbentes de herbicidas*, por Rocío Otero Izquierdo (Universidad de Córdoba, 2015).
- 2) *Eliminación de herbicidas y metales pesados en aguas mediante el uso de hidróxidos dobles laminares¹⁰*, por M^a Ángeles González Millán (Universidad de Córdoba, 2016).

⁹ ZnO dopado con C, N y S.

¹⁰ Estructuras sintéticas constituidas por láminas de hidróxidos metálicos con carga positiva, las cuales son estabilizadas por aniones interlaminares.

TAOs:

- 1) *Desarrollo de nuevas estrategias basadas en fotocátalisis solar para la regeneración de aguas de una industria agro-alimentaria*, por Margarita Jiménez Tototzintle (Universidad de Almería, 2015).
- 2) *Regeneración de aguas contaminadas por plaguicidas (sustancias prioritarias y preferentes), con elevado potencial de lixiviación, mediante fotocátalisis solar heterogénea*, por José Ángel Escudero García (Universidad de Murcia, 2015).

En un ámbito más cercano, en la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC), se han presentado en los últimos años diversas Tesis enfocadas en la eliminación de pesticidas de las aguas mediante TAOs, todas ellas desarrolladas en el grupo Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente (FEAM), algunas de las cuales son:

- 1) *Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocátalisis heterogénea*, por Cristina Garriga i Cabo (2007).
- 2) *Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂. Estudios de la degradación de los herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético y bentazona mediante fotocátalisis heterogénea a escala de laboratorio y planta piloto solar*, por ElHadji Idrissa Seck (2012).
- 3) *Destoxificación fotocatalítica de pesticidas usuales en la agricultura ecuatoriana*, por Olga María González Sánchez (2013).
- 4) *Descontaminación fotocatalítica de aguas post-cosecha de productos hortofrutícolas contaminadas por fungicidas*, por Dunia Esther Santiago García (2015).

- 5) *Actividad de fotocatalizadores basados en TiO₂ y su aplicación en la eliminación de fenoles y pesticidas presentes en aguas*, por Cristina Fernández Rodríguez (2015).
- 6) *Modificación, soporte y optimización de catalizadores basados en óxido de titanio altamente fotocatalítico para procesos fotocatalíticos en fase acuosa y gaseosa*, por María del Rocío Espino Estévez (2016).

Lo anterior refleja la experiencia del grupo FEAM en esta línea de trabajo.

Sin embargo, en cuanto a la eliminación de pesticidas de las aguas mediante adsorción, solo se tiene constancia de 1 Tesis Doctoral, en el seno de la ULPGC, que se remonta al año 1991. Esta es la Tesis de Juana Magdalena Santana Casiano, titulada *Procesos de adsorción-desorción de pesticidas organoclorados en quitina en agua de mar. Efecto de las variables fisicoquímicas del medio*.

1.1.2 La adsorción como técnica de descontaminación de aguas

1.1.2.1 Conceptos básicos

Cuando un sólido entra en contacto con un líquido o con un gas, se produce una interacción entre sus campos de fuerzas. La superficie del sólido tiende a satisfacer sus insaturaciones mediante atracción y retención en su superficie de átomos, iones o moléculas presentes en la fase fluida; de este modo, se produce una concentración de dichas especies en la superficie del sólido, fenómeno que recibe el nombre de *adsorción* [60]. Por tanto, la adsorción es un proceso de transferencia de materia desde una fase fluida hacia una fase sólida [61].

En el terreno de la adsorción, el material sólido que proporciona la superficie para que tenga

lugar este proceso recibe el nombre de *adsorbente*, mientras que la especie a retener se denomina *adsorbato* [61] y, una vez retenida, recibe el nombre de *adsortivo* [62]; sin embargo, este último término es poco utilizado. Mediante modificación de ciertas propiedades de la fase fluida (concentración, pH y temperatura, entre otras), la capa adsorbida puede desprenderse de la superficie del adsorbente, retornando al medio fluido, proceso conocido como *desorción* [61].

En función de la naturaleza de las fuerzas involucradas, se distinguen 2 tipos de adsorción: *fisisorción* (o adsorción física) y *quimisorción* (o adsorción química). En la primera, el adsorbato se une a la superficie del adsorbente mediante fuerzas relativamente débiles como las fuerzas de Van der Waals, mientras que la segunda involucra el intercambio o la compartición de electrones entre ambas especies, resultando un enlace químico [60]. Las diferencias más importantes entre ambos tipos de adsorción son [60, 63]:

- 1) Valor de la entalpía de adsorción: De 10 a 20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en la fisisorción y de 40 a 400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en la quimisorción [60]. Worch [61] propone que el límite entálpico que separa la adsorción física de la química es 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 2) Especificidad: La fisisorción puede considerarse no específica, mientras que la quimisorción es específica.
- 3) Espesor de la capa adsorbida: Multicapa (más de 1 capa) en el caso de la fisisorción, monocapa (máximo 1 capa) en el caso de la quimisorción.
- 4) Posibilidad de desorción y conservación de la identidad del adsorbato: En la fisisorción, la molécula retenida puede desorberse, retornando al medio fluido con su identidad original; por el contrario, en la quimisorción, la molécula adsorbida experimenta reacción o disociación, perdiendo su identidad inicial, no pudiendo

recuperarse mediante desorción.

El tipo de adsorción que tiene lugar en un sistema adsorbato-adsorbente concreto va a depender de numerosos factores, tales como: naturaleza de ambas entidades, reactividad de la superficie del adsorbente, área superficial del mismo y temperatura, entre otros [60].

Es importante no perder de vista que la adsorción es un proceso de *equilibrio dinámico* [60]. Así, inicialmente, cuando el adsorbente es expuesto al fluido que contiene el adsorbato, las moléculas de este último colisionan con su superficie, de manera que parte de las mismas quedan retenidas y otras retornan al fluido. Al inicio del proceso, la velocidad de adsorción es elevada, puesto que la superficie del adsorbente está libre y disponible para la retención del adsorbato. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, la velocidad de adsorción disminuye y, en contraposición, la velocidad de desorción aumenta, debido a la desorción que se produce desde la superficie cubierta. El proceso continúa su curso hasta que las velocidades de adsorción y desorción se igualan, alcanzando en este momento el estado de equilibrio dinámico.

También es interesante, dentro de esta sección dedicada a los conceptos básicos, formular algunas aclaraciones acerca de los términos *adsorción*, *absorción*, *sorción* y *biosorción*, que son habitualmente utilizados, indistintamente, de forma incorrecta. El término *adsorción* hace referencia al enriquecimiento de la superficie (externa e interna) del adsorbente con adsorbato, mientras que la *absorción* es la transferencia de una sustancia desde el seno de una fase a la totalidad de la otra [61]. La *sorción* aglutina los procesos de adsorción y absorción [61]. Respecto al término *biosorción*, se puede encontrar un análisis exhaustivo acerca de su significado en el magnífico *review* de Fomina y Gadd [64], en el cual se encuentra que la biosorción es una subcategoría de la adsorción, en la cual el adsorbente es una matriz biológica o de origen biomásico (*biosorbente*).

1.1.2.2 Factores que afectan al proceso de adsorción

Los factores que influyen en el proceso de adsorción pueden clasificarse en 3 categorías diferentes [65]:

- 1) Relacionados con el adsorbente: Área superficial específica, estructura porosa, tamaño de partícula y química superficial.
- 2) Relacionados con el adsorbato: Esencialmente, naturaleza del mismo.
- 3) Y otros factores fisicoquímicos: pH, tiempo, velocidad de agitación, temperatura, presencia de otras sustancias, naturaleza del disolvente y fuerza iónica.

1.1.2.2.1 Relacionados con el adsorbente

Como se adelantó en la sección 1.1.2.1 *Conceptos básicos*, la adsorción es un proceso superficial y, como tal, su extensión depende del área superficial específica del adsorbente [66]. El *área superficial específica* puede definirse como la fracción de la superficie total del adsorbente disponible para la retención del adsorbato [66]. Por lo general, se podría afirmar que, para un conjunto de materiales con características fisicoquímicas similares, aquel que presente mayor área superficial específica debería presentar un superior poder de adsorción. Sin embargo, utilizar exclusivamente este parámetro para extraer conclusiones de un grupo de adsorbentes acerca de su capacidad de adsorción puede ser precipitado si no se tiene en cuenta la Distribución de Tamaño de Poro.

La *Distribución de Tamaño de Poro* (PSD) es definida por la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como la distribución del volumen de poro respecto al tamaño de poro [67]. Los poros de un adsorbente pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios:

- 1) Existen 3 tipos de poro en función de su *tamaño*: macroporos, mesoporos y microporos. Los *macroporos* presentan un tamaño superior a 50 nm, los *mesoporos* exhiben una dimensión intermedia, entre 2 y 50 nm, mientras que los *microporos* no superan los 2 nm [68]. A su vez, estos últimos pueden subdividirse en *supermicroporos* (0.7 – 2 nm), *ultramicroporos* (< 0.7 nm) y *submicroporos* (< 0.4 nm) [68]. Tal y como afirman Zradkov *et al.* [68], la clasificación de los poros en base a su tamaño es una cuestión que, aún en la actualidad, está sujeta a debate.
- 2) Otra clasificación posible es la que diferencia su *función*. Así, se distingue entre los denominados *poros de transporte*, con tamaño superior a 25 nm, y los *poros de adsorción*, los que se encuentran por debajo de los 25 nm [68]. Los primeros sirven como canales de acceso a los segundos.
- 3) Las porosidades también pueden clasificarse en función de su *accesibilidad* desde el exterior. Los *poros abiertos* son accesibles por uno o por ambos extremos, mientras que los *poros cerrados* no tienen comunicación con el exterior [68]. Los primeros son útiles para la adsorción, mientras que los segundos no participan en el proceso y afectan a las propiedades mecánicas del adsorbente.
- 4) Otro criterio de clasificación es el que atiende a la *localización*. De este modo, los *poros intrapartícula* se localizan en la propia partícula, los *poros interpartícula* se forman entre partículas adyacentes, los *poros interagregados* o *intraclústeres* se crean dentro de los clústeres de partículas, y los *poros interclústeres* se localizan fuera de estos [68].

Las clasificaciones en función de la accesibilidad desde el exterior y de la localización se muestran en la *figura 1.4*.

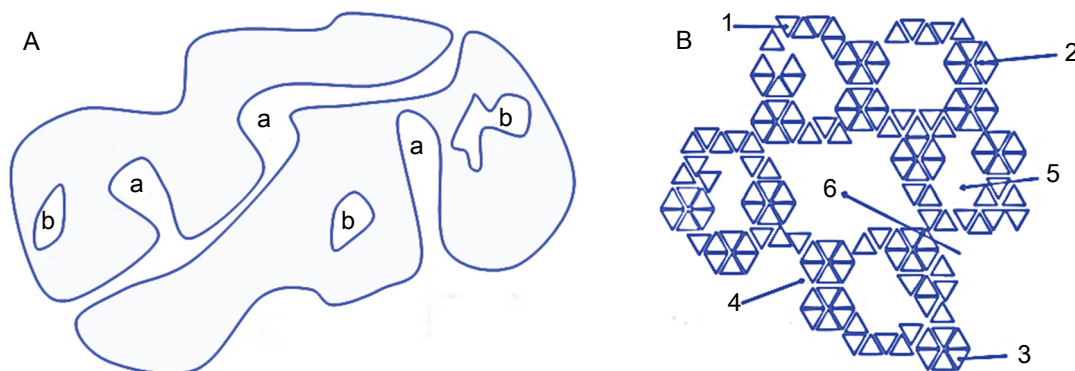


Fig. 1. 4- A) Clasificación en función de la accesibilidad (a. poros abiertos, b. poros cerrados) y B) en función de la localización (1. poro intrapartícula, 2. poro interpartícula, 3. aglomerado de partículas, 4. clúster de aglomerados, 5. poro intraclúster o interaglomerado, 6. poro interclúster). Adaptación de las imágenes contenidas en: [68, 69].

Los microporos son los que contribuyen, en mayor medida, al área superficial específica [65]. Estos poros suelen presentar dimensiones moleculares, por lo que las moléculas de tamaños reducidos podrán acceder a su interior, mientras que las moléculas de tamaños mayores quedarán excluidas [65] (es lo que se denomina *efecto de tamiz molecular*). En consecuencia, un adsorbente puede presentar una elevada área superficial específica, pero sus poros pueden ser estrechos y las moléculas de adsorbato solo podrán acceder si sus dimensiones no superan las de estas porosidades. De ahí, la importancia de considerar, junto con el área superficial específica, la PSD del material.

Otro factor clave, relativo al adsorbente, es su *tamaño de partícula*. De acuerdo con Faust y Aly [65], en sólidos no porosos, conforme menor es el tamaño de partícula, mayor ha de ser la capacidad de adsorción, puesto que aumenta el área superficial disponible para la adsorción. Sin embargo, para materiales altamente porosos, como el carbón activado, la mayor parte del área disponible para la adsorción reside en la estructura porosa interna, por lo que la capacidad de adsorción puede ser independiente del tamaño de partícula [65].

Estos autores [65] indican que, en el caso de adsorbentes porosos, la capacidad de adsorción no será dependiente del tamaño de partícula cuando se trate de un adsorbato con reducido tamaño molecular, capaz de acceder a la mayoría de los microporos, como puede ser el fenol; mientras que para adsorbatos con mayor tamaño molecular, como los benceno sulfonatos, la capacidad de adsorción será mayor conforme más pequeño sea el tamaño de partícula, pues aumenta el área superficial disponible (las moléculas no pueden acceder a la porosidad interna, y quedan retenidas en la superficie externa). Lo anterior también es indicado por Matsui y su equipo [70].

En lo que concierne a la *química superficial* del adsorbente, la presencia de *grupos funcionales superficiales* puede condicionar el proceso de adsorción. Los más frecuentes son los grupos oxigenados, los cuales pueden presentar carácter ácido o básico [71]. Así, por ejemplo, en el caso particular del carbón activado, la existencia de grupos oxigenados ácidos parece disminuir la capacidad de adsorción de sustancias orgánicas desde fase acuosa, debido a la adsorción preferencial de las moléculas de agua, que bloquean parte de la superficie del adsorbente [65]. Sin embargo, la predominancia de grupos oxigenados básicos, como las quinonas o grupos carbonilos, parece favorecer la retención de este tipo de compuestos, debido a la interacción de los electrones π de los anillos aromáticos con dichos grupos, mediante un mecanismo de donación-aceptación de electrones [65].

1.1.2.2.2 Relacionados con el adsorbato

Varias son las propiedades relativas al adsorbato que parecen afectar al fenómeno de adsorción, algunas de las cuales se desarrollan a continuación [65, 72]:

- 1) La *solubilidad* del adsorbato es una de las propiedades más importantes. Una elevada solubilidad del adsorbato en el medio en el cual se halla inmerso implica

fuertes interacciones adsorbato-disolvente, lo cual dificulta el proceso de adsorción, pues hay que superar dichas interacciones para que la adsorción tenga lugar. En el caso de sustancias orgánicas, inmersas en fase acuosa, la solubilidad puede disminuir, y por tanto la adsorción podría aumentar, de la siguiente manera:

- a) De acuerdo con la *regla de Traube*, para moléculas de una misma serie homóloga, la adsorción se ve favorecida conforme mayor es la *longitud de la cadena*, puesto que se incrementa su hidrofobicidad y se reduce su solubilidad. Lógicamente, tal y como apunta Cooney [72], la regla anterior presenta un límite ya que, si la molécula es demasiado grande, será inaccesible a las porosidades.
 - b) Dentro de una misma serie homóloga, el aumento de la *masa molecular* y del *tamaño molecular* por el crecimiento de la cadena lateral, se traduce en una mejora de la adsorción, por un aumento de la hidrofobicidad y un descenso de la solubilidad.
 - c) Los *grupos funcionales* en la molécula de adsorbato disminuyen el carácter polar de la misma de acuerdo con el siguiente orden (polaridad decreciente): $-\text{COOH} > -\text{OH} > -\text{C}=\text{O} > -\text{C}-\text{O}-\text{C}$, disminuyendo su solubilidad en fase acuosa, mejorando su adsorción.
- 2) De acuerdo con Faust y Aly [65], cuanto menor sea el *grado de ramificación*, la adsorción se verá favorecida. Según estos autores, la ramificación implica una modificación de la geometría de la molécula, que gana esfericidad, disminuyendo el área para interactuar con el adsorbente.

- 3) El aumento del *número de sustituyentes* en compuestos aromáticos también parece favorecer el proceso de adsorción de estos, por las razones ya indicadas. De acuerdo con Cooney [72], la *posición* del sustituyente sí afecta a la adsorción, mientras que Faust y Aly [65] afirman lo contrario. Según estos últimos autores [65], la adsorción se ve mejorada en función de la naturaleza del grupo sustituyente, de acuerdo con el siguiente orden: $-\text{NO}_2 < \text{Cl} < -\text{CH}_3 < -\text{OCH}_3$.
- 4) Los *compuestos aromáticos* parecen ser más adsorbibles que los *alifáticos* de tamaño similar, y los *compuestos ramificados* parecer retenerse con mayor facilidad que los de cadena lineal [72].

El desarrollo anterior se ha orientado a adsorbatos orgánicos, por su relación con esta Tesis. Asimismo, hay que tener presente que, este desarrollo se ha enfocado en la adsorción de compuestos orgánicos sobre adsorbentes de naturaleza hidrofóbica, que suele ser lo más habitual, especialmente, en cuanto al carbón activado se refiere. Sin embargo, también existen carbones activados con una naturaleza más hidrofílica, lo cual es función de las condiciones de síntesis.

1.1.2.2.3 Otros factores fisicoquímicos

Dentro de este grupo, se encuentran: pH, tiempo de contacto, velocidad de agitación, temperatura, presencia de otras sustancias, naturaleza del disolvente y fuerza iónica.

De acuerdo con Casillas-Zaldívar [73], el *pH* influye en numerosos sistemas de adsorción, si bien es cierto que la influencia depende de la naturaleza del sistema. El pH afecta a la disociación del adsorbato (si es un electrolito) y a la carga superficial del adsorbente [74].

Respecto al adsorbato, la influencia de este factor se observa, normalmente, para los

adsorbatos ionizables, si bien es cierto que se han descrito casos en los que el pH tiene efecto en la adsorción de adsorbatos no electrolitos [73]. En efecto, Cooney [72] afirma que el pH es extremadamente importante en la adsorción de especies que son capaces de ionizarse en función del pH del medio. Las sustancias cuando se encuentran en su forma ionizada son pobremente adsorbidas. Cuando el pH del medio provoca que la sustancia a eliminar se halle en dicha forma, las moléculas adyacentes adsorbidas sobre el adsorbente se repelen unas a otras de forma considerable. Por consiguiente, las moléculas retenidas no se pueden organizar muy densamente en la superficie del sólido, lo que afecta a la extensión de la adsorción. Por el contrario, cuando la especie no se halla ionizada, no se dan este tipo de repulsiones entre moléculas vecinas, y la densidad de empaque puede ser mayor, lo que favorece el desarrollo de la adsorción. Lo anterior explicaría que los compuestos ácidos y básicos no ionizados se adsorban mucho mejor que sus correspondientes formas ionizadas.

El pK_a controla la disociación o ionización del adsorbato si este es un electrolito [74]. El pK_a se define como el valor de pH al cual el electrolito se disocia dando lugar a una concentración ecuánime de sus formas disociada y no disociada [75]. En el caso de adsorbatos de naturaleza ácida débil, en el rango $pH < pK_a - 2$, la disolución contendrá, prácticamente, totalidad de moléculas en su forma neutra, mientras que en el rango de $pH > pK_a + 2$, el adsorbato existirá, casi exclusivamente, en su versión aniónica [61]. En el rango intermedio, $pK_a - 2 < pH < pK_a + 2$, la disolución contendrá ambas especies [61]. En el caso de adsorbatos con comportamiento de base débil, en el intervalo $pH < pK_a - 2$, la fase fluida contendrá, prácticamente, totalidad de moléculas en su forma catiónica, mientras que en el intervalo $pH > pK_a + 2$, el adsorbato se hallará, casi por completo, en su forma neutra, coexistiendo ambas especies en la región de pH intermedia [61].

En cuanto al adsorbente, estos materiales pueden presentar grupos funcionales superficiales que pueden estar protonados o deprotonados [61]. De esta manera, la carga superficial neta de los adsorbentes será positiva a bajos valores de pH y negativa a elevados valores de pH [61]. El valor de pH al cual las cargas positivas y negativas se igualan, y la carga superficial neta del adsorbente es neutra es el denominado *punto de carga cero* (pH_{ZPC}) [61]. Si el adsorbato se encuentra en forma neutra, la carga superficial neta del adsorbente no le afectará; en caso contrario, puede experimentar atracción o repulsión electrostática. La *tabla 1.3* recoge los diferentes escenarios posibles para este último caso.

Tabla 1. 3- Diferentes escenarios posibles en la adsorción de las formas ionizadas de ácidos y bases débiles en función del pH del medio.

Naturaleza del adsorbato	Posición relativa del pH_{ZPC} y del pK_a	Rango de pH de la disolución	Carga		
			Carga predominante del adsorbato	predominante de la superficie del adsorbente	Interacción electrostática resultante
Ácida débil	$pH_{ZPC} < pK_a$	$pH > pK_a$	-	-	Repulsión
	$pH_{ZPC} > pK_a$	$pK_a < pH < pH_{ZPC}$	-	+	Atracción
		$pH > pH_{ZPC}$	-	-	Repulsión
Básica débil	$pH_{ZPC} > pK_a$	$pH < pK_a$	+	+	Repulsión
		$pH_{ZPC} < pH < pK_a$	+	-	Atracción
	$pH_{ZPC} < pK_a$	$pH < pH_{ZPC}$	+	+	Repulsión

Atendiendo a la tabla anterior, la adsorción máxima de las formas ionizadas solo puede tener lugar bajo condiciones específicas, en concreto: $pK_a < pH < pH_{ZPC}$ para ácidos débiles y $pH_{ZPC} < pH < pK_a$ para bases débiles.

En lo que concierne al *tiempo de contacto*, también afecta al fenómeno de adsorción. En sistemas de adsorción discontinuos o *batch*, el *perfil cinético*, el cual muestra la evolución

de la concentración de adsorbato remanente en la fase líquida o la capacidad de adsorción con el tiempo, exhibe, por lo general, 2 tramos bien diferenciados: un tramo inicial caracterizado por una fuerte pendiente y un último tramo con comportamiento asintótico respecto al eje de abscisas (eje correspondiente al tiempo). El primer tramo se debe a una rápida adsorción inicial, pues, a cortos tiempos de contacto, los centros de adsorción del adsorbente se encuentran disponibles, y las moléculas de adsorbato pueden adsorberse con rapidez [76]. Sin embargo, a medida que el tiempo de contacto avanza, los centros de adsorción libres van en detrimento, por lo que la adsorción se ralentiza, hasta llegar a un punto en que la prolongación del tiempo no produce una mejora en la retención del adsorbato, la cual se estabiliza [76]. Harrache *et al.* [77] explican que en la fase inicial el adsorbato es principalmente retenido en la superficie externa del adsorbente, lo que hace la adsorción más directa y rápida; sin embargo, cuando la superficie externa se satura, las moléculas de adsorbato tienen que acceder al interior de los poros y adsorberse en la superficie interna, proceso que requiere un mayor tiempo de contacto.

En concreto, el *tiempo de equilibrio* es definido por Hadi *et al.* [76] como el período de tiempo requerido para que los procesos de adsorción y desorción alcancen el equilibrio. Cuando el estado de equilibrio es alcanzado, la cantidad adsorbida desde la disolución sobre la superficie del adsorbente es igual a la cantidad que se desorbe desde esta hacia la disolución, sin producirse un aumento de la cantidad retenida. El proceso de adsorción comprende diferentes etapas: transferencia de materia desde el seno de la fase fluida a la superficie de la partícula de adsorbente a través de la capa límite, adsorción en la superficie del adsorbente y difusión dentro de los poros [76]. En función de cuál de estas etapas sea la etapa limitante de la velocidad, del grosor de la capa límite y de la velocidad de difusión, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio será diferente [76]. Lógicamente, un tiempo de contacto reducido para llegar a la situación de equilibrio es lo ideal, desde el punto de

vista económico, en la aplicación industrial de esta técnica de separación. A menudo, un tiempo de entre 10 y 15 min suele ser suficiente [73].

En lo que atañe a la *velocidad de agitación*, de acuerdo con Kuśmierk y Świątkowski [78], es un factor al cual no se le suele prestar atención. En 2015, estos autores publicaron un interesante trabajo en el que estudiaron el efecto de la técnica de agitación, del tipo de recipiente en el que se desarrolla y de la velocidad de agitación en la cinética y en la isoterma de adsorción del 4-clorofenol sobre un carbón activado granular comercial. Evaluaron 4 técnicas de agitación diferentes (burbujeo con aire o N₂, agitación orbital, mecánica y magnética), 2 tipos de recipientes (matraz Erlenmeyer y matraz de fondo redondeado), y 4 velocidades de agitación (100, 200, 300 y 500 r.p.m.). Pudieron determinar que el matraz Erlenmeyer permite alcanzar antes el estado de equilibrio; que, a una misma velocidad, la agitación mecánica y magnética dan lugar a mejores resultados que la orbital en términos de rapidez y eficiencia debido, probablemente, a la reducción del tamaño de partícula del carbón activado, consecuencia del impacto directo de las palas o del imán con el mismo; que la agitación por burbujeo da lugar a resultados similares a los proporcionados por la agitación mecánica y magnética, siendo el gas utilizado indiferente, aunque estos investigadores apuntan que este tipo de agitación no es conveniente por la potencial evaporación del adsorbato; y que el aumento de la velocidad de agitación posibilita el incremento de la constante cinética de adsorción, aunque una velocidad excesiva puede dañar las partículas del adsorbente. Moussa y colaboradores [79] afirman que una velocidad intermedia suele ser suficiente para garantizar la homogeneidad de la suspensión del adsorbente en el medio fluido a tratar, y que altas velocidades generan vórtice, que dificulta la homogeneización y perjudica la adsorción.

Por otro lado, la adsorción de un gas o un líquido en la superficie de un sólido es un proceso espontáneo, por lo que la variación de energía libre de Gibbs (ΔG) debe ser negativa [65]. Normalmente, este proceso está acompañado por un descenso de la entropía (ΔS), puesto que las moléculas de adsorbato pasan de estar libres en el medio fluido a estar ancladas sobre la superficie del sólido [65]. Por consiguiente, si se tiene en cuenta la relación termodinámica $\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T$, el calor de adsorción (ΔH) debería ser negativo (y superior al producto $\Delta S \cdot T$), lo que indicaría que la adsorción es de naturaleza exotérmica, independientemente de las fuerzas de interacción reinantes [65]. De esta manera, un incremento de la *temperatura* (T) debería provocar un detrimento de la capacidad de adsorción [65, 72], de acuerdo con el Principio de Le Châtelier. Además, al aumentar la temperatura, se incrementa la energía vibracional de las moléculas de adsorbato que se encuentran unidas a la superficie del adsorbente, favoreciendo su retorno al fluido [72]. De acuerdo con Faust y Aly [65], la influencia de este factor es más notable conforme menor es la concentración inicial de adsorbato (inferior es el grado de recubrimiento del adsorbente). No obstante, se han reportado casos en los que la adsorción es endotérmica ($\Delta H > 0$) y la capacidad de adsorción crece con la temperatura [74], como es la adsorción de paracetamol en disolución acuosa sobre carbones activados comerciales, independientemente del pH y del tipo de carbón activado [80]. En este caso concreto, estos autores atribuyeron dicha endotermicidad a una modificación en la estructura cristalina del adsorbato. Otros investigadores la asocian o bien a un aumento de la entropía del adsorbato al ser retenido por el adsorbente como consecuencia de la disociación de la molécula, o bien a un incremento de la entropía del adsorbente [60]. No obstante, la mayoría de las aplicaciones de interés tienen lugar a temperatura constante, casi siempre, a temperatura ambiente [72]. Además, en el tratamiento real de agua contaminada, las variaciones de temperatura son tan pequeñas que el efecto de la temperatura puede despreciarse [61].

En referencia a la *presencia de otras sustancias* en el medio susceptibles de adsorción puede producir efectos diversos [73]. Cuando están en una solución varias sustancias adsorbibles, estas se disputan la superficie del adsorbente [73], lo que se conoce como *adsorción competitiva*. Este tipo de adsorción depende, de acuerdo con Bansal y Goyal [60], de las interacciones adsorbente-adsorbato, de la interacción entre los adsorbatos, de la porosidad del adsorbente y de la heterogeneidad de su superficie. Lo habitual, es que la existencia de otras sustancias en el medio produzca una disminución de la capacidad de adsorción de cada una de ellas respecto a cuando se encuentran de forma individual en la disolución [73]. En fase acuosa, este grado de reducción es dependiente de la afinidad de los adsorbatos por el adsorbente, de la concentración relativa de los adsorbatos, de sus tamaños moleculares y de las posibles interacciones [65]. No obstante, es preciso indicar que, en algunos casos, se observa un incremento de la capacidad de adsorción cuando varios solutos son adsorbidos simultáneamente, lo que recibe el nombre de *coadsorción* [73]. Asimismo, la presencia de ciertas sales puede mejorar la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos respecto al mismo escenario exento de sal, siendo la adsorción de ácidos alifáticos inmersos en agua en presencia de NaCl un ejemplo de ello [73]. En el tratamiento de agua real, es frecuente la existencia de distintas sustancias, como la Materia Orgánica Natural (NOM) [65]. La NOM es una mezcla compleja de compuestos que incluyen desde ácidos hidrofílicos pequeños, proteínas, aminoácidos a ácidos fúlvicos y húmicos [74]. La NOM compite por los centros de adsorción del carbón activado con compuestos de tamaño pequeño y de reducida masa molecular [65]. Por otra parte, los adsorbedores de lecho fijo son muy empleados en el tratamiento de agua contaminada. En este tipo de sistemas, la adsorción competitiva se traduce en un desplazamiento de las especies más débilmente adsorbidas por aquellas que se retienen con más fuerza, dando lugar a lo que se conoce como *efecto cromatográfico*, que provoca

que, en ocasiones, la concentración de algunos compuestos en el efluente sea mayor que la existente en la corriente de entrada al adsorbedor [65]. Es preciso aclarar, que la adsorción multicomponente no afecta solo a la capacidad de adsorción, también influye en la velocidad, y que cuando los componentes presentan una naturaleza similar, los efectos competitivos se minimizan y el conjunto se comporta como un sistema de un único componente [81].

Por otra parte, en el proceso de adsorción entran en juego, al menos, 3 componentes: adsorbato, adsorbente y *disolvente*, y tanto el adsorbato como el disolvente se disputan el adsorbente [73]. Por ello, no solo las interacciones adsorbato-adsorbente son importantes, también son relevantes las interacciones adsorbato-disolvente y adsorbente-disolvente [82]. De este modo, el grado de adsorción de un adsorbato dependerá fuertemente del disolvente en el cual se encuentre inmerso [81]. Cuanto más soluble sea el adsorbato en el disolvente, mayor será la afinidad entre ellos y, por lo general, menor será la extensión de la adsorción, si bien es cierto que una baja solubilidad no implica, necesariamente, una elevada adsorbabilidad [73]. Con relación al segundo grupo de interacciones, diferentes situaciones pueden producirse. Así, existen casos en los que el disolvente es preferentemente adsorbido por el adsorbente, fenómeno conocido como *adsorción negativa*, ya que se produce una concentración del adsorbato en la fase fluida [73]. También, por ejemplo, en el caso de carbones activados en fase acuosa, la presencia de una pequeña cantidad de grupos funcionales superficiales oxigenados ácidos puede conferir a estos adsorbentes un carácter polar, que favorece la *adsorción no cooperativa* de las moléculas de agua, que forman clústeres, ocupando los sitios activos y reduciendo la eliminación del compuesto objetivo [82]. La *tensión superficial* del disolvente también juega un papel importante en la adsorción, puesto que influye en el contacto sólido-líquido [81]. Una explicación más desarrollada acerca de esta última cuestión puede encontrarse en el libro de Weber [83].

La influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción es importante debido a la existencia de iones en los cuerpos de agua y en los efluentes industriales objeto de tratamiento [84]. La *fuerza iónica* es definida de diferentes maneras [85], pero, en definitiva, es una medida de la concentración de iones en disolución [86]. El reciente *review* de Zhang *et al.* [84] ofrece un análisis exhaustivo del efecto de este factor en la eliminación por adsorción de contaminantes desde fase acuosa. De acuerdo con dicho trabajo, el efecto de la fuerza iónica parece ser complejo, porque afecta tanto a la cinética de adsorción como a la termodinámica del proceso, al modificar características básicas del adsorbato y del adsorbente, y las interacciones entre ambos, como se esquematiza en la *figura 1.5*.

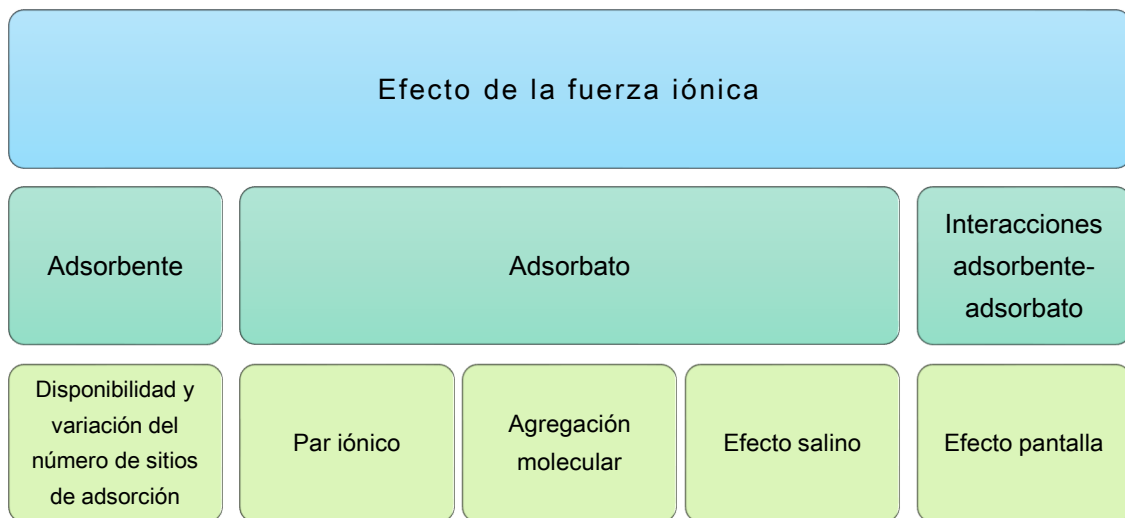


Fig. 1. 5- Influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción de contaminantes inmersos en fase acuosa. Adaptación de la imagen contenida en: [84].

En cuanto a los sitios de adsorción, la presencia de iones puede inducir la aglomeración de las partículas de adsorbente en el medio fluido, reduciendo el área superficial disponible para el adsorbato, lo que perjudica la adsorción [84]. Por otro lado, los cationes tienden a formar enlaces catión- π con materiales con base carbono, generando sitios superficiales con carga positiva, que favorecen la retención de adsorbatos con carga negativa [84]. Asimismo, algunos cationes divalentes o polivalentes actúan como puentes entre la

superficie del adsorbente con carga negativa y la molécula de adsorbato con la misma carga, permitiendo su adsorción [84], como muestra la *figura 1.6*.

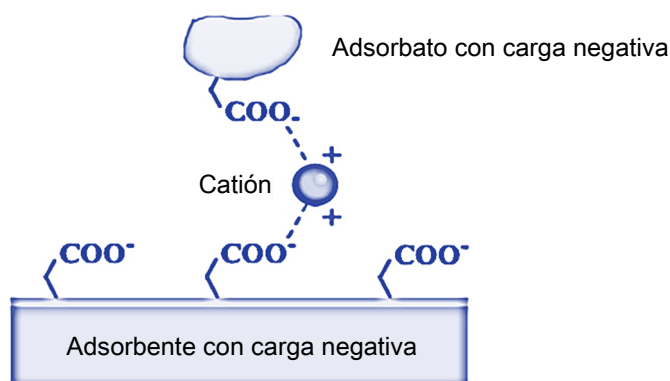


Fig. 1. 6- Puente catiónico que permite la adsorción de adsorbatos con carga negativa sobre adsorbentes con la misma carga. Adaptación de la imagen contenida en: [84].

En el caso de adsorbatos de naturaleza inorgánica pueden formar pares iónicos con los iones del medio [84]. Se entiende por *par iónico* un par de iones, con carga opuesta, que permanecen juntos por atracción de Coulomb, sin llegar a establecerse un enlace covalente entre ellos [87]. Por lo general, los adsorbatos que participan en dichos pares iónicos presentan inferiores coeficientes de actividad en comparación con los que no se encuentran asociados de esta manera, lo que resulta desfavorable para la adsorción [84]. Incluso aunque no se lleguen a establecer pares iónicos, las fuertes interacciones electrostáticas protagonizadas por los iones en la disolución pueden afectar a los coeficientes de actividad de los adsorbatos, influyendo en su adsorción [84].

Para adsorbatos de naturaleza orgánica, el incremento de la fuerza iónica puede afectar a su *conformación molecular* en fase acuosa. Así, en el caso de sustancias húmicas y ácidos fúlvicos, se ha observado un aumento del grado de enrollamiento y la formación de estructuras más compactas con el incremento de la fuerza iónica, lo que conlleva un aumento de la capacidad de adsorción, puesto que un mayor número de moléculas puede

ocupar la misma superficie de adsorbente [84]. En la adsorción de NOM sobre nanotubos de carbono multipared, se ha registrado un aumento de la cantidad de NOM retenida al elevar la fuerza iónica debido a cambios en la conformación molecular de esta sustancia, si bien es cierto, que se ha observado un descenso de la fuerza de adsorción debido a que, al ser más compacta la molécula, menor es la superficie de contacto entre esta y los nanotubos, por lo que las interacciones son más débiles [84]. La reducción de volumen molecular que tiene lugar a elevadas fuerzas iónicas posibilita el acceso de las moléculas a poros de inferiores dimensiones, favoreciendo su adsorción [84].

Fuerzas intermoleculares tales como las fuerzas de Van der Waals, ion-dipolo y dipolo-dipolo existen entre las moléculas orgánicas en disolución, y se intensifican al añadir sales al medio, que pueden inducir agregación molecular [84]. La agregación molecular del adsorbato puede beneficiar la adsorción en algunos casos; sin embargo, a elevadas fuerzas iónicas, dicha agregación puede perjudicar la retención de las moléculas de adsorbato en su forma aislada [84].

El cambio de la solubilidad de un adsorbato no electrolito en fase acuosa como resultado de la incorporación de un electrolito al medio es conocido como *salting effect*: si la solubilidad se ve beneficiada al aumentar la fuerza iónica es denotado como *salting-in effect*, de lo contrario, si se ve mermada, es denominado *salting-out effect* (o precipitación salina) [84]. La solubilidad de compuestos como los ácidos húmicos disminuye a mayor fuerza iónica, lo que beneficia la transferencia de masa desde la solución hacia la superficie del adsorbente, incrementando la cantidad adsorbida [84].

La fuerza iónica también influye en las interacciones adsorbato-adsorbente. En este sentido, si se tiene un adsorbato y un adsorbente con la misma carga (repulsión electrostática), el aumento de la fuerza iónica favorecerá la adsorción del adsorbato, debido al *efecto pantalla*

que generan las especies iónicas presentes en el medio [88]. Por el mismo principio, si existe atracción electrostática entre el adsorbato y el adsorbente, una mayor fuerza iónica entorpecerá el proceso de adsorción [88]. La presencia de iones en el medio disminuye las fuerzas de atracción y repulsión electrostática perjudicando y favoreciendo, respectivamente, el proceso de separación [88].

1.1.2.3 Tipos de adsorbentes

De acuerdo con Worch [61], los adsorbentes pueden clasificarse en 2 categorías:

- 1) *Low-cost adsorbents* o adsorbentes de bajo coste.
- 2) Y *Engineered adsorbents*, que podría traducirse como adsorbentes industriales.

En las últimas décadas, un interés creciente ha surgido en torno a los *adsorbentes de bajo coste* debido, fundamentalmente, a su reducido precio [61]. Estos adsorbentes suelen ser desechos o subproductos de diversa procedencia y, por lo general, su área superficial específica es baja, su capacidad de adsorción limitada y sus propiedades están sujetas a cierta variabilidad debido a su naturaleza [61].

A pesar de estas limitaciones, el empleo de estos adsorbentes supone un doble beneficio medioambiental pues, por un lado, permite reducir el volumen de esos desechos o subproductos, los cuales pueden suponer una fuente de contaminación y, por otro, permite disminuir el grado de polución de efluentes líquidos, todo ello a un coste razonable [89]. La subclasificación de estos adsorbentes en función de su origen, propuesta por De Gisi *et al.* [89], se muestra en la *figura 1.7*.

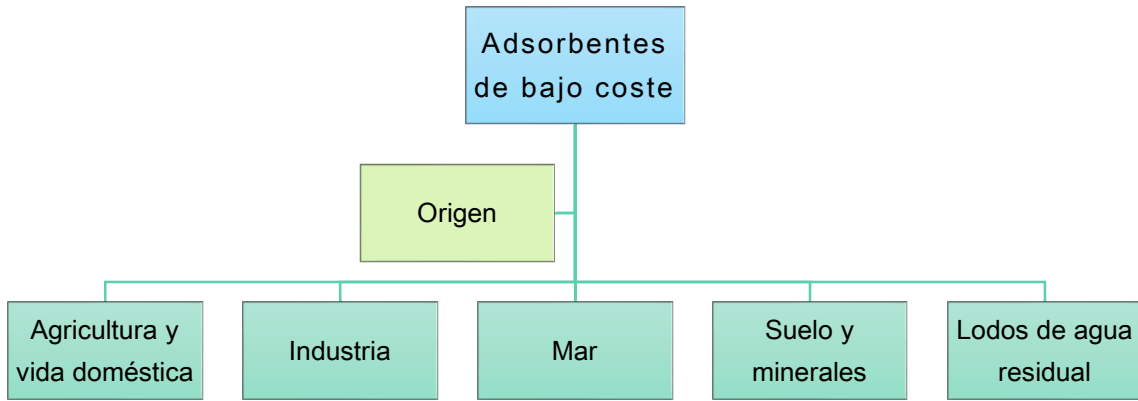


Fig. 1. 7- Subclasificación de los adsorbentes de bajo coste en función de su origen. Elaboración propia a partir de la información de la fuente: [89].

Normalmente, estos adsorbentes se emplean de forma directa, sin ser sometidos a procedimientos que modifiquen sus propiedades fisicoquímicas originales; no obstante, en ocasiones, se implementan pretratamientos que les confieren naturaleza organofílica [61].

Algunos ejemplos de este grupo de adsorbentes se recopilan en la *figura 1.8*.

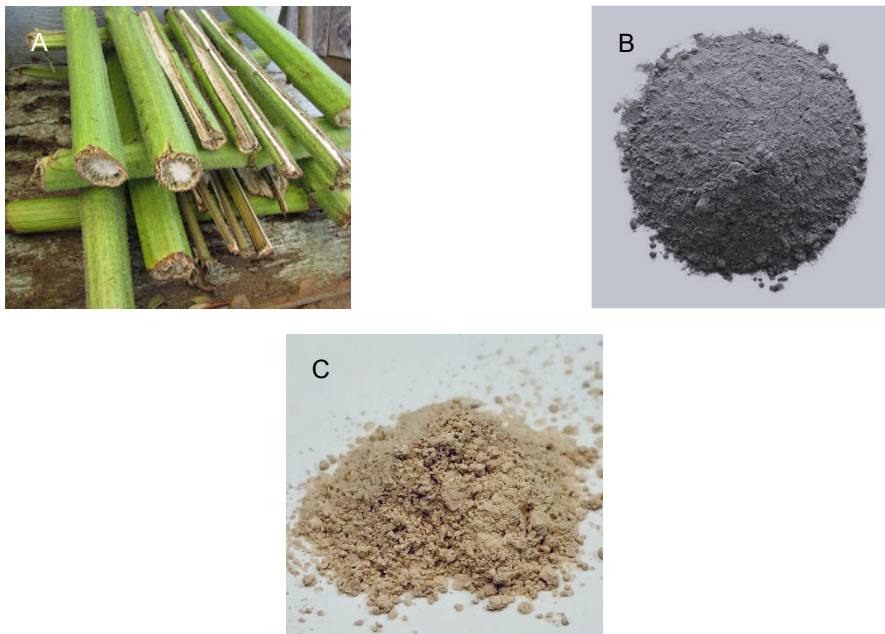


Fig. 1. 8- Algunos materiales empleados como adsorbentes de bajo coste: A) Tallos de girasol, B) cenizas volantes¹¹ y C) montmorillonita. Fuentes: [90, 91, 92].

¹¹ Residuos sólidos recuperados de los gases de combustión generados en centrales termoeléctricas de carbón.

Por su parte, los *adsorbentes industriales* se sintetizan bajo estrictos controles de calidad, lo que les permite presentar unas características prácticamente invariables [61]. Su comportamiento en la adsorción de una amplia variedad de sustancias es conocido y, ante una aplicación específica, es posible escoger entre uno u otro adsorbente, siguiendo las recomendaciones de los fabricantes, e incluso teniendo en cuenta la información proporcionada por los estudios científicos [61]. Como contrapunto de esta familia de materiales, cabe destacar su elevado coste [61].

La *figura 1.9* recoge algunos de los adsorbentes industriales más relevantes, los cuales se desarrollarán en lo sucesivo por ser los de aplicación en esta Tesis (en concreto, el carbón activado).

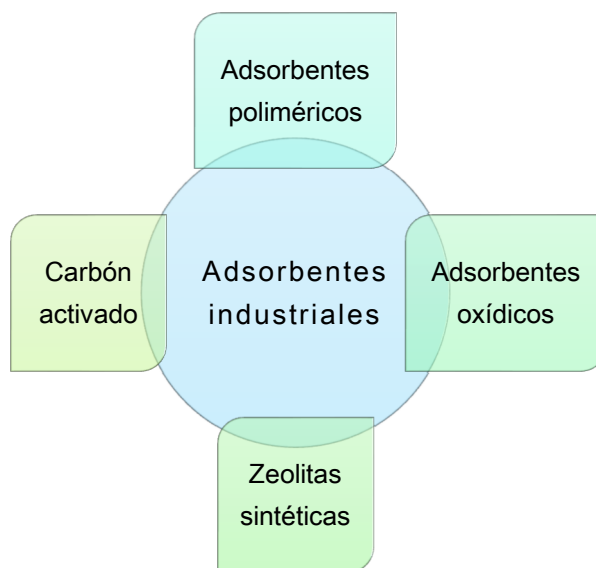


Fig. 1. 9- Algunos de los denominados adsorbentes industriales. Elaboración propia a partir de la información de la fuente: [61].

La *figura 1.10* recoge la clasificación, propuesta por De Haan y Bosch [93], para esta categoría de adsorbentes.

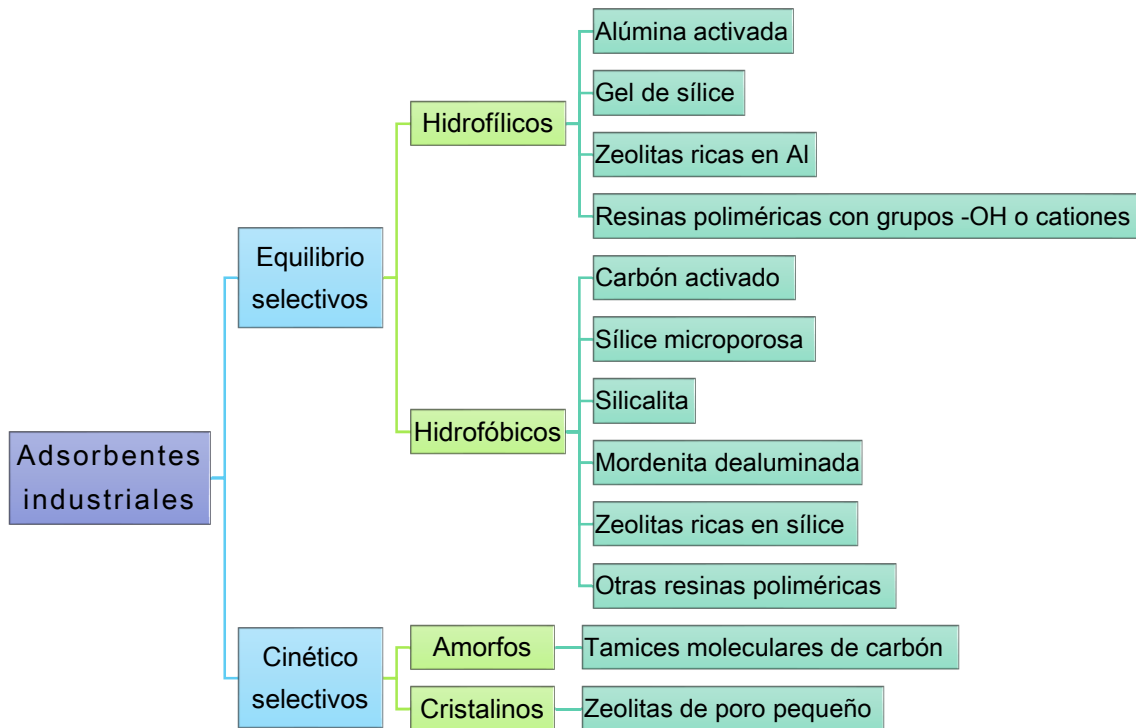


Fig. 1. 10- Clasificación de De Haan y Bosch para los adsorbentes industriales. Elaboración propia a partir de la información de la fuente: [93].

1.1.2.3.1 Adsorbentes industriales

1.1.2.3.1.1 Adsorbentes poliméricos

También conocidos como resinas adsorbentes, se caracterizan por ser unos sólidos porosos, con áreas superficiales específicas considerables, y una buena adsorción de moléculas orgánicas. Su ruta de síntesis es la copolimerización de estireno y, en ocasiones, de ésteres ácidos acrílicos, con divinilbenceno como agente de entrecruzamiento. Para desarrollar su porosidad, la polimerización se lleva a cabo en un medio de naturaleza inerte, miscible con el monómero, el cual, tras la polimerización es extraído, por ejemplo, por evaporación. Se puede *customizar* este tipo de materiales, para aplicaciones específicas, por modificación del tipo y de la concentración de sustancia inerte, concentración del monómero, condiciones de reacción, etc. Su área superficial específica suele ser del orden

de los $800 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [61], su PSD es habitualmente estrecha y su superficie relativamente homogénea. Los adsorbentes poliméricos con elevado grado de entrecruzamiento exhiben capacidades de adsorción comparables a las del carbón activado, y las sustancias adsorbidas pueden desorberse mediante extracción con solventes. Su principal inconveniente es su alto coste. Un ejemplo de este grupo de adsorbentes es la resina polimérica hidrofóbica Amberlite® XAD® 2 (Sigma-Aldrich Co.). La *figura 1.11* muestra su modo de actuación.

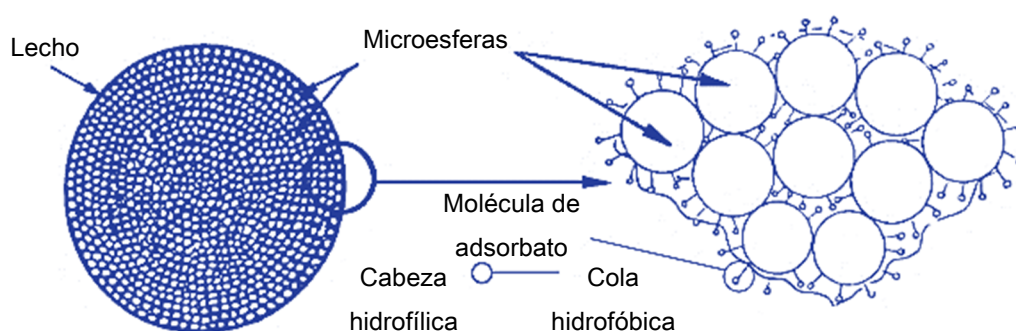


Fig. 1. 11- Modo de actuación de la resina polimérica adsorbente Amberlite® XAD® 2 (Sigma-Aldrich Co.). Adaptación de la imagen contenida en: [94].

1.1.2.3.1.2 Adsorbentes oxídicos

Óxidos, óxidos hidratados e hidróxidos conforman esta familia de adsorbentes industriales, constituyendo los materiales con Al y Fe los más importantes. En términos generales, la ruta de fabricación consiste en la precipitación de los hidróxidos, seguida de una deshidratación parcial a altas temperaturas. Los hidróxidos son metaestables, y un calentamiento más intenso permite su transformación en óxidos estables, que exhiben reducidas áreas superficiales. Estos adsorbentes disponen de un elevado número de grupos superficiales OH, que condicionan sus propiedades de adsorción. En este sentido, el carácter polar de su superficie, unido a posibles procesos de protonación/deprotonación, convierten a estos

materiales en una alternativa interesante para la eliminación de compuestos de naturaleza iónica, tales como fosfatos o metales pesados.

El óxido de aluminio activado o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pertenece a este grupo de adsorbentes. Su área superficial específica ronda los $150 - 350 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [61], su tamaño de partícula oscila entre los 0.1 y 10 μm [61], y es muy versátil para eliminar fosfatos de aguas residuales, así como arseniato y fluoruro de agua destinada al consumo humano.

El hidróxido de hierro (III), en forma de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y de akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$), está dentro de los adsorbentes oxídicos. Su área superficial específica es similar a la de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, fluctuando su dimensión de partícula entre 0.3 y 3 μm [61]. Resulta muy útil para la adsorción de arseniatos, fosfatos y otras especies iónicas.

La adsorción con estos materiales está fuertemente influenciada por el pH de la corriente objeto de tratamiento. Para el óxido de aluminio y el hidróxido férrico, la carga superficial es positiva hasta valores de pH en torno a 8 [61], lo que los hace especialmente eficaces en la eliminación de aniones. Su fuerte dependencia con el pH del medio puede utilizarse para desorber las especies retenidas, modificando el pH de la fase fluida. La *figura 1.12* muestra esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, también empleadas con otras funciones como, por ejemplo, soportes de catalizadores.



Fig. 1. 12- Esferas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Fuente: [95].

1.1.2.3.1.3 Zeolitas sintéticas

Si bien es cierto que, de forma natural, existen zeolitas, para determinadas aplicaciones se requieren zeolitas de origen sintético, las cuales se obtienen a partir de compuestos de Si y Al, bajo condiciones hidrotermales. Son aluminosilicatos y, como consecuencia del diferente número de electrones de valencia del Si y del Al (4 para Si, 3 para Al), el entramado presenta cargas negativas, que pueden ser compensadas por cationes metálicos. En función de la ratio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se distinguen diferentes tipos de zeolitas. En este sentido, las zeolitas clásicas (tipos A, X, Y) son de naturaleza hidrofílica, las cuales son muy útiles para procesos de intercambio iónico (no aptas para la adsorción de sustancias orgánicas neutras) [61]. Sin embargo, la hidrofobicidad se puede incrementar si se aumenta la ratio anterior. De hecho, aquellas zeolitas con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 10$ constituyen adsorbentes potenciales para la retención de compuestos orgánicos [61]. En la *figura 1.13*, puede apreciarse el aspecto de una zeolita sintética.



Fig. 1.13- Zeolita de origen sintético. Fuente: [96].

1.1.2.3.1.4 Carbón activado

Puesto que el carbón activado es el adsorbente industrial en torno al cual gira 1 de los 2 capítulos experimentales de esta Tesis, se profundizará en él en lo sucesivo.

1.1.2.3.1.4.1 Historia

Se desconoce la fecha exacta en la que la humanidad comenzó a utilizar el carbón activado. Sin embargo, existen evidencias de su uso e importancia a través de la historia, desde el mundo antiguo hasta la era moderna. A continuación, se hilvana la línea histórica de este producto, de gran importancia en el momento actual [97]:

- 1) Mundo antiguo: Alrededor del año 3750 a.C., los egipcios utilizaban carbón (*charcoal*) para fundir minerales y obtener bronce. En torno al año 1500 a.C., este pueblo lo empleaba para eliminar olores desagradables, curar enfermedades intestinales y preservar a los difuntos. En el año 400 a.C., hindúes y fenicios habían comenzado a utilizar carbón vegetal para purificar el agua. Los fenicios usaban barriles de madera carbonizados en su interior para conservar el agua en buen estado durante las largas travesías por mar. Esta práctica fue adoptada por muchos marineros, entre ellos, Cristóbal Colón, y continuó en uso hasta el siglo XIX. Alrededor del año 2 d.C., Claudio Galen había escrito casi 500 tratados sobre el empleo del carbón vegetal en medicina. En el 50 d.C., Hipócrates se inició en el uso esta sustancia para tratar enfermedades como la epilepsia.

- 2) 1700's: A pesar de que el carbón vegetal tuvo un uso prácticamente continuado a lo largo del tiempo, resurgió con fuerza a finales del siglo XVIII, puesto que expertos de diferentes áreas comenzaron a experimentar con este material. En 1773, el químico Carl Wilhem Scheele cuantificó la fuerza de adsorción de carbón poroso determinando el volumen de gas retenido por este. En 1776, Lowitz realizó las primeras experiencias que demostraron que este producto podía utilizarse para decolorar soluciones. En el año 1794, se produjo uno de los mayores descubrimientos relacionados con este material: una refinería azucarera inglesa

comprobó que podía utilizarse para decolorar el azúcar. A raíz de este hecho, en 1805, toda Europa utilizaba el carbón vegetal con esta finalidad.

3) 1800's: El carbón vegetal continuó gozando de un protagonismo indiscutible en el siglo XIX, especialmente en el sector de la medicina. Así, se utilizaba para preparar cataplasmas, desinfectar úlceras e incluso tratar la gangrena. Alrededor de 1820, se desarrolló el primer proceso de activación del carbón vegetal, momento a partir del cual comenzó a inundar publicaciones científicas, las cuales destacaban su excelente papel como antídoto en casos de envenenamiento, entre otros usos. En 1883, el químico francés Gabriel Bertrand, con el propósito de demostrar el poder del carbón activado, ingirió arsénico mezclado con carbón activado. En 1862, Frederik Lipscombe comenzó a introducir este material en aplicaciones comerciales relacionadas con la purificación de agua para consumo humano. El físico alemán Heinrich Kayser utilizó en 1881, por primera vez, el término "adsorción" para describir la capacidad del carbón de retener gases.

4) Siglo XX: Es a comienzos de este siglo que el carbón activado se sintetizó por primera vez a escala industrial. En 1909, se construyó la planta *Chemische Werke* para producir carbón activado para uso comercial. En 1911, arranca la compañía *Norit*, sintetizándolo para su uso en las industrias alimentaria y química. Durante la Primera Guerra Mundial, se incluyó en las máscaras antigás de los soldados estadounidenses, a fin de protegerlos contra los gases nocivos, aplicación que impulsó la producción del formato granular a gran escala.

En la actualidad, el consumo de este adsorbente continúa creciendo a un paso imparable, diversificándose sus campos de aplicación, lo que lo ha convertido en un imprescindible en multitud de sectores.

1.1.2.3.1.4.2 Definición y estructura

Al realizar un barrido de la literatura específica en busca de una definición concisa del término *carbón activado*, se han localizado diferentes definiciones¹² para este concepto, algunas de las cuales se recogen a continuación:

- 1) McDougall (1991): “Término genérico para una familia de materiales carbonáceos altamente porosos, ninguno de los cuales está caracterizado por una fórmula estructural o por un análisis químico determinados” [98].
- 2) IUPAC (1995): “Un material poroso de carbono, un carbonizado el cual ha sido sometido a reacción con gases, a veces con la adición de químicos, por ejemplo, $ZnCl_2$, antes, durante o después de la carbonización para incrementar sus propiedades adsorptivas” [99].
- 3) Sing (1999): “Carbón altamente poroso producido a partir de un material rico en carbono por alguna forma de activación química o física” [100].
- 4) Yahya *et al.* (2015): “Término que hace referencia a un material carbonáceo, con elevada porosidad, alta estabilidad físicoquímica, elevada capacidad de adsorción, alta resistencia mecánica, elevada reactividad superficial, con una inmensa área superficial, que puede diferenciarse del carbono elemental por la oxidación de los átomos de carbono que se encuentran en las superficies externa e interna” [101].
- 5) González-García (2018): “Término común usado para describir materiales con base de carbono que han desarrollado una elevada área superficial, una estructura porosa interna [...], así como un amplio espectro de grupos funcionales oxigenados” [102].

¹² Las definiciones presentadas son resultado de la traducción directa de los textos originales.

Las definiciones recientes [101, 102] resultan más completas, pues contemplan también la química superficial de este adsorbente, de gran importancia en el proceso de adsorción.

En cuanto a su estructura, el carbón activado presenta una estructura “microcristalina”¹³, que se empieza a formar durante el proceso de carbonización [60]. La estructura del carbón activado difiere de la del grafito en el espaciado entre las capas de grafeno: 0.335 nm en el caso del grafito, y entre 0.34 y 0.35 nm en el carbón activado, y en la orientación de dichas capas, siendo desordenada en el carbón activado [60]. Esta estructura fue denotada por Biscoe y Warren como *estructura turbostrática* [60], la cual Pantín-García [103] define como una estructura constituida por planos arbitrariamente rotados unos respecto a otros, con diferente grado de inclinación y sin orden tridimensional evidente. Sin embargo, Marsh y Rodríguez-Reinoso [104] desaconsejan emplear esta expresión para referirse a la estructura del carbón activado¹⁴. La *figura 1.14* muestra la disposición de las capas de grafeno en el grafito y en el carbón activado, mientras que la *figura 1.15* muestra una representación de la estructura turbostrática propuesta para el carbón activado.

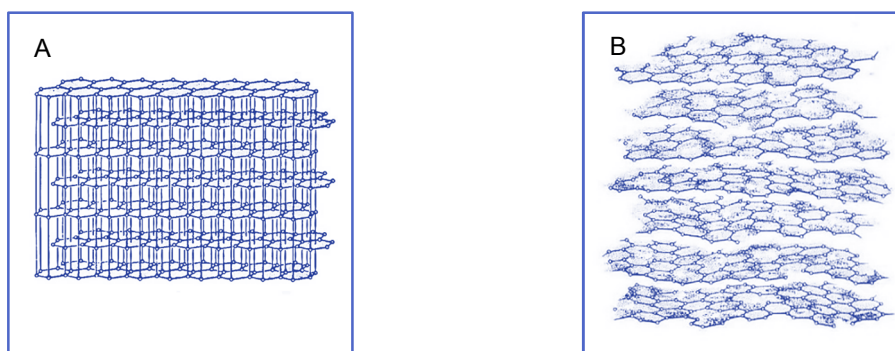


Fig. 1. 14- A) Disposición de las capas de grafeno en el grafito y B) en el carbón activado.

Adaptación de las imágenes contenidas en: [105].

¹³ En la literatura, es habitual encontrar la expresión “microcristales grafiticos” para hacer alusión a la estructura del carbón activado. Sin embargo, Plaza-Recobert, en su Tesis Doctoral (2015), afirma que su uso es incorrecto, aunque extendido, puesto que en este adsorbente no existen tales microcristales.

¹⁴ Marsh y Rodríguez-Reinoso proporcionan en el capítulo 2 de su libro, *Activated Carbon*, la explicación de por qué desaconsejan utilizar el concepto de “estructura turbostrática” para referirse a este adsorbente.

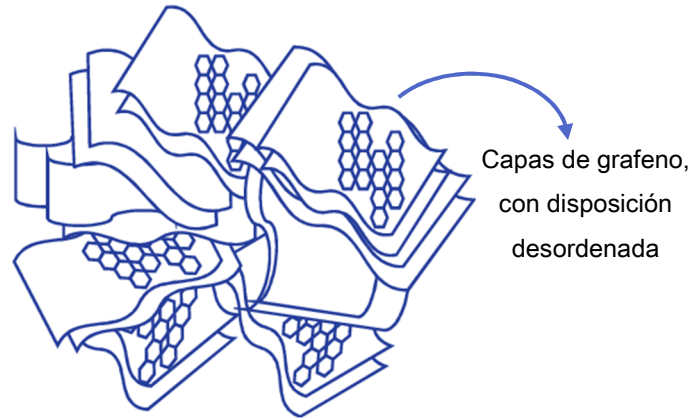


Fig. 1. 15- Representación de la estructura turbostrática propuesta para el carbón activado. Adaptación de la imagen contenida en: [106].

1.1.2.3.1.4.3 Métodos de síntesis

Una de las principales ventajas del carbón activado frente a otros adsorbentes es la flexibilidad en cuanto a materias primas para su obtención se refiere. De acuerdo con Menéndez-Díaz y Martín-Gullón [107], este adsorbente puede obtenerse, prácticamente, a partir de cualquier material carbonoso; sin embargo, los precursores deben contar con una serie de requisitos mínimos [102, 107]:

- 1) El precursor no debe pasar por una etapa fluida o pseudofluida durante su procesamiento térmico, ya que podría dar lugar a una estructura final ordenada, contraria a la estructura del carbón activado.
- 2) Los precursores termoplásticos tampoco son recomendables, ya que se funden al elevar la temperatura, perdiendo su forma inicial y su tamaño de partícula.
- 3) Los materiales de partida deben presentar un elevado contenido en carbono fijo, pues este elemento es, en definitiva, la columna vertebral del carbón activado.
- 4) El contenido inorgánico ha de ser reducido, ya que la presencia de fracción mineral

afecta, entre otras cosas, a la capacidad de adsorción.

- 5) La materia prima ha de contar con buena disponibilidad, accesibilidad y bajo precio, para garantizar un precio estable y competitivo del producto final.

Los precursores utilizados tradicionalmente son: carbones minerales, cáscaras de coco, lignito, madera, polímeros, residuos del petróleo y turba [107, 108]. Sin embargo, en las últimas décadas, un interés creciente ha surgido por parte de la comunidad científico-tecnológica en la búsqueda de nuevos precursores que sean más económicos, de origen renovable y/o que su aprovechamiento implique un beneficio medioambiental adicional [108]. Los precursores de “nueva generación” pueden organizarse en diferentes categorías en función de su origen¹⁵:

- 1) Residuos industriales y urbanos: neumáticos usados [109], desechos de alfombras [110], restos de Coca-Cola® [111], desechos de CDs y DVDs [112], residuos sólidos urbanos [113], etc.
- 2) Residuos agroindustriales: piel de pomelo [114], cáscaras de castaña [115], residuos de bodega (pieles, semillas y tallos de uva) [116], piel de mango [117], torta de prensa generada en el procesamiento del dátil [118], etc.
- 3) Residuos de origen animal: estiércol de pollo [119], desechos de pescado (cabeza, piel, grasa y cola) [120], huesos bovinos [121], estiércol de vaca [122], etc.
- 4) Desechos vegetales: tallos de algodón [123], hojas de té [124], hojas de piña tropical [125], pseudotallo de platanera [126], médula del tallo de girasol [127], etc.

¹⁵ Los ejemplos que se incluyen corresponden a publicaciones recientes (2016 – 2019).

El material de partida que se seleccione afectará a las propiedades finales del carbón activado resultante [107].

Por lo general, el precursor requiere algún pretratamiento antes de proceder a su activación. Lo habitual, es someterlo a trituración y tamizado, a fin de conseguir un tamaño de partícula adecuado para la siguiente etapa del proceso [107]. En ocasiones, una fase de lavado con agua o ácido es requerida, para eliminar impurezas y reducir la fracción mineral [107].

Acondicionado el material de partida, se procede a su activación. Los métodos de activación tradicionales son: la activación física (o térmica) y la activación química [107]:

- 1) En la *activación física o térmica*, por lo general, el precursor acondicionado es sometido a carbonización a medias o elevadas temperaturas, lo que permite que tenga lugar la volatilización de diferentes componentes y se genere un carbonizado rico en carbono; a continuación, se lleva a cabo la activación propiamente dicha, en la que el carbonizado es parcialmente gasificado con un agente oxidante, gas o vapor. Si ambos procesos térmicos se llevan a cabo en una única etapa, recibe el nombre de *activación física directa*.
- 2) En la *activación química*, carbonización y activación se llevan a cabo en una sola etapa térmica. El precursor se mezcla primero con el agente activante y, posteriormente, la materia prima impregnada es sometida a procesamiento térmico, siendo la temperatura adoptada dependiente del agente activante utilizado.

La *carbonización*, presente en ambos tipos de activación, es la degradación térmica de un material carbonoso, por lo general, en atmósfera inerte, donde tiene lugar la volatilización parcial o total del mismo [107]. El resultado de la carbonización son 2 fases bien diferenciadas: una fracción gaseosa y una fracción sólida, denominada *carbonizado (char)*,

como se puede apreciar en la *figura 1.16*.

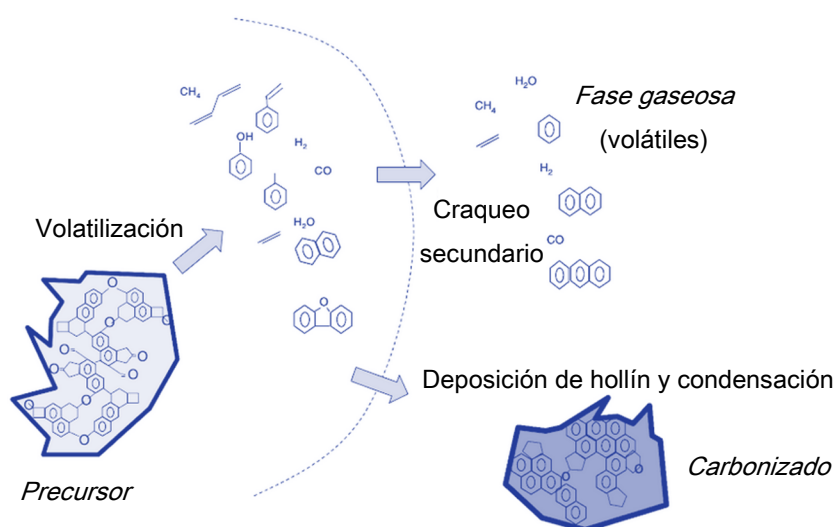


Fig. 1.16-Representación del proceso de carbonización. Adaptación de la imagen contenida en: [107].

La fase objetivo en la síntesis del carbón activado es, evidentemente, el carbonizado. El carbonizado presenta un mayor contenido en carbono y una mayor aromaticidad en comparación con el precursor [107]. Está constituido por “cristales grafiticos” desordenados, entre los cuales, se forman los microporos que, a menudo, no son accesibles desde el exterior debido a que la red meso-macroporosa se encuentra bloqueada por la deposición de hollín, en especial, cuando la carbonización se desarrolla a alta temperatura y a una elevada velocidad de calentamiento [107]. Por tanto, el carbonizado presenta una porosidad incipiente, y no puede ser utilizado directamente como adsorbente [107], requiere que su estructura porosa sea liberada, activada.

En la *activación física* tradicional, el carbonizado es parcialmente oxidado con oxígeno, vapor de agua o dióxido de carbono. El vapor o gas reacciona con los átomos de carbono, eliminando parte de masa de la superficie interna del sólido, dando lugar a un material con una estructura microporosa muy desarrollada [107]. La velocidad de activación resulta dependiente del tipo de precursor utilizado y del vapor o gas seleccionado [107]. A

continuación, se recogen unas pequeñas pinceladas sobre este tipo de activación, en función del vapor/gas empleado [107]:

- 1) Oxígeno: Es el agente más reactivo. El carbono del carbonizado reacciona con el O_2 , dando lugar a CO y CO_2 . Ambas reacciones son altamente exotérmicas, lo que hace que la temperatura del proceso sea difícil de controlar. A escala industrial, no es utilizado.
- 2) Vapor de agua: La activación térmica con vapor de agua es uno de los procedimientos más utilizados a nivel mundial para sintetizar carbón activado. En este caso, la reacción entre el carbono del carbonizado y el vapor de agua es de naturaleza endotérmica. Normalmente, los carbones activados obtenidos mediante esta ruta de síntesis son microporosos, y no presentan contribución de mesoporos (solo a elevados grados de quemado, del orden del 80 %).
- 3) Dióxido de carbono: Es el agente menos reactivo. La reacción endotérmica del carbono del carbonizado con el CO_2 da lugar a CO . Este gas oxidante da lugar a carbones activados con una microporosidad más estrecha que la que genera el vapor de agua.

En la bibliografía, parece no existir consenso sobre cuál de los 2 agentes, vapor de agua o CO_2 , resulta más apropiado. Así, por ejemplo, Yahya y su equipo indican en su *review* [101] que el CO_2 es normalmente preferido porque es más limpio, fácil de manejar, permite controlar mejor el proceso de activación debido a su cinética de reacción más lenta, y posibilita la obtención de carbones activados con una porosidad más uniforme. Por su parte, Menéndez-Díaz y Martín-Gullón [107] comentan que el vapor de agua reacciona bajo control químico en un amplio rango de temperatura, lo que permite el correcto desarrollo de la

porosidad, y, además, su cinética de reacción es más rápida; mientras que el CO₂ tiende a reaccionar bajo control por difusión, lo que supone un obstáculo para su uso como gas oxidante en el proceso de activación puesto que, en dichas condiciones, el desarrollo de la porosidad no es satisfactorio y se produce el quemado de la superficie externa de las partículas de carbonizado. Menéndez-Díaz y Martín-Gullón [107] afirman que, en el caso de emplear CO₂ como gas oxidante en la activación física, es preciso identificar en qué condiciones reacciona bajo control químico.

En cuanto a la *activación química* comprende una fase inicial en la cual se procede a la impregnación del precursor, convenientemente preparado, con el agente activante. La fase de impregnación puede ser *húmeda*, si el material de partida se mezcla con una disolución del activante, o una *mezcla física*, si se pone en contacto directo el precursor con el activante en estado sólido. El agente activante tiene múltiples funciones, entre las cuales cabe destacar [101]:

- 1) Degradar y deshidratar los materiales celulósicos presentes en el precursor.
- 2) Prevenir la formación de alquitrán y cenizas.
- 3) Y permitir un mayor rendimiento de producción.

Los agentes activantes pueden clasificarse en 3 categorías, de acuerdo con su naturaleza:

- 1) Ácidos: esencialmente, HNO₃, H₂SO₄ y H₃PO₄ [101, 102].
- 2) Bases: fundamentalmente, KOH y NaOH [101, 102].
- 3) Y sales: K₂S, M₂CO₃ (siendo M cualquier metal) y MCl_x (M = Ca, Mg o Fe, y en especial Zn) [101, 102, 128].

Según Canals Batlle [128], los activantes más utilizados son: ZnCl_2 , H_3PO_4 y los hidróxidos alcalinos. La elección de un activante u otro depende, por un lado, de la naturaleza del precursor y, por otro, de la aplicación final del carbón activado. De acuerdo con Alcáñiz-Monge e Illán-Gómez [129], cuando se emplean precursores lignocelulósicos, como suelen ser los residuos agroindustriales y los desechos vegetales, lo habitual es emplear ZnCl_2 o H_3PO_4 , mientras que cuando se recurren a carbones minerales como materia prima, es frecuente utilizar NaOH o KOH . Por otra parte, el ZnCl_2 da lugar a carbones activados con una elevada área superficial específica y una marcada estructura microporosa [101]; el H_3PO_4 genera carbones con una importante contribución de mesoporos, así como con mayores volúmenes y diámetros de poro [101]; mientras que los hidróxidos alcalinos no promueven el desarrollo de la mesoporosidad, y favorecen el desarrollo de la microporosidad estrecha [102]. Por consiguiente, para aplicaciones en fase líquida en las que se requiere eliminar adsorbatos con tamaño molecular considerable, el H_3PO_4 resulta ser el activante más apropiado; el ZnCl_2 es adecuado para adsorción en fase líquida de moléculas con tamaño inferior, así como para la adsorción en fase gaseosa; mientras que los hidróxidos alcalinos parecen ser convenientes para la eliminación de sustancias en fase gas.

Haciendo énfasis en el ZnCl_2 y el H_3PO_4 , conviene indicar que el segundo ofrece ventajas notables frente al primero:

- 1) El ZnCl_2 puede provocar la lixiviación de Zn^{2+} al medio fluido desde el carbón activado durante su uso, lo que supondría un problema medioambiental importante, dada la toxicidad de este catión para los organismos acuáticos [130]. Los carbones activados generados por impregnación con esta sal no pueden ser empleados en las industrias alimentaria y farmacéutica [101].
- 2) El H_3PO_4 puede extraerse con mayor facilidad y a un menor coste del material

generado tras la etapa de activación-carbonización, siendo suficiente el enjuague, el lavado o la extracción con agua [101]. Por el contrario, el ZnCl_2 requiere un lavado más complejo y costoso, con un primer enjuague con HCl seguido de un enjuague con agua, que permita su eliminación de la matriz del carbonizado [130].

- 3) El ZnCl_2 da lugar a inferiores a rendimientos de producción, lo que afecta negativamente a la economía del proceso de síntesis [101].
- 4) El H_3PO_4 requiere menor temperatura en la activación-carbonización (375 – 500 °C) en comparación con el ZnCl_2 (550 – 650 °C), lo que implica un menor gasto energético [98].
- 5) En un estudio previo a esta Tesis Doctoral, desarrollado en el Laboratorio de Tecnología Química General de la ULPGC, bajo la supervisión del Codirector de esta Tesis, el Dr. Pedro Susial Badajoz, se pudo comprobar, al impregnar con ZnCl_2 desechos del procesamiento del tomate (piel y pepitas) y activar-carbonizar la materia prima impregnada en atmósfera autogenerada, que el carbonizado resultante era muy lábil, y que se producían daños importantes en el material y en el equipo utilizados en el tratamiento térmico, dado el carácter corrosivo de este compuesto químico, lo que supone un hándicap importante.

Expuestas ambas rutas de síntesis, se debe indicar que la activación química presenta diversos aspectos positivos respecto a la activación térmica [101]:

- 1) Precisa inferiores temperaturas, lo que implica un ahorro energético y, por tanto, económico.
- 2) Permite alcanzar superiores rendimientos de producción, lo que también favorece la

economía del proceso de producción.

- 3) Implica una única etapa térmica, si se compara con la activación térmica tradicional.
- 4) Posibilita la reducción del contenido mineral en el material final.

No obstante, la activación química no está exenta de inconvenientes, pudiendo citar entre estos: la necesidad de una etapa de lavado del carbonizado para eliminar el agente activante residual y el carácter corrosivo de algunos activantes [101].

Prestando especial atención a la activación química, por ser la aplicada en esta Tesis, existen diversas variables que juegan un papel fundamental y que afectan a las propiedades del carbón activado, las cuales se recogen en la *figura 1.17* y se desarrollan, brevemente, en lo sucesivo.

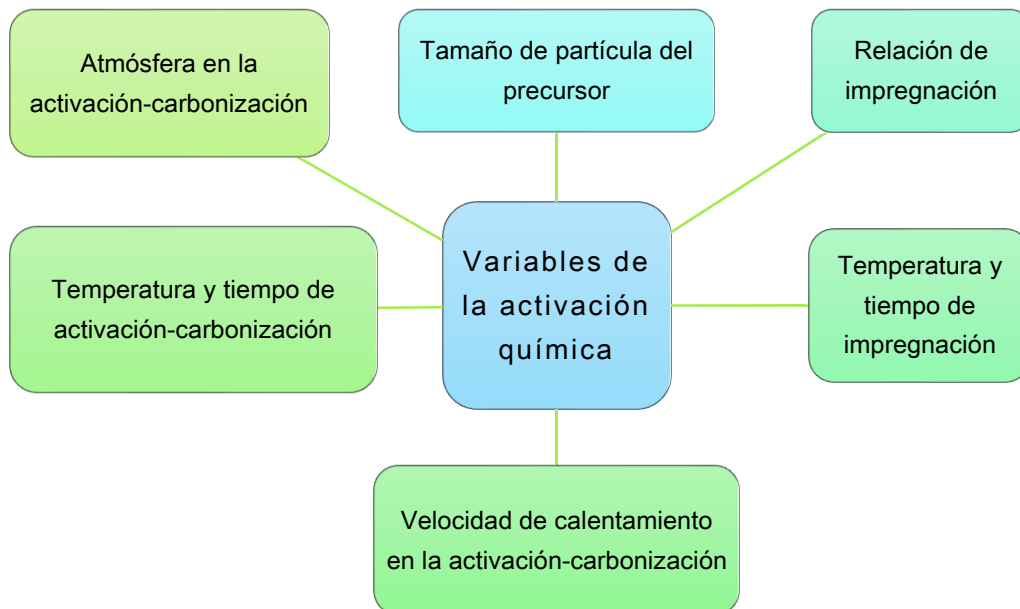


Fig. 1. 17- Variables del proceso de activación química¹⁶. Elaboración propia.

¹⁶ En la literatura, es frecuente encontrar que las variables velocidad de calentamiento, temperatura, tiempo y atmósfera son referidas al proceso de carbonización; sin embargo, puesto que en la activación química la activación propiamente dicha y la carbonización tienen lugar en la misma etapa térmica, en esta Tesis, serán referidas como de “activación-carbonización”.

El *tamaño de partícula del material de partida* es una variable cuyo efecto en las propiedades del carbón activado no ha sido estudiado en profundidad. Normalmente, la mayor parte de los investigadores selecciona un único tamaño de partícula de materia prima con el que trabajar. Entre los escasos investigadores que han evaluado el efecto de esta variable, se encuentran:

- 1) Rahman *et al.* [131]: Sintetizaron estos adsorbentes por impregnación húmeda con H_3PO_4 y posterior activación-carbonización¹⁷ de huesos de dátil y cáscaras de coco, empleando 2 tamaños de partícula diferentes: 0.60 – 1.18 y 1.18 – 2.36 mm. Observaron que la menor dimensión del precursor posibilita un mejor desarrollo de la microporosidad en el carbón activado, si bien es cierto que este presenta menos consistencia debido a un aumento de la macroporosidad, ocasionado por una volatilización más intensa durante el procesamiento térmico del material impregnado, lo que supone también un inferior rendimiento de producción.
- 2) Chennouf-Abdellatif *et al.* [132]: Fabricaron carbones activados por impregnación húmeda con el mismo ácido y activación-carbonización en atmósfera de N_2 de neumáticos usados y desechos de dátil, utilizando diferentes tamaños de partícula de precursor, en el rango de 800 a 2000 μm . Pudieron determinar que el incremento de la dimensión de partícula del precursor produce un descenso del área superficial específica en el carbón activado.
- 3) Erdoğan *et al.* [133]: Obtuvieron carbones activados por impregnación húmeda con KOH y activación-carbonización en atmósfera de N_2 de lignito, usando distintos tamaños de partícula de esta materia prima: < 0.149, 0.149 – 0.250, 0.250 – 0.400 y

¹⁷ Estos autores no informan de la atmósfera adoptada.

0.400 – 0.841 mm. Determinaron que el menor tamaño de partícula de lignito permite obtener un carbón activado con una PSD más homogénea, lo que atribuyen a la interacción más efectiva entre el agente activante y la materia prima, propiciada por el mayor grado de división de la misma.

En cuanto a la *relación de impregnación* se define como la ratio entre la masa de agente activante y la masa de precursor [101]. Es una de las variables que afectan, en mayor medida, a la porosidad del carbón activado [101]. El rango de relación de impregnación a adoptar es dependiente del agente activante utilizado. Así, por ejemplo, de acuerdo con McDougall [98], en el caso de emplear H_3PO_4 , la relación a utilizar debería oscilar entre 0.5 y 4. Una pequeña muestra de interesantes resultados, reportados por diversos autores, sobre la influencia de la modificación de esta variable en las propiedades de este adsorbente se recoge a continuación:

- 1) Bouchemal *et al.* [134]: Produjeron carbones activados a partir de semillas de dátiles, que sometieron a impregnación con H_3PO_4 y $ZnCl_2$, y posterior activación-carbonización¹⁸. Las relaciones de impregnación utilizadas fueron: 0.34, 0.85, 1.71 y 2.91 en el caso del H_3PO_4 , y 0.25, 0.50, 1.00 y 3.00 para el $ZnCl_2$. Estos investigadores determinaron que el incremento de esta relación conduce a una disminución del rendimiento de producción, especialmente cuando el H_3PO_4 es utilizado. Asimismo, para este ácido, el aumento de la ratio da lugar a un ascenso del volumen de microporos hasta la relación de 1.71, disminuyendo a continuación para 2.91, mientras que el volumen de mesoporos crece con dicha relación. Para el $ZnCl_2$, el volumen de microporos alcanza su valor máximo para una relación de 0.50, decreciendo a mayores ratios, mientras que el volumen de mesoporos exhibe un

¹⁸ No indican la atmósfera utilizada en el caso del H_3PO_4 . Atmósfera de N_2 en el caso del $ZnCl_2$.

comportamiento análogo al observado en el caso del H_3PO_4 .

- 2) Ching *et al.* [135]: Generaron estos adsorbentes por medio de impregnación húmeda con H_2SO_4 de posos de café, aplicando diferentes ratios de impregnación: 0.5, 1.5 y 2.5, y posterior activación-carbonización bajo atmósfera de N_2 . Observaron que mayores ratios de impregnación suponen inferiores rendimientos de producción, como consecuencia de la gasificación más intensa de los átomos superficiales de carbono, que conduce a una mayor pérdida de masa. Registraron también un aumento del número de yodo¹⁹ al elevar dicha relación. Sin embargo, obtuvieron una mayor área superficial específica para la ratio de 0.5, y visualizaron un descenso de los volúmenes de microporo y total de poros al incrementar la relación de impregnación.

- 3) Fu *et al.* [136]: Fabricaron carbones activados sometiendo tallos de tomate a impregnación húmeda con $FeCl_2$ y posterior activación-carbonización en atmósfera de N_2 . Adoptaron las siguientes relaciones de impregnación con esta sal: 1, 1.5, 2, 2.5 y 3. Determinaron que el incremento de esta ratio conlleva a un aumento del volumen total de poros y mesoporos, así como a un ensanchamiento de la porosidad. El volumen de microporos y el área superficial específica experimentan la misma tendencia, aumentando hasta una relación de 2.5, y decreciendo al pasar a 3.

En lo referente al tiempo y a la temperatura de impregnación, al igual que ocurría con el tamaño de partícula del precursor, son variables del proceso de activación química cuya influencia en las propiedades del carbón activado no ha sido investigada en profundidad.

¹⁹ De acuerdo con la norma ASTM D4607-94, el número de yodo se define como la cantidad de yodo adsorbida, expresada en mg, por g de carbón activado, a una concentración residual de yodo de 0.02 N. Se utiliza como un indicador relativo de la porosidad de un carbón activado.

Algunas de las pocas referencias localizadas en las que se investiga la influencia del *tiempo de impregnación* en las características o en la capacidad de adsorción del carbón activado se recogen a continuación:

- 1) Rivera González [137], en el año 1991, aborda en su Tesis la síntesis de carbón activado a partir de grafito amorfo, utilizando diferentes agentes activantes. Cuando emplea NaOH y H₃PO₄ como activantes, estudia el efecto del tiempo de impregnación en los porcentajes de eliminación de yodo y Azul de Metileno²⁰. Los tiempos de impregnación que selecciona para el estudio son: 1, 2, 15, 24 y 36 h. Para el NaOH, el tiempo de contacto grafito-activante de 24 h es el que permite alcanzar mayores eliminaciones de yodo y colorante, mientras que para el H₃PO₄ parece ser suficiente con 1 h. De acuerdo con esta autora, este comportamiento es fruto de la mayor efectividad de este ácido al reaccionar con el grafito en comparación con dicho hidróxido.
- 2) Por su parte, Fierro *et al.* [138] publican, en el año 2006, un artículo en el que abordan la producción de carbones activados mediante activación química con H₃PO₄, empleando lignina Kraft²¹ como precursor. Entre otras variables, analizan la influencia del tiempo de impregnación, adoptando valores entre 1 y 48 h. Informan que no existen diferencias significativas en el rendimiento de producción al variar el tiempo de impregnación, detectándose rendimientos ligeramente inferiores a mayores tiempos de contacto lignina-H₃PO₄. Afirman que mayores tiempos de impregnación producen un detrimento del área superficial específica, efecto más notable conforme mayor es la temperatura de activación-carbonización. Indican que

²⁰ El Azul de Metileno es un colorante que se emplea como molécula modelo en el estudio de la adsorción de compuestos orgánicos en fase acuosa.

²¹ Lignina producida en el denominado proceso Kraft de obtención de pulpa o pasta de celulosa.

al estar el precursor en formato polvo, el H_3PO_4 reacciona rápidamente con él. Aconsejan no adoptar tiempos de impregnación superiores a 1 h, pues dan lugar a inferiores volúmenes de poro y menores áreas superficiales específicas.

En lo que concierne a la *temperatura de impregnación*, se han localizado algunos trabajos que aportan información de interés:

- 1) Teng *et al.* [139]: Generaron carbones activados por impregnación húmeda con H_3PO_4 , empleando carbón bituminoso como materia prima, y realizando la activación-carbonización en atmósfera de N_2 . Estudiaron la influencia de diferentes variables en las propiedades de los materiales resultantes, entre ellas, el tiempo (1 – 3 h) y la temperatura de impregnación (50 – 85 °C). De acuerdo con estos investigadores, el efecto de ambas variables en dichas propiedades es menor, pudiendo detectar valores de área superficial específica y volumen total de poros ligeramente mayores para el mayor tiempo de impregnación.
- 2) Bhati *et al.* [140]: Prepararon telas de carbón activado a partir de tela de rayón viscosa²² por impregnación húmeda con H_3PO_4 y posterior activación-carbonización bajo atmósfera de CO_2 . Durante la impregnación, emplearon diferentes concentraciones de ácido y 2 temperaturas: 30 y 70 °C. De acuerdo con los datos contenidos en dicho trabajo, en términos generales, para las 5 relaciones de impregnación evaluadas, el aumento de la temperatura de impregnación no produce diferencias sustanciales en el área superficial específica, volumen total de poros, volumen de microporos y diámetro medio de poro, observándose para todas las relaciones de impregnación (excepto la de 7)

²² Fibra artificial celulósica.

inferiores volúmenes de mesoporo en las muestras obtenidas mediante impregnación a 70 °C, lo que provoca, en dichos casos, una microporosidad relativa mayor. Estos autores indican que una mayor temperatura de impregnación favorece la reacción entre el ácido y las moléculas de celulosa del precursor, lo que dificulta la formación de levoglucosano²³ (volátil), favoreciendo la microporosidad en el material final.

Por otra parte, la revisión de la literatura ha permitido observar que la influencia de la *velocidad de calentamiento* durante el procesamiento térmico en las propiedades del carbón activado es normalmente analizada cuando la activación física se lleva a cabo, siendo un ejemplo de ello el trabajo de Singh y Lal [141]. Pocos autores abordan este estudio cuando la activación química es implementada como ruta de síntesis. Algunos de estos trabajos se presentan a continuación:

- 1) Ismail y su equipo [142]: Generaron carbones activados sometiendo las semillas de durían²⁴ a impregnación húmeda con H₃PO₄ y posterior activación-carbonización en atmósfera de N₂, aplicando 2 velocidades de calentamiento diferentes: 1 y 5 °C·min⁻¹. Observaron que la inferior velocidad permite un contacto más prolongado entre los biopolímeros del precursor y el activante hasta que la temperatura de activación-carbonización es alcanzada, lo que posibilita un mayor desarrollo de la microporosidad y del área superficial específica.
- 2) Cheng y colaboradores [143]: Sintetizaron estos adsorbentes por impregnación húmeda con el mismo activante y activación-carbonización²⁵ de cascarillas de arroz,

²³ Compuesto orgánico con fórmula C₆H₁₀O₅ que se forma en la pirólisis de hidratos de carbono, como es el caso de la celulosa.

²⁴ Fruta nativa de Indonesia, Malasia y Brunei, de olor intenso y desagradable, y sabor dulce.

²⁵ Estos autores no informan de la atmósfera adoptada.

adoptando 3 velocidades de calentamiento distintas: 2.5, 5 y 10 °C·min⁻¹. Estos autores estudiaron el impacto de esta variable, entre otras, en la capacidad de adsorción de benceno de los materiales resultantes. Registraron un aumento de la capacidad de adsorción de esta sustancia con el descenso de la velocidad de calentamiento, comportamiento que atribuyeron a un mejor desarrollo de la porosidad, debido al mayor tiempo permitido para que la activación-carbonización tenga lugar.

Otros autores [144, 145] no modifican esta variable en sus trabajos, pero aconsejan el empleo de bajas velocidades de calentamiento con el fin de minimizar la diferencia de temperatura entre el material sometido a tratamiento térmico y el horno, proporcionar un tiempo de activación-carbonización suficiente, evitar una rápida descomposición del material impregnado y obtener mayores rendimientos de producción.

Continuando con las variables a tener en cuenta en la activación química, la temperatura y el tiempo de activación-carbonización son, sin duda, de las más estudiadas junto con la relación de impregnación. De las variables de la etapa térmica, la *temperatura de activación-carbonización* afecta en gran medida en la síntesis del carbón activado, seguida por la velocidad de calentamiento, el flujo de N₂ (en caso de desarrollar esta fase bajo atmósfera inerte con este gas) y el tiempo de mantenimiento de dicha temperatura [101]. Seguidamente, se recogen los comportamientos observados por algunos investigadores al modificar esta variable:

- 1) Cuhadaroglu y Uygun [146]: Generaron carbones activados a partir de carbón bituminoso mediante impregnación con NaOH, y activación-carbonización en atmósfera de N₂ a diferentes temperaturas, entre 600 y 1000 °C. Observaron un incremento del número de yodo, área superficial específica, volumen total de poros,

volumen de microporos y relación de microporosidad al elevar dicha temperatura, si bien es cierto que, para el volumen de mesoporos, registraron un descenso al pasar de 600 a 700 °C, manteniéndose sin variaciones significativas para el resto de las temperaturas.

- 2) Fathy *et al.* [147]: Sintetizaron estos adsorbentes empleando *Common reed* o *Phragmites australis*²⁶ como materia prima, que impregnaron con disoluciones acuosas de H₃PO₄, y activaron-carbonizaron bajo atmósfera autogenerada a 400, 450 y 500 °C. Estos autores detectaron un descenso del rendimiento de producción, un aumento del contenido porcentual en cenizas, un incremento del volumen total de poros, del diámetro medio de poro y del volumen de mesoporos al elevar la temperatura. La mayor área superficial específica la obtuvieron a 450 °C, mientras que el volumen de microporos experimentó una disminución con el aumento de la temperatura, debido al ensanchamiento de los poros de pequeñas dimensiones, o incluso al colapso de sus paredes, dando lugar a poros de mayor tamaño.

- 3) Üner y Bayrak [148]: Fabricaron carbones activados utilizando caña de *Arundo donax*²⁷ como precursor, que sometieron a impregnación húmeda con ZnCl₂, adoptando diferentes relaciones de impregnación, y posterior activación-carbonización a diferentes temperaturas, en el intervalo de 300 a 700 °C²⁸. Observaron una tendencia descendente en el rendimiento de producción al elevar dicha temperatura. El área superficial específica alcanzó su valor máximo para una ratio de impregnación de 1.5 y una temperatura de 400 °C, descendiendo

²⁶ Carrizo.

²⁷ Caña común.

²⁸ Estos autores no informan de la atmósfera adoptada, pero es posible que sea atmósfera autogenerada, puesto que el proceso térmico lo desarrollan en el interior de crisoles cerámicos cerrados.

en el tramo de 400 a 700 °C. Pudieron observar como el aumento de esta temperatura genera un ensanchamiento de los poros existentes y la creación de nuevas porosidades. También induce un aumento del contenido en carbono fijo en el adsorbente, y provoca el patrón opuesto para el hidrógeno.

En relación con el *tiempo de activación-carbonización*, seguidamente, se presentan los comportamientos observados por algunos investigadores en sus trabajos:

- 1) Al-Qaessi [149]: Sintetizó carbones activados aprovechando los huesos de dátiles, a modo de materia prima, y sometiéndolos a impregnación con $ZnCl_2$, y activación-carbonización en un sistema constituido por un horno tubular y un reactor de lecho fluidizado, bajo atmósfera de N_2 . Entre otras variables, estudió la influencia del tiempo de activación-carbonización en diferentes respuestas, fijando la temperatura en 800 °C y variando el tiempo entre 15 y 120 min. Observó una reducción del rendimiento de producción al aumentar este tiempo de 15 a 30 min, manteniéndose prácticamente constante para mayores tiempos. El número de yodo experimentó una mejora al elevar el tiempo hasta 60 min, para, posteriormente, decrecer ligeramente y mantenerse casi invariable. Este autor atribuye este patrón al hecho de que la materia volátil se libera del material en los primeros 15 – 60 min, por lo que, a partir de estos tiempos, la estructura porosa no experimenta cambios significativos que se reflejen en el número de yodo.
- 2) Jin *et al.* [150]: Para obtener estos adsorbentes, impregnaron lignina con KOH y K_2CO_3 , y activaron-carbonizaron a 800 °C²⁹, adoptando diferentes tiempos de tratamiento térmico, entre 20 y 60 min. La prolongación del tiempo produjo un

²⁹ Estos autores no informan de la atmósfera adoptada.

detrimento del rendimiento de producción en ambos casos. Para los 2 activantes, el número de yodo experimentó un aumento hasta un tiempo de 50 min para, posteriormente, decrecer. Estos autores indican que alargar el tiempo de activación-carbonización más allá de un valor determinado podría ocasionar el quemado de los poros creados, mermando la capacidad de adsorción.

- 3) Örkün *et al.* [151]: Generaron estos adsorbentes empleando cáscaras de avellanas como material de partida, e impregnación con H_3PO_4 seguida de activación-carbonización en atmósfera de N_2 como método de síntesis. Modificaron el tiempo de activación-carbonización (1, 2 y 3 h) para estudiar su efecto en los parámetros texturales de estos materiales, fijando la temperatura en 400 °C. Detectaron un aumento del área superficial específica, volumen total de poros, volumen de microporos y mesoporos al adoptar un tiempo de 3 h, por lo que concluyeron que un tiempo de activación-carbonización prolongado es requerido para el completo desarrollo de la porosidad a la temperatura de trabajo seleccionada.

Finalmente, la *atmósfera* afecta tanto a la estructura porosa como a la química del carbón activado, tal y como han podido verificar los siguientes investigadores:

- 1) Benaddi y su equipo [152] probaron diferentes atmósferas (vapor de H_2O , N_2 , CO_2 y aire) en la fabricación de carbones activados mediante impregnación húmeda con H_3PO_4 a partir de madera. Comprobaron que el vapor de agua dio lugar al carbón activado con el mayor contenido en carbono fijo, el menor contenido en oxígeno y una concentración de fósforo despreciable, si bien es cierto que, junto con el CO_2 , condujo a los menores valores de área superficial específica. El carbón generado en presencia de aire exhibió el mayor contenido en oxígeno, y su rendimiento de producción fue el menor, debido a la oxidación del carbono; no obstante, junto con

el N₂, permitió obtener las mayores áreas superficiales específicas.

- 2) Martínez de Yuso y colaboradores [153] generaron estos adsorbentes a partir de cáscaras de almendras, con el mismo agente activante, desarrollando la activación-carbonización bajo 2 atmósferas diferentes: N₂ y 8 % O₂/N₂. Observaron que los adsorbentes generados en presencia de oxígeno presentaron valores de pH_{ZPC} más bajos, debido a la formación de una mayor cantidad de grupos superficiales oxigenados, y superiores áreas superficiales específicas. Sin embargo, los materiales sintetizados en atmósfera oxidante funcionaron peor en la adsorción de tolueno, debido a que los grupos oxigenados parecen tener un efecto negativo en la eliminación de esta sustancia.

Si bien es cierto que existen diferentes alternativas en cuanto a atmósfera se refiere, tal y como se ha podido comprobar en las diferentes publicaciones expuestas a lo largo de este epígrafe, la atmósfera de N₂ suele ser la opción más recurrida. El empleo de una atmósfera inerte parece conllevar 2 ventajas importantes³⁰: reduce el grado de *burn-off*³¹, aumentando el rendimiento de producción, y disminuye el contenido de cenizas en el material final. Sin embargo, supone un mayor coste y una instalación más compleja. Otra posibilidad es llevar a cabo la fase térmica bajo *atmósfera autogenerada* que puede definirse, de acuerdo con Vernersson *et al.* [154], como el aire que rodea a la muestra en el momento de su inserción en el horno y los productos liberados en el transcurso de la activación-carbonización. Esta opción es más económica y sencilla de implementar, pero afecta también a la química superficial del carbón activado y al rendimiento de producción.

³⁰ Extraídas de la discusión de la plataforma ResearchGate, iniciada en diciembre de 2012, por Mihir Herlekar.

³¹ También conocido como *porcentaje de quemado*, *porcentaje de combustión*, *grado de activación* o *grado de gasificación*. Viene dado por la siguiente expresión: $Burn-off = [(masa\ empleada\ de\ precursor - masa\ obtenida\ de\ carbón\ activado) / (masa\ empleada\ de\ precursor)] \cdot 100$.

Es preciso mencionar que, si bien es cierto que, en los trabajos descritos hasta el momento en esta sección, la fase de impregnación precede a la activación-carbonización y esta última es la única etapa térmica llevada a cabo, se han localizado diversas publicaciones, especialmente con hidróxidos como activantes, en las que la secuencia de síntesis es la siguiente: carbonización del precursor, impregnación del carbonizado, y activación del carbonizado impregnado. Cazetta *et al.* [155] implementaron esta ruta en la obtención de carbón activado a partir de cáscaras de coco, utilizando NaOH como activante.

La activación química y física convencionales anteriormente descritas desarrollan la/s etapa/s térmica/s en hornos de hogar múltiple, rotativos o de lecho fluidizado [156]. Sin embargo, en los últimos años, el *calentamiento por acción microondas* está ganando adeptos, debido a las notables ventajas que presenta [156]:

- 1) Calentamiento rápido, volumétrico, uniforme y sin contacto directo.
- 2) Menor temperatura e inferior tiempo de tratamiento.
- 3) Gradiente térmico desde el centro de la partícula hacia el exterior de la misma.
- 4) Fácil liberación de los componentes ligeros, favoreciendo la creación de poros.
- 5) Puesta en marcha y parada inmediatas.
- 6) Equipo de menores dimensiones.

No obstante, también conlleva una serie de inconvenientes, entre los que se encuentran una medición y un control de la temperatura inexactos, y posible fuga de esta radiación [156].

El calentamiento por microondas puede integrarse en ambas rutas de síntesis. En el reciente *review* de Ao y su equipo [156], se incluye un esquema con las configuraciones posibles.

1.1.2.3.1.4.4 Modificaciones para aplicaciones específicas

En la superficie del carbón activado es normal encontrar oxígeno, hidrógeno, azufre y nitrógeno, entre otros elementos, tanto en forma de grupos funcionales como de átomos aislados químicamente unidos [157]. En este adsorbente, los principales grupos funcionales que parecen ser responsables de la adsorción de los contaminantes son [157]: carboxilos, carbonilos, fenoles, lactonas y quinonas. Las propiedades de adsorción pueden verse significativamente afectadas por la naturaleza de dichos grupos superficiales, la cual depende, fundamentalmente, del precursor utilizado, del método de activación-carbonización aplicado y del post-tratamiento implementado [157].

Afortunadamente, la naturaleza y la concentración de estas funcionalidades pueden ser modificadas deliberadamente, con el objeto de mejorar la eficiencia de adsorción del carbón activado en la eliminación de contaminantes específicos [157]. Generalmente, las modificaciones de la superficie de este adsorbente se llevan a cabo después de la etapa de activación-carbonización [157]. En lo sucesivo, se describen algunos de los métodos de modificación existentes:

- 1) Tratamiento ácido: Se aplica para oxidar la superficie del carbón activado, incrementar su acidez, eliminar fracción mineral y mejorar su hidrofiliidad [157]. H_2SO_4 y HNO_3 son los ácidos más utilizados con este fin [157]. Los grupos funcionales ácidos oxigenados sobre la superficie de este adsorbente han demostrado ser tremendamente útiles en la adsorción de metales pesados en fase acuosa, puesto que estos iones tienden a formar complejos metálicos con estos grupos con carga negativa [157]. Por el contrario, su presencia parece ser perjudicial para la eliminación de compuestos orgánicos [158]. En este sentido, El-Wakil y colaboradores [159] sintetizaron carbones activados a partir de hojas y tallos de la

planta comúnmente conocida como jacinto de agua, mediante impregnación con H_3PO_4 y activación-carbonización entre 550 y 600 °C, en ausencia de aire. Estos autores modificaron los adsorbentes obtenidos introduciéndolos en HNO_3 diluido a 110 °C, durante 3 h, tras lo cual, lavaron con agua destilada, secaron y trituraron. Pudieron observar una mayor eliminación de Pb (II) cuando utilizaron los carbones activados acidificados en comparación con sus homólogos sin modificar, comportamiento que atribuyeron al incremento de los grupos carboxilos en la superficie de estos adsorbentes [159].

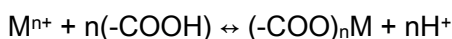
- 2) Tratamiento alcalino: La modificación básica del carbón activado le confiere carga superficial positiva, útil en la adsorción de especies con carga negativa [157]. La forma más simple de llevar a cabo esta modificación es sometiendo al carbón activado a elevadas temperaturas en atmósferas de H_2 o NH_3 [157]. En concreto, la exposición a atmósfera de amoníaco a temperaturas entre 400 y 900 °C da lugar a la formación de grupos funcionales nitrogenados [157]. Amidas, aminas aromáticas y amidas protonadas se generan entre 400 y 600 °C, mientras que la aparición de estructuras tipo piridina ocurre a mayores temperaturas [157]. Las funcionalidades nitrogenadas aportan basicidad a la superficie de este adsorbente, mejorando las interacciones entre este y adsorbatos ácidos [157]. En concreto, las modificaciones alcalinas han demostrado ser beneficiosas para la eliminación de especies orgánicas, como el fenol, inmersas en medio acuoso [157]. A tal respecto, Nouha y su equipo [160] fabricaron carbones activados a partir de huesos de aceitunas, que impregnaron con ácido fosfórico, activaron-carbonizaron en presencia de N_2 a 410 °C, lavaron con agua destilada y secaron. Estos autores indujeron cambios en la superficie de los adsorbentes producidos mediante tratamiento con soluciones alcalinas, en concreto, de amoníaco y NaOH (1 – 4 M). Para ello, introdujeron el

carbón activado en la disolución básica, calentaron a ebullición durante 3 h, lavaron con agua destilada y secaron [160]. Observaron una mejora considerable en la adsorción de fenol para las muestras sometidas a modificación alcalina, especialmente, en aquellas tratadas con NaOH, y registraron un aumento de la capacidad de adsorción con el incremento de la concentración de ambas sustancias, tendencias que atribuyeron al descenso de las funcionalidades ácidas y al aumento de los grupos de carácter básico [160].

- 3) Impregnación: En este contexto, la impregnación supone la distribución de sustancias químicas y/o partículas de metal en el entramado poroso del carbón activado [157]. Esta práctica parece estar ganando adeptos entre los investigadores, ya que permite mejorar la adsorción de especies nocivas, tales como el arsénico y el cianuro, presentes en agua [157]. Algunos de los metales que han sido estudiados como agentes de impregnación son: Fe, Al, Ag, Ni y Mn, entre otros [157]. Deveci *et al.* [161] impregnaron un carbón activado granular comercial con Cu y Ag, mediante contacto de este con soluciones de dichos metales durante un período máximo de 3 días, subsiguiente separación del carbón modificado de la solución metálica residual y secado a 350 °C durante 1 h. Estos investigadores detectaron una mejora significativa en la eliminación de cianuro debido a la impregnación metálica, observando mejores resultados al utilizar Ag frente a Cu. El mejor comportamiento de los carbones impregnados con metal lo atribuyeron a la formación y adsorción de complejos metal/CN⁻, del tipo $[\text{Me}(\text{CN})_n^{-(n-1)}]$ [161]. La aplicación de esta estrategia de modificación requiere garantizar la no lixiviación de los metales incorporados a la red del carbón activado, a fin de evitar problemas medioambientales concomitantes [157].

- 4) Tratamiento con O₃: La aplicación simultánea de adsorción con carbón activado y ozonización ha demostrado ser una opción muy atractiva para destruir compuestos tóxicos [162]. Este oxidante modifica la química superficial de este adsorbente, entre otras características [162]. Valdés y colaboradores [162] sometieron un carbón comercial a ozonización, empleando un reactor de lecho fijo, y utilizaron el material modificado para eliminar Azul de Metileno. Pudieron comprobar que, como consecuencia de la ozonización, los grupos funcionales básicos fueron transformados en grupos de carácter ácido debido a la oxidación [162]. Asimismo, observaron la generación de nuevos grupos ácidos como resultado de este tratamiento [162]. En este caso, la adsorción de este colorante se vio perjudicada por el cambio de la química superficial del adsorbente [162]. Sin embargo, Manchester y su equipo [163] pudieron verificar una mejora considerable en la eliminación de Hg vapor al utilizar carbones activados recién tratados con este oxidante, tendencia que atribuyeron a la creación de grupos lábiles tipo C-O, tales como epóxidos u ozónidos secundarios.
- 5) Tratamiento con plasma: De acuerdo con Bhatnagar *et al.* [157], el tratamiento de carbón activado con plasma consiste en someter este adsorbente a plasma, en condiciones de vacío o a presión atmosférica, por ejemplo, en presencia de aire u oxígeno. Como consecuencia de este tratamiento, se registra un aumento de la acidez superficial, debido a la incorporación de oxígeno [157]. En este sentido, los radicales libres oxigenados parecen reaccionar agresivamente con los átomos de carbono localizados en la periferia de las capas de grafeno [157]. Lee *et al.* [164] sometieron carbón activado granular a plasma, utilizando una mezcla de helio y oxígeno, y pudieron corroborar un aumento, en un factor cercano a 4, de la adsorción de Fe²⁺ en el adsorbente modificado. De acuerdo con estos autores [164], el

mecanismo de adsorción de iones metálicos sobre la superficie del carbón activado se basa en el intercambio entre los cationes metálicos existentes en la disolución acuosa y el hidrógeno de los grupos funcionales ácidos, según la siguiente reacción:



El tratamiento con plasma conduce a un aumento de las funcionalidades ácidas y, por tanto, favorece la reacción anterior, mejorando la captación de Fe^{2+} [164].

- 6) Carbón activado modificado biológicamente: El carbón activado biológico (BAC) se basa en el efecto sinérgico entre la adsorción sobre este material y el fenómeno de biodegradación [165]. En la tecnología BAC, el carbón activado actúa como soporte para la inmovilización de microorganismos los cuales, bajo las condiciones adecuadas, se reproducen cubriendo la superficie de este material [165]. Conviene incorporar una etapa de previa de ozonización, mediante la cual, algunos compuestos son directamente destruidos y no son retenidos por el filtro de carbón activado, y aquellos de carácter refractario pueden ser convertidos en sustancias biodegradables las cuales, tras adsorberse en la superficie del BAC, son degradadas por los microorganismos alojados [166]. Algunas de las sustancias que han sido eliminadas satisfactoriamente con BAC son: la hormona sexual esteroidea femenina 17β -estradiol, NOM, pesticidas y fenoles [157].

Un análisis más profundo de los métodos de modificación del carbón activado puede consultarse en el excelente *review* de Bhatnagar *et al.* [157]. Se debe tener en cuenta que, la mayor parte de los métodos aquí descritos producen un declive, más o menos acusado, de los parámetros texturales del adsorbente, esto es, merman el área superficial específica y la porosidad de este material, y suponen un gasto económico adicional.

1.1.2.3.1.4.5 Formatos

Si bien es cierto que las formas más populares de este adsorbente son polvo, granular y extruido, existen en el mercado otros formatos que pueden resultar especialmente útiles en aplicaciones específicas. El obtener una forma u otra de carbón activado depende del proceso de síntesis y, en algunos casos, del tipo de materia prima empleada. A continuación, se profundiza en cada uno de los formatos existentes.

El *carbón activado en polvo*, comúnmente denotado por PAC (*Powdered Activated Carbon*), consiste en finas partículas de este adsorbente que se obtienen por molienda o trituración del carbón activado una vez obtenido [167]. De acuerdo con la *American Society for Testing and Materials internacional* (ASTM), se considera carbón activado en polvo cuando su tamaño de partícula es inferior a 0.180 mm, mientras que el Consejo Europeo, en su regulación N° 649/2008 del 8 de julio de 2008, pone como condición para considerar un carbón activado como PAC que al menos el 90 % en masa de sus partículas presente una dimensión menor que 0.5 mm [167]. Prácticamente, el 50 % de la producción mundial de carbón activado es en este formato [107]. Resulta especialmente útil en aplicaciones en las que el adsorbato pueda experimentar dificultad en la difusión desde los poros de transporte hacia los poros de adsorción, así como en aquellos casos en los que un tiempo considerable sería requerido para alcanzar el equilibrio si se utilizara el carbón granular [107]. Algunas aplicaciones típicas de esta forma son: el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales, y la decoloración del azúcar [107]. Las principales ventajas del PAC son: su bajo coste de procesamiento y su flexibilidad de operación, gracias a su fácil dosificación [168]. Entre sus inconvenientes destacan la necesidad de una etapa de filtración o sedimentación tras el tratamiento del efluente a fin de separarlo de la fase fluida [168], y la imposibilidad de su regeneración [168], motivo por el cual se desaconseja su uso en

aquellas aplicaciones en las que grandes cantidades de este adsorbente son requeridas [169]. Debido a esta última limitación, la torta húmeda de PAC suele someterse a incineración o se traslada al vertedero [168]. Es necesario apuntar, que este formato tampoco cuenta con una serie de características deseadas en un buen adsorbente con base carbono como altas densidad, dureza y resistencia a la abrasión [107]. En la *figura 1.18*, puede observarse la textura de un PAC.



Fig. 1. 18- Carbón activado en polvo. Fuente: [170].

Por otra parte, el *carbón activado granular*, normalmente denotado por GAC (*Granular Activated Carbon*), consiste en partículas de forma irregular con tamaños comprendidos entre 0.2 y 5 mm [171]. Se distinguen 2 tipos de GACs: directo y aglomerado [171]. El *GAC directo* puede generarse mediante 2 procesos diferentes: triturando el material de partida hasta un tamaño determinado para obtener el producto deseado tras la carbonización y activación, o bien carbonizando y activando el precursor y, seguidamente, triturando y tamizando el carbón activado hasta obtener la granulometría deseada. El *GAC aglomerado* se produce por pulverización de varios carbones bituminosos con tamaño de partícula inferior a 45 μm , mezcla del pulverizado obtenido con un aglutinante o *binder*, presurización para obtener briquetas, rotura de las mismas en gránulos del tamaño requerido, y posterior procesamiento para obtener la actividad deseada en el carbón activado [171]. La *figura 1.19* permite identificar las diferencias existentes en los procesos de síntesis de GAC directo y GAC aglomerado. El GAC de menores dimensiones (0.2 – 2 mm) resulta apropiado para

aplicaciones en fase líquida, pues en estos casos prima la cinética de adsorción frente a la caída de presión; mientras que el GAC de mayor tamaño (2 – 5 mm) es conveniente para aplicaciones en fases vapor y gaseosa, en las que la caída de presión resulta crítica frente a la cinética [169, 171]. Este formato cuenta con notables ventajas: tiene mayor dureza y perdura más que el PAC, es limpio y fácil de manipular, es susceptible de regeneración y, por tanto, puede reutilizarse varias veces [168]. Los inconvenientes destacables son: su mayor coste inicial y la tendencia al crecimiento bacteriano durante su uso en filtros en aplicaciones en fase líquida [172]. La *figura 20* muestra el aspecto de un GAC.

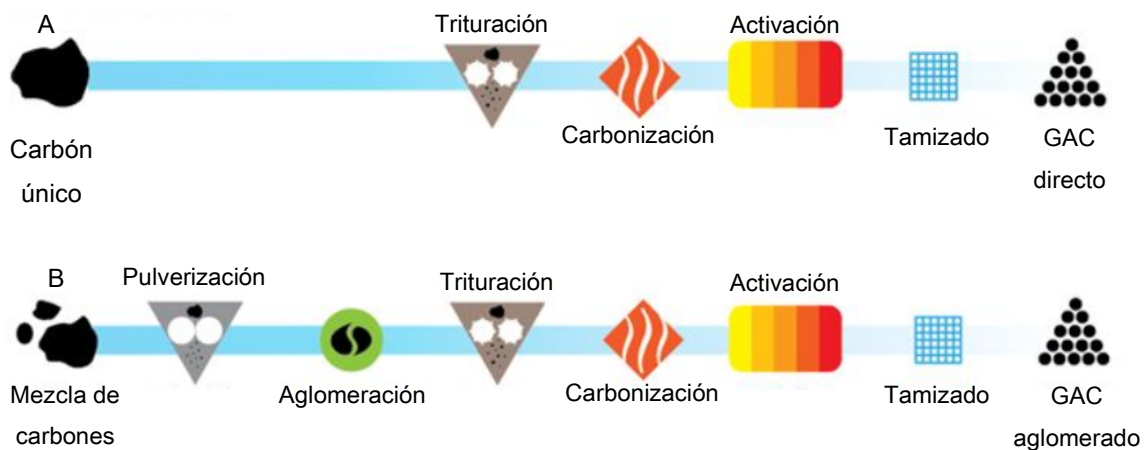


Fig. 1. 19- A) Proceso de obtención de GAC directo (1 de las 2 rutas posibles) y B) proceso de obtención de GAC aglomerado. Adaptación de la imagen contenida en: [173].



Fig. 1. 20- Carbón activado granular. Fuente: [174].

En cuanto al *carbón activado extruido*, referido como EAC (*Extruded Activated Carbon*), se caracteriza por tener una forma específica, normalmente, en cilindros o *pellets*, con un diámetro comprendido entre 1 y 5 mm [168]. Su proceso de síntesis depende del tipo de activación seleccionada. Si se opta por activación física con vapor de agua, la materia prima se tritura, se devolatiliza a elevada temperatura y se pulveriza para obtener carbonizado en polvo, el cual se mezcla con el aglutinante adecuado para formar una pasta que se somete a extrusión [107]. Seguidamente, los *pellets* se someten a activación con vapor de agua convencional con el objetivo de desarrollar la porosidad [107]. El proceso debe realizarse siguiendo esta secuencia, para evitar el bloqueo del entramado poroso con el aglutinante. Normalmente, se utilizan simultáneamente varios aglutinantes, puesto que cada uno desempeña una función [107]: proporcionar la lubricación necesaria para procesar la pasta, transformar los *pellets* húmedos en cilindros de pequeño tamaño duros y consistentes durante la etapa de secado, y permitir el mantenimiento de la estructura durante el proceso de activación. Si se recurre a la activación química, se puede emplear H_3PO_4 que, además de actuar como agente activante, ejerce como lubricante [107]. Sin embargo, los *pellets* obtenidos por esta vía resultan de peor calidad en comparación con los generados por activación física con vapor de agua [107]. En caso de recurrir a la activación química con KOH, hay que tener presente, que este activante casi siempre da lugar a un carbón activado en polvo tras la activación-carbonización por lo que, en este caso, habría que desarrollar la fase de extrusión *a posteriori*, ya que de lo contrario la geometría se perdería durante el procesamiento térmico [107]. Sin embargo, esto perjudica a la capacidad de adsorción del material resultante, ya que se produce la obstrucción de parte de la red porosa [107]. Este formato es comúnmente empleado en aplicaciones en fase gas, debido a su baja caída de presión, elevada resistencia mecánica y bajo contenido en polvo [175]. Al igual que el GAC, puede someterse a reactivación y reutilizarse varias veces [176]. La *figura 1.21* muestra la

etapa de extrusión durante el proceso de síntesis, mientras que la *figura 1.22* permite apreciar el aspecto final de un EAC.

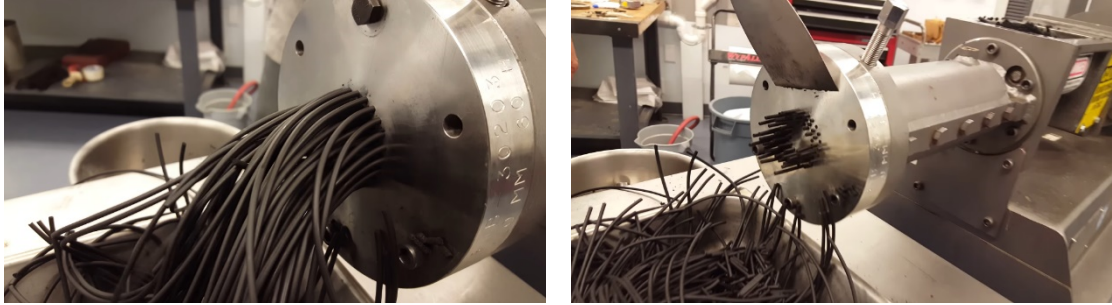


Fig. 1. 21- Imágenes de la fase de extrusión en la síntesis de carbón activado extruido.

Fuente: [177].



Fig. 1. 22- Carbón activado extruido en *pellets*. Fuente: [178].

Una variante de este formato es el *carbón activado en esferas*, mostrado en la *figura 1.23*.



Fig. 1. 23- Carbón activado extruido en esferas. Fuente: [179].

Con la *fibra de carbón activado* (*Activated Carbon Fiber*, ACF) pueden confeccionarse diferentes materiales adsorbentes, como la *tela de carbón activado* (*Activated Carbon Cloth*, ACC) y el *fieltro de carbón activado* (*Activated Carbon Felt*, ACF³²) [180]. La fibra parece presentar importantes ventajas [180, 181]:

- 1) Alcanza la eficiencia esperada rápidamente, debido a que su red de microporos está directamente conectada con el exterior.
- 2) Cuando se utiliza en sistemas de filtración da lugar a equipos más ligeros y compactos en comparación con los que integran GAC.
- 3) Cuenta con una buena resistencia a ácidos y bases, al calor, es químicamente estable y presenta una elevada conductividad eléctrica.
- 4) Dispone de una estructura microporosa altamente desarrollada.
- 5) No da lugar a contaminación secundaria, pues genera poco polvo durante su uso.
- 6) Permite flexibilidad en el diseño de equipos de adsorción.
- 7) Presenta adecuada resistencia a la tracción.
- 8) Reduce la caída de presión.
- 9) Resulta excelente en la adsorción a baja concentración de adsorbato.

Puede sintetizarse a partir de fibras de carbono, sintéticas o naturales, como fibras de poliacrilonitrilo (PAN), celulosa, resina fenólica, rayón viscosa, cloruro de polivinilideno

³² La fibra y el fieltro de carbón activado tienen las mismas siglas en la lengua inglesa.

(PVDC), yute, cáñamo, sisal, etc. [182, 183]. Para materiales de partida termoplásticos como el PAN, se requiere implementar una fase previa de estabilización, que consiste en una oxidación en aire a una temperatura entre 200 y 300 °C, que evite la fusión del precursor durante la etapa de carbonización [184]. Por el contrario, la resina fenólica y la celulosa no precisan este tratamiento inicial, debido a su naturaleza termoestable [184]. Tras la carbonización, se lleva a cabo la activación, que puede ser física o química, si bien es cierto que la activación térmica con vapor de agua o CO₂ suele ser el método de síntesis desarrollado habitualmente [184]. Algunas de las aplicaciones de esta forma de carbón activado son: la recuperación de compuestos orgánicos y disolventes, la purificación del aire, el tratamiento de aguas residuales, y la confección de prendas y máscaras de protección, entre otras [180, 184]. El principal inconveniente de las fibras de carbón activado es su elevado coste [185]. Fibras, tela y fieltro de carbón activado pueden contemplarse en la *figura 1.24*.

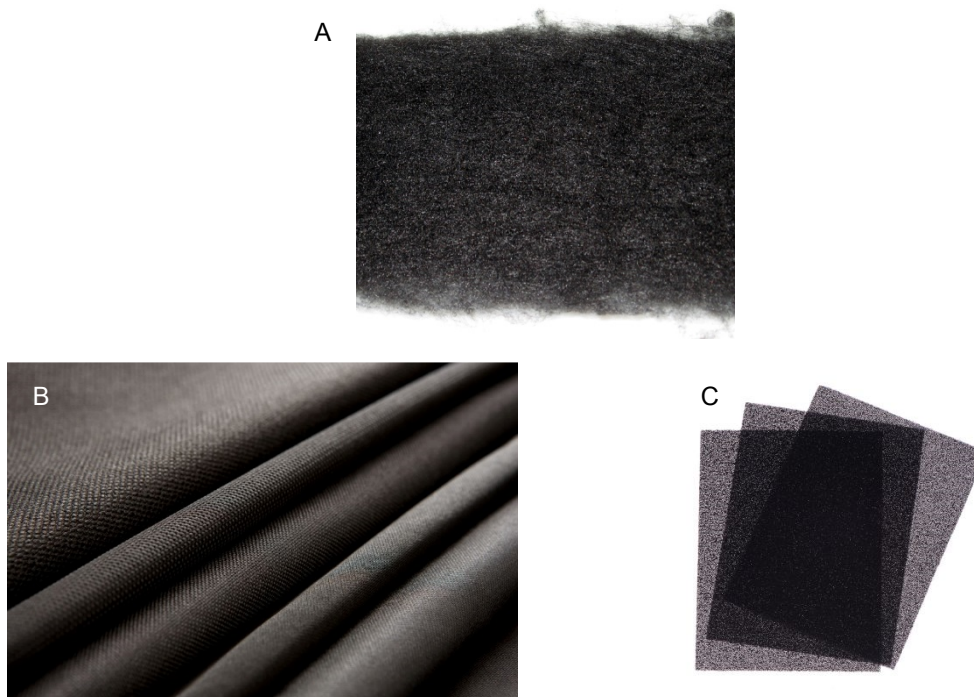


Fig. 1. 24 A) Fibras, B) telas y C) fieltros de carbón activado. Fuentes: [185, 186, 187].

El *monolito de carbón activado (Activated Carbon Monolith, ACM)* constituye otro formato con potencial para superar las limitaciones de los lechos tradicionales de GAC, en términos de reducción de la caída de presión, regenerabilidad mejorada y disminución de la atrición, beneficios que se traducen en un descenso del coste capital y del consumo de energía [107]. Esta estructura se emplea en aplicaciones tales como el almacenamiento y la separación de gases, y como soporte de catalizadores [107]. Se diferencian 2 tipos de monolito: *recubierto* e *integral* [107]. El primero consiste en una estructura cerámica con forma de monolito recubierta por una capa de carbón activado, mientras que el segundo está compuesto, en su totalidad, por este adsorbente [107]. Los monolitos recubiertos pueden fabricarse mediante los siguientes métodos, entre otros [107]:

- 1) Método de fusión (*melting method*): El soporte cerámico, junto con la brea, se calienta en atmósfera inerte. Debido al calentamiento, la brea fluye y penetra en los poros del soporte. El conjunto es calentado hasta temperaturas del orden de los 800 – 1000 °C, para carbonizar la brea.
- 2) Método de recubrimiento por inmersión (*dip-coating method*): El soporte cerámico se sumerge, reiteradamente, en una fase polimérica hasta que queda totalmente recubierto por esta. El exceso de polímero es retirado y se deja solidificar sobre el soporte. Finalmente, el polímero es convertido en carbón mediante calentamiento hasta los 600 – 1000 °C.

Los monolitos integrales se producen por extrusión de una mezcla constituida por un precursor carbonoso, un aglutinante y un coadyuvante de la extrusión [107]. La secuencia del proceso de síntesis es: mezclado de los componentes indicados, extrusión, secado-solidificación y carbonización [107].

Una vez que se obtiene el monolito (ya sea recubierto o integral) se somete a activación física con aire, CO₂, vapor de agua o una mezcla de estos, con la finalidad de desarrollar la estructura porosa [107].

Al igual que ocurría con las fibras de carbón activado, el mayor hándicap de este formato es su elevado coste [188]. Los monolitos pueden presentar diversas geometrías, como puede observarse en la *figura 1.25*.

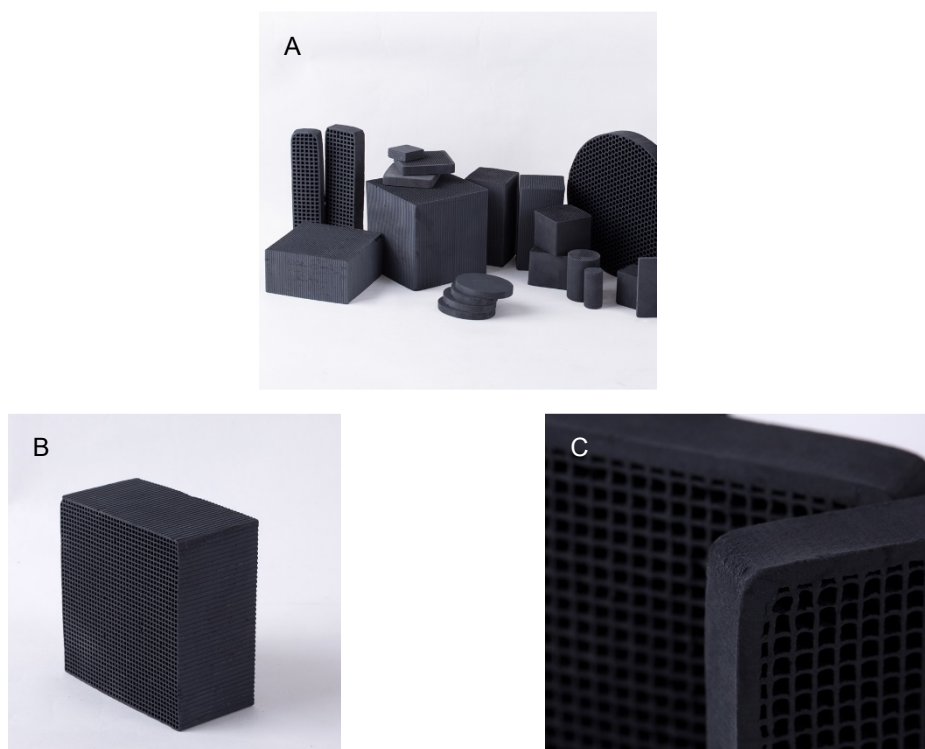


Fig. 1. 25- A) Monolitos de carbón activado con diferentes geometrías y dimensiones, B) monolito prismático y C) detalle de un monolito. Fuente: [189].

En el mercado existen también las *espumas* o *esponjas de carbón activado*, las cuales consisten en una espuma o esponja de poliuretano con PAC o GAC incorporado [190, 191]. Se utilizan en la purificación del aire, para eliminar olores, compuestos orgánicos volátiles, formaldehído, etc. [192]. Asimismo, se emplean en la purificación del agua de acuarios y estanques [193]. Entre sus ventajas cabe destacar su elevada flexibilidad, su fácil manejo y

su estructura abierta, la cual permite un íntimo contacto del carbón activado con el medio fluido a tratar [190, 194]. El inconveniente de este formato reside en su naturaleza *composite*. Así, para disponer en el sistema de adsorción de una masa determinada de carbón activado, habría que emplear una mayor cantidad de espuma en comparación con la utilización directa de otro formato 100 % carbón activado, como el PAC y el GAC. La *figura 1.26* muestra una espuma de carbón activado.



Fig. 1. 26- Espuma de carbón activado. Fuente: [195].

1.1.2.3.1.4.6 Regeneración

Durante la eliminación de los contaminantes, el carbón activado pierde sus sitios de adsorción, responsables de su poder adsorbente [196]. Después de su uso continuado, su capacidad de adsorción se agota y este material se convierte en lo que se denomina *carbón activado saturado* (SAC, *Spent Activated Carbon*) [196]. El SAC puede someterse a *regeneración*, proceso que permite restaurar su capacidad de adsorción, mediante desorción de las especies retenidas y/o degradación de las mismas [196, 197]. El grado de restauración es dependiente de la técnica de regeneración implementada [198] y, tal y como se indicó en la sección anterior, no todos los formatos comerciales de carbón activado son susceptibles de regeneración.

La regeneración permite utilizar el carbón activado en varios ciclos sucesivos, lo cual implica 2 ventajas principales: ahorro económico, pues, por lo general, la adquisición de carbón activado fresco o virgen supone un mayor desembolso que el que conlleva el proceso de regeneración, y reducción de la contaminación, pues se genera una menor cantidad de residuo sólido que requiere gestión [196, 197].

De acuerdo con Kow *et al.* [197], los procesos de regeneración pueden clasificarse en 4 categorías:

- 1) Métodos térmicos
- 2) Métodos químicos.
- 3) Métodos microbiológicos.
- 4) Aplicación de vacío.

Los 2 últimos métodos no son aplicados a escala industrial [197]. El método microbiológico requiere un elevado tiempo de operación y es aplicable solo en el caso de adsorbatos de naturaleza biodegradable [197, 198]. Por su parte, la técnica de aplicación de vacío no ha sido suficientemente investigada [197].

A lo largo de la geografía mundial, existen numerosas plantas dedicadas a la regeneración de SAC mediante métodos térmicos y químicos. Un ejemplo de ello es la planta de *CPL Activated Carbons*, en Inglaterra, en donde el SAC es regenerado mediante calentamiento en un horno horizontal, que gira lentamente, a temperaturas entre 700 y 900 °C [199]. De este modo, las sustancias retenidas se desorben y se destruyen en un sistema de oxidación térmica, dando lugar a carbón regenerado que puede emplearse en su aplicación original, entre otras [199].

La *tabla 1.4* recoge los principios de actuación de los métodos térmicos y químicos, los procesos que engloban ambas categorías y sus limitaciones.

Tabla 1. 4- Métodos térmicos y químicos: principios de actuación, procesos que engloban y limitaciones.

	Métodos térmicos	Métodos químicos
<i>Principio de actuación</i>	Calentamiento para desorber y/o degradar el adsorbato retenido en el SAC	Extracción, modificación de pH que ocasiona desorción y/o degradación del adsorbato retenido en el SAC
<i>Procesos englobados</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Tecnología TSA (<i>Thermal Swing Adsorption</i>) 2) Tratamiento con vapor 3) Tecnología ESA (<i>Electrothermal Swing Adsorption</i>) 4) Tratamiento microondas 5) Gasificación 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Tratamiento con agua líquida 2) Tratamiento con NaOH y disolventes 3) Regeneración supercrítica 4) Regeneración electroquímica 5) Regeneración térmica oxidativa
<i>Limitaciones</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Alto consumo energético 2) Notable pérdida de material 3) Acumulación de metales 4) Elevado valor de pH en el primer efluente tratado tras la regeneración 5) Requiere una importante cantidad de SAC para que el proceso sea rentable 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Formación de subproductos 2) Necesidad de utilizar productos que pueden permanecer en el carbón activado regenerado y alterar algunas de sus propiedades

A los inconvenientes anteriores, hay que sumar los costes de transporte del SAC desde su lugar de generación hasta la planta de regeneración, y de traslado del carbón activado regenerado hasta su lugar de uso.

Recientemente, han surgido otras alternativas para el SAC, diferentes a la regeneración. Una de ellas consiste en la trituración del SAC granular para obtener partículas de tamaño reducido, que pueden utilizarse en la adsorción de microcontaminantes orgánicos, como el 2-metilisoborneol (MIB), presente en agua. La *figura 1.25*, extraída del trabajo de Pan y colaboradores [198], muestra los excelentes resultados obtenidos en la eliminación de MIB con las diferentes fracciones trituradas de SAC granular.

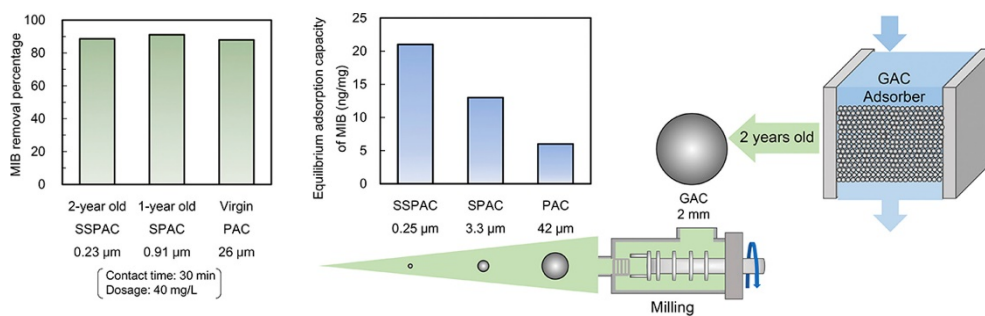


Fig. 1. 27- Algunos resultados del trabajo de Pan *et al.* [198].³³

1.1.2.3.1.4.7 Ventajas e inconvenientes de la adsorción con carbón activado

Como toda técnica de descontaminación, la adsorción con carbón activado cuenta con una serie de ventajas e inconvenientes asociados, los cuales se presentan a continuación [149, 200, 201]:

³³ En esta figura, las siglas incluidas tienen los siguientes significados: GAC: carbón activado granular saturado, PAC: carbón activado granular saturado triturado con un D50 entre 12 y 42 µm, SPAC: mismo significado que PAC con un D50 entre 0.9 y 3.5 µm, SSPAC: igual que PAC con un D50 entre 0.22 y 0.29 µm, *virgin* PAC: carbón activado en polvo fresco. D50 es la mediana (valor central) del diámetro de partícula.

Ventajas:

- 1) Aplicable a una amplia variedad de compuestos orgánicos.
- 2) Efectiva en la eliminación de compuestos orgánicos no polares en fase acuosa.
- 3) Efectiva en la eliminación de sustancias coloreadas.
- 4) Efectiva en la eliminación de contaminantes inorgánicos a bajas concentraciones.
- 5) Los sistemas de adsorción con carbón activado pueden diseñarse de modo que sean portátiles, lo que permite el tratamiento de la corriente contaminada *in-situ*.
- 6) Los sistemas de adsorción con carbón activado requieren menos superficie que la necesaria para otras técnicas de tratamiento, por ejemplo, el cuarto o la mitad de la requerida para el tratamiento biológico.
- 7) En comparación con el tratamiento biológico, es menos susceptible a variaciones y no se ve afectada por la toxicidad de los contaminantes.

Inconvenientes:

- 1) Aplicación limitada a corrientes con baja concentración orgánica (< 5 %).
- 2) Aplicación limitada a corrientes con muy baja carga inorgánica (< 1 %).
- 3) Inadecuada para la eliminación de compuestos orgánicos muy solubles, o de muy bajo peso molecular.
- 4) No tolera la presencia de sólidos en suspensión en la corriente objeto de tratamiento, puesto que estos pueden provocar la obstrucción de la red porosa (*clogging*).

- 5) Alto coste operativo debido al elevado precio del carbón activado.
- 6) El carbón activado ya utilizado, si no puede ser regenerado, o al menos reutilizado, constituye un problema medioambiental adicional. Por lo general, el proceso de regeneración suele ser costoso y conlleva una pérdida de material.
- 7) Los contaminantes no son destruidos, son transferidos desde una fase fluida (corriente contaminada) a una fase sólida (carbón activado).

Esta última limitación es la que, habitualmente, hace cuestionar el empleo de la adsorción con carbón activado frente a otras tecnologías como las TAOs, las cuales posibilitan la transformación de los contaminantes en sustancias de inferior toxicidad e, incluso, en productos inocuos. Salvando dicho inconveniente, esta técnica de descontaminación constituye una opción de tratamiento sencilla, robusta y muy versátil.

1.1.3 La fotocatalisis heterogénea como técnica de descontaminación de aguas

1.1.3.1 Definición, clasificación, descripción y comparación de las Técnicas Avanzadas de Oxidación

Las TAOs constituyen una familia de procesos efectivos en el tratamiento de aguas residuales, entre otras aplicaciones, capaces de degradar un amplio espectro de contaminantes orgánicos recalcitrantes³⁴, además de otras sustancias [202]. El concepto de *Técnicas Avanzadas de Oxidación* fue introducido por Glaze en 1987, quien las definió como un conjunto de procesos que implican la generación *in-situ* de especies oxidantes, altamente

³⁴ Compuestos que perduran en el medio ambiente debido a su difícil biodegradación.

reactivas, capaces de atacar y degradar sustancias orgánicas [203]. Estos procesos también posibilitan, en muchos casos, la *mineralización* de estas sustancias, es decir, su completa degradación, generando como productos finales CO₂, H₂O, iones inorgánicos y ácidos [204].

Radical hidroxilo (HO•), H₂O₂, O₃, radicales aniónicos superóxido (O₂•-) y sulfato (SO₄•-) son algunas de las especies oxidantes que participan en estos procesos [203, 204]. El radical HO• es el segundo oxidante más potente, justo detrás del flúor [205], como muestra la *tabla 1.5*, la cual recoge los valores del potencial redox, E° (V, a 25 °C), de algunos oxidantes. De acuerdo con Litter [206], la especie HO• reacciona con los compuestos orgánicos de 10⁶– 10¹² veces más rápido que otros oxidantes como el O₃. La *tabla 1.6* permite observar la considerable diferencia existente entre las constantes de velocidad de reacción, k (L·mol⁻¹·s⁻¹), del radical hidroxilo y del ozono con algunos compuestos orgánicos. Es importante matizar que, para que las TAOs sean eficientes, deben generar una elevada concentración de HO• en estado estacionario³⁵ [206].

Tabla 1. 5- Valores de E° ³⁶ para algunas especies oxidantes. Fuente: [206].

Oxidante	E° (V, a 25 °C)	Oxidante	E° (V, a 25 °C)
F	3.03	MnO ₄ ⁻	1.68
HO•	2.80	ClO ₂	1.57
O	2.42	HClO	1.49
O ₃	2.07	Cl	1.36
H ₂ O ₂	1.78	Br	1.08
HO ₂ •	1.70	I	0.54

³⁵ Cuando en una reacción de múltiples pasos, se asume que las concentraciones de los intermedios permanecen constantes.

³⁶ Referidos al electrodo normal de H₂.

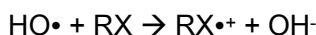
Tabla 1. 6- Valores de k para la reacción del radical HO• y del O₃ con algunas sustancias orgánicas.

Fuente: [206].

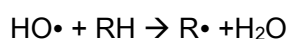
Sustancia orgánica	k (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	
	HO•	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ – 10 ¹¹	10 ¹ – 10 ³
Fenoles	10 ⁹ – 10 ¹⁰	10 ³
Compuestos aromáticos	10 ⁸ – 10 ¹⁰	1 – 10 ²
Cetonas	10 ⁹ – 10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ – 10 ⁹	10 ⁻² – 1
Alcanos	10 ⁶ – 10 ⁹	10 ⁻²

La especie HO• puede atacar a los contaminantes orgánicos mediante las siguientes reacciones [205]:

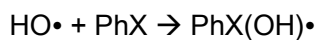
- 1) Redox (transferencia de electrones):



- 2) Sustracción de átomo de hidrógeno (deshidrogenación):



- 3) Adición electrofílica a sistemas π (hidroxilación):



Donde RH, RX y PhX representan compuesto orgánico acíclico o cíclico, halógeno alifático y halógeno aromático, respectivamente.

Estas reacciones producen radicales orgánicos [RX••, R•, PhX(OH)•], que reaccionan con el oxígeno molecular, generando radicales peroxilo o peroxiradicales (ROO•) que, a su vez,

inician reacciones de degradación oxidativa en cadena, las cuales pueden conducir a la mineralización de la sustancia de partida [207].

Las TAOs pueden clasificarse en función del método de activación, esto es, en base a la manera en la que generan las especies radicalarias, pudiendo diferenciar 2 categorías: *técnicas no fotoquímicas* y *técnicas fotoquímicas*. El primer grupo hace uso de formas de energía diferentes a la luz para generar los radicales, mientras que el segundo aprovecha la luz, incluida la radiación solar, con esta finalidad [206]. La *figura 1.29* muestra algunos de los procesos incluidos dentro de cada categoría.

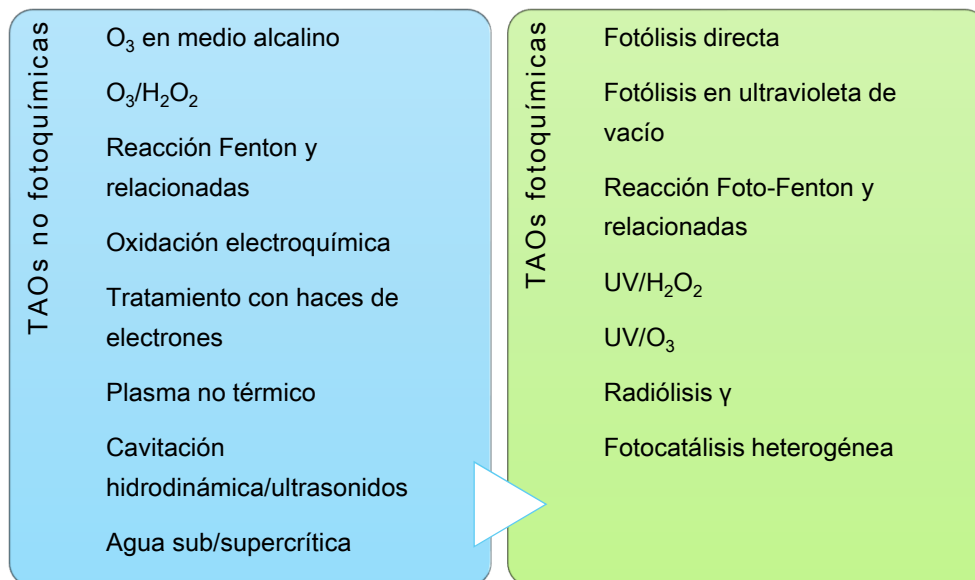


Fig. 1. 28- Clasificación de las TAOs en función del método de activación (vía de generación de radicales). Elaboración propia a partir de la información de las fuentes: [203, 206].

La clasificación anterior es la que, normalmente, se encuentra en libros y publicaciones.

Por su parte, Miklos *et al.* [208] proponen en su *review*, recientemente publicado en *Water Research*, una clasificación más detallada, que se presenta en la *figura 1.29*, en la que catalogan las diferentes tecnologías en función de su principio de acción e identifican el nivel de desarrollo de cada una de ellas. Es preciso indicar que, estos autores aconsejan no

considerar su clasificación de forma estricta, ya que diversas tecnologías incluyen varios procesos, por lo que podrían englobarse en más de 1 categoría (p.ej., la tecnología UV/O₃ podría englobarse dentro de las categorías “basadas en O₃” y “basadas en UV”).

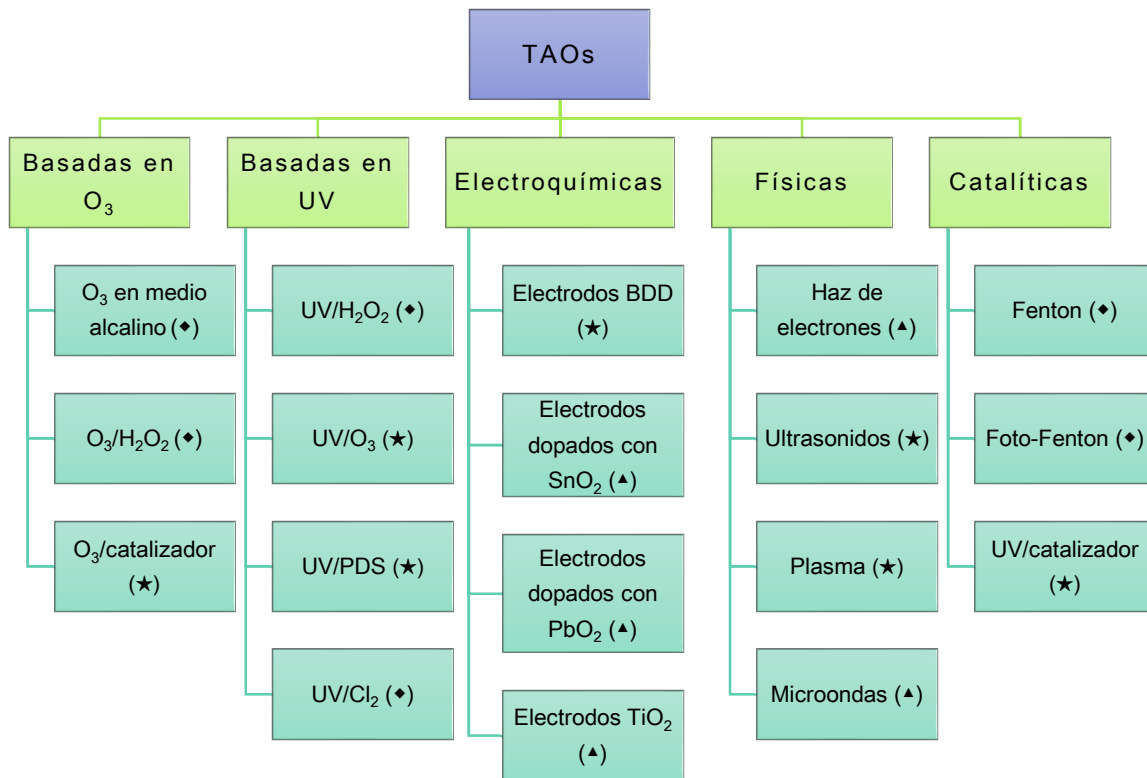


Fig. 1. 29 Clasificación de las TAOs en función de su principio de acción, e indicación de su nivel de desarrollo (♦: establecida a gran escala, ★: investigada a escalas laboratorio y piloto, ▲: evaluada a escala laboratorio). Adaptación de la imagen contenida en: [208].³⁷

En lo sucesivo, se describen, brevemente, las TAOs incluidas en la clasificación de Miklos y su equipo [208]:

- 1) *Basadas en O₃*: El O₃ es utilizado como desinfectante en el tratamiento de aguas y también como oxidante [208]. En este segundo rol, es muy selectivo y ataca, inicialmente, a los grupos funcionales ricos en electrones, tales como dobles

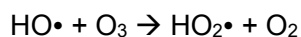
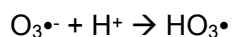
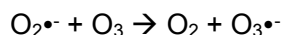
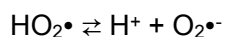
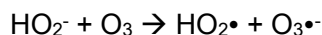
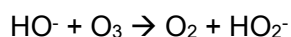
³⁷ BDD: Diamante Dopado con Boro, PDS: Peroxisulfato.

enlaces, aminas y anillos aromáticos activados como el fenol [208].

El O₃ degrada los contaminantes orgánicos por 2 vías diferentes: una *vía directa*, en la cual el ozono ataca directamente a los grupos funcionales reactivos de las moléculas orgánicas, y una *indirecta*, en la cual el O₃ se descompone en agua para generar radicales HO• [209]. Estos radicales también se forman como producto secundario en el transcurso de la vía directa [208].

Algunos métodos para favorecer la formación de esta especie radicalaria son: la ozonización a elevado valor de pH, y las combinaciones O₃/H₂O₂ (sistema peroxona), O₃/UV y O₃/catalizador. La combinación O₃/UV se abordará, de acuerdo con el esquema de clasificación de Miklos y colaboradores [208], al tratar las TAOs basadas en UV:

- a) *Ozonización a elevado valor de pH*. Mayor valor de pH supone mayor concentración de iones OH⁻ en el medio. De acuerdo con el siguiente mecanismo, extraído de la publicación de Andreozzi y su equipo [210], el ion OH⁻ tiene como función iniciar la descomposición del O₃, generando HO•:

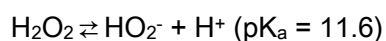


La especie activa en la descomposición del O_3 es la base conjugada HO_2^- , cuya formación se ve favorecida a mayores valores de pH [210]. En consecuencia, condiciones básicas promueven la producción de HO_2^- y, por ende, la generación de radicales HO^\bullet , pudiendo favorecer la degradación de las sustancias orgánicas.

No obstante, hay que tener presente, que la mejora en la degradación de las sustancias orgánicas al llevar a cabo la ozonización en condiciones alcalinas no es siempre consecuencia de una favorecida descomposición del O_3 (vía indirecta). En ocasiones, es atribuible a la protonación/deprotonación de los grupos reactivos de las sustancias orgánicas, como han podido observar Buffle *et al.* [211].

Según Miklos *et al.* [208], la ozonización en condiciones alcalinas (pH > 8) constituye un tratamiento prometedor, si la precipitación del $CaCO_3$ no supone un inconveniente.

- b) O_3/H_2O_2 (*sistema peroxona*): La implementación del sistema peroxona implica la utilización simultánea de O_3 y H_2O_2 [212]. La disociación del peróxido de hidrógeno se ve favorecida a pH alcalino y tiene lugar mediante la siguiente reacción [212]:



La disociación del H_2O_2 da lugar a HO_2^- que, como se indicó anteriormente, es la especie activa en la descomposición del O_3 , la cual da lugar a la formación de radicales HO^\bullet . En consecuencia, la incorporación de H_2O_2 se traduce en un aumento de la tasa de producción de radicales HO^\bullet [212].

Numerosos estudios demuestran que la adición de este oxidante permite conseguir una degradación más rápida de los contaminantes orgánicos y/o un mayor grado de mineralización de estos [212]. Según Miklos *et al.* [208], la dosis de O₃ utilizada en el proceso peroxona oscila entre 1 y 20 mg·L⁻¹, siendo la ratio molar óptima H₂O₂/O₃ 0.5 [208].

Se trata de un proceso afianzado en el tratamiento de agua para consumo humano y en la reutilización de agua [208]. Además, permite minimizar la formación de bromato³⁸ durante la ozonización [208]. El H₂O₂ residual debe ser destruido antes de verter la corriente tratada en el medio receptor [208], ya que, si bien es cierto que es una sustancia biodegradable y no bioacumulable, es dañina para los organismos acuáticos [213].

- c) *O₃/catalizador*. Como se ha apuntado anteriormente, la descomposición del O₃ en agua depende fuertemente del pH, y se ve favorecida en medio alcalino. Las reacciones oxidativas con este agente son relativamente lentas y selectivas, mientras que las reacciones de los radicales HO• con la materia orgánica son rápidas y no selectivas, lo que conlleva una posible recombinación de dichos radicales, que podría traducirse en una disminución de la eficiencia del proceso [214]. A lo anterior, hay que añadir que la reacción del O₃ con la materia orgánica puede dar lugar a compuestos tales como aldehídos y ácidos carboxílicos, que no reaccionan con este oxidante [214]. La *ozonización catalítica* salva parte de los inconvenientes anteriores, por ejemplo, permite una generación efectiva de radicales HO• incluso a bajos valores de pH [214]. La tecnología O₃/catalizador emplea catalizadores

³⁸ Posiblemente cancerígeno para el ser humano.

con el objetivo de alcanzar una descomposición del O_3 y una formación de radicales $HO\cdot$ controladas [214].

Existen 2 modalidades de esta tecnología: homogénea y heterogénea. En la *ozonización catalítica homogénea*, la descomposición del O_3 es catalizada por metales de transición, y puede tener lugar mediante 2 mecanismos diferentes: descomposición del ozono por acción de los iones metálicos, dando lugar a la generación de radicales, o formación de complejos entre las moléculas orgánicas y el catalizador, y posterior oxidación del complejo [214]. Algunos de los metales utilizados son: Mn (II), Fe (III), Co (II), Cu (II), Zn (II) y Cr (III) [214]. Por su parte, en la *ozonización catalítica heterogénea*, el ozono es descompuesto por acción de catalizadores sólidos, siendo varios los mecanismos propuestos: descomposición del O_3 en los grupos hidroxilo no disociados de los óxidos metálicos, descomposición de este oxidante en los centros de Lewis de dichos óxidos, y descomposición en la forma oxidada/reducida de un metal depositado sobre un soporte sólido [214]. Algunos de los catalizadores empleados son: MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 ; metales (Cu, Pt, ...) depositados sobre soportes (SiO_2 , Al_2O_3 , ...), y zeolitas modificadas con metales [214]. Nawrocki y Kasprzyk-Hordern [214] también hacen referencia a la ozonización catalítica heterogénea con carbón activado a modo de catalizador, caso en el que la descomposición del O_3 tendría lugar en los sitios básicos de este material. Sin embargo, de acuerdo con Miklos y su equipo [208], puesto que la reacción del ozono tendría lugar con los grupos pirrol presentes en la superficie del carbón activado, este material actuaría como un promotor de radicales más que como un catalizador, ya que tendría que ser continuamente renovado en el sistema a fin de mantener

una generación eficiente de radicales HO•.

La tecnología O₃/catalizador ha demostrado un gran potencial en el tratamiento de agua a escala laboratorio, debido a la baja demanda de ozono que supone en comparación con la ozonización pura [208]. Sin embargo, su implementación a larga escala está limitada debido a los problemas de recuperación del catalizador y a las lagunas de conocimiento existentes en torno a los mecanismos involucrados [208].

- 2) *Basadas en UV*: Las tecnologías amparadas bajo esta categoría implican la combinación de radiación UV con diferentes promotores de radicales [208]. La intensidad o dosis de radiación UV (*fluence*)³⁹ que emplean es, normalmente, superior a 200 mJ·cm⁻², por tanto, mayor a la requerida para alcanzar una inactivación 4-log (eliminación del 99.99 %) de la mayoría de los patógenos, incluidos aquellos resistentes a la radiación UV [208, 215].

Las fuentes de radiación UV utilizadas suelen ser lámparas de mercurio de baja y media presión, con espectro de emisión mono y policromático, respectivamente [208]. Las lámparas LED (*Light Emitting Diode*) están acaparando protagonismo frente a las fuentes de radiación UV convencionales [208]. Estas lámparas cuentan con ventajas importantes en comparación con las lámparas de mercurio: carecen de este elemento químico, trabajan con un único pico de emisión, son compactas, etc. [208]. Un análisis detallado de los beneficios de las lámparas LED frente a las de Hg puede consultarse en la publicación de Chen y

³⁹ En la web del *2019 IUVA World Congress*, en la sección de preguntas frecuentes, puede encontrarse una explicación detallada del término *fluence* y los motivos por los que se desaconsejan referirse a este concepto con las expresiones *UV dosage* y *UV dose*.

colaboradores [216]. Sin embargo, en la actualidad, la eficiencia de las lámparas UV-LED, comparada con las fuentes de radiación UV tradicionales, es limitada [216].

Si bien es cierto que, de este grupo de tecnologías, la combinación UV/H₂O₂ es la más extendida, otros promotores de radicales como el persulfato (para formar radicales sulfatos) y el cloro (para generar radicales HO• y especies radicalarias cloradas) también han sido investigadas [208]:

- a) *UV/H₂O₂*: La radiación UV de por sí tiene una efectividad limitada en la degradación de contaminantes orgánicos [217]. La incorporación en el medio de promotores de radicales, tales como el H₂O₂, mejora la oxidación de estas sustancias, incluso en condiciones ambientales [217]. Con esta tecnología, los contaminantes son destruidos, fundamentalmente, en 2 pasos: producción de radicales HO• por fotólisis directa del H₂O₂ y oxidación de los contaminantes por acción de esta especie radicalaria [218]. Si los contaminantes se fotolizan directamente, mejora la eficiencia del proceso oxidativo [206].

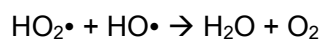
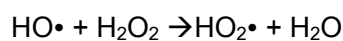
La escisión de la molécula de peróxido de hidrógeno por acción de fotones con energía superior a la de la unión O-O (213 kJ·mol⁻¹ para longitud de onda inferior a 280 nm) tiene un rendimiento cuántico casi unitario, por lo que, se producen, prácticamente, 2 HO• por cada molécula de H₂O₂ [206, 208]. La fotólisis de esta sustancia se lleva a cabo, habitualmente, mediante lámparas de vapor de Hg de baja o media presión [206]. Según Litter [206], prácticamente, el 50 % de la energía se pierde en forma de calor y en emisiones con longitud de onda inferior a 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo de estas lámparas. Normalmente, se emplean lámparas

de 254 nm, pero, si se tiene en cuenta que la absorción del H₂O₂ es máxima a 220 nm, sería aconsejable el empleo de lámparas de Xe/Hg, con un rango de emisión entre 210 y 240 nm, aunque su precio es superior [206].

Además del peróxido de hidrógeno, otras sustancias presentes en el medio pueden captar los fotones [206]. Asimismo, puesto que la intensidad de la radiación decae exponencialmente hacia el seno de la solución, se requiere mantener flujo turbulento con el objeto de renovar continuamente la fase fluida en las inmediaciones del foco de radiación [206].

La eficiencia del proceso se ve mejorada en condiciones alcalinas, ya que la base conjugada del H₂O₂, HO₂⁻, tiene un coeficiente de absorción mayor [206]. No obstante, no hay que perder de vista que, los carbonatos y bicarbonatos presentes en el medio, pueden actuar como secuestradores del radical HO• [219].

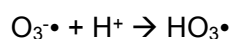
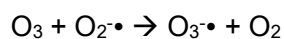
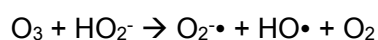
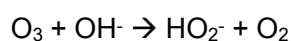
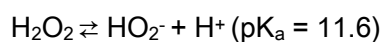
Asimismo, es importante tener en cuenta que, en exceso de peróxido y ante elevadas concentraciones del radical HO•, pueden tener lugar una serie de reacciones competitivas que perjudican la degradación, algunas de las cuales se muestran a continuación [206]:



De acuerdo con Miklos y su equipo [208], las primeras aplicaciones a gran escala de esta TAO ya están establecidas: reutilización de agua potable y tratamiento de aguas superficiales. Según Litter [206], esta tecnología no es

útil, por ejemplo, para la degradación de alcanos clorados y fluorados, que no reaccionan con la especie HO•.

- b) *UV/O₃*: La tecnología UV/O₃ resulta muy efectiva en la destrucción de sustancias orgánicas refractarias y tóxicas, y en la eliminación de bacterias y virus en medio acuoso [220]. La fotólisis del O₃ disuelto genera H₂O₂ en un primer paso de iniciación. Seguidamente, los radicales HO• pueden producirse por fotólisis del H₂O₂ generado, y por la descomposición del O₃ iniciada por el peróxido y por los iones HO⁻. Los procesos anteriores quedan reflejados en el siguiente mecanismo, extraído de la publicación de Chang *et al.* [220]:



La tecnología UV/O₃ comparte aspectos con las técnicas O₃/H₂O₂ y UV/H₂O₂, anteriormente descritas [220]. Sin embargo, de acuerdo con *Spartan Environmental Technologies* [221], esta TAO presenta algunas

ventajas e inconvenientes en comparación con dichas tecnologías. Así, la técnica UV/O₃ es más eficiente en la generación de radicales HO• que el proceso UV/H₂O₂, para una misma concentración de oxidante, cuando se utilizan lámparas de Hg de baja presión, debido a que el coeficiente de extinción molar⁴⁰ del O₃ a 254 nm es 2 órdenes de magnitud superior al del H₂O₂, por lo que, para generar el mismo número de radicales hidroxilo con el proceso UV/H₂O₂, se requeriría aplicar una mayor dosis de peróxido o una mayor intensidad de radiación UV [221]. Sin embargo, si se emplean lámparas de Hg de media presión, sucede lo contrario [221]. No obstante, hay que tener presente que las fuentes de radiación UV de baja presión presentan diversas ventajas respecto a las de media presión: son más duraderas y económicas, generan menos calor, ... [222]. Por otra parte, la generación de radicales HO• mediante el proceso UV/O₃ es más eficiente en sentido estequiométrico, pero más ineficiente en términos energéticos, en comparación con las combinaciones O₃/H₂O₂ y UV/H₂O₂, lo cual es fruto de la inferior solubilidad del O₃ en agua en comparación con el H₂O₂ [221]. Lo anterior implica un superior coste de operación para la técnica UV/O₃, cuando el efluente a tratar presenta una elevada concentración de contaminante [221]. Además, de acuerdo con Miklos y su equipo [208], la combinación UV/O₃ conlleva un consumo energético considerable, ya que las lámparas UV y el generador de ozono demandan mucha energía eléctrica.

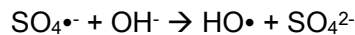
⁴⁰ Valor constante para cada sustancia, a cada longitud de onda, en determinadas condiciones experimentales, el cual constituye una medida de la radiación absorbida.

- c) *UV/PDS*: El peroxidisulfato (PDS), $S_2O_8^{2-}$, es un fuerte oxidante, con un potencial redox de 2.01 V [15]. Al ser activado por acción de metales de transición, pH alcalino, calor o radiación UV, puede dar lugar al radical sulfato, $SO_4^{\bullet-}$, aún con mayor poder oxidante ($E^0 = 2.6$ V), el cual es muy efectivo en la degradación de contaminantes orgánicos [15], si bien es cierto que resulta más selectivo que el radical HO^{\bullet} [208]. Las siguientes reacciones muestran la formación de la especie $SO_4^{\bullet-}$ por activación del PDS con metales de transición, calor y radiación UV [15]:



El mecanismo de activación del peroxidisulfato por elevado valor de pH no está aún bien establecido [15]. Se debe tener en cuenta que, la activación por metales de transición presenta una menor tasa de producción de $SO_4^{\bullet-}$ respecto a la activación por calor y radiación, para una misma concentración de PDS [15].

Si bien es cierto que las especies HO^{\bullet} y $SO_4^{\bullet-}$ son altamente reactivas, tienen preferencias diferentes. En este sentido, el radical hidroxilo interactúa con los enlaces C=C o extrae hidrógeno de los enlaces C-H durante su reacción con los compuestos orgánicos [15]. Por su parte, el radical sulfato tiende a captar electrones de las moléculas orgánicas, las cuales son seguidamente transformadas en radicales catiónicos orgánicos [15]. La especie $SO_4^{\bullet-}$ también es fuente de HO^{\bullet} , especialmente, en ambiente alcalino, tal y como muestran las siguientes reacciones [15]:



De acuerdo con Miklos y su equipo [208], en comparación con la tecnología UV/H₂O₂, la técnica UV/PDS genera una mayor cantidad de especies radicalarias debido, esencialmente, al mayor rendimiento cuántico⁴¹ y a la mayor absorción molar del PDS frente al H₂O₂. Sin embargo, dada la mayor selectividad del radical sulfato frente al hidroxilo, la combinación UV/PDS es más sensible a cambios en la matriz y a variaciones en la materia orgánica disuelta respecto a la UV/H₂O₂ [208].

El peroximonosulfato (PMS), HSO₅⁻, también puede utilizarse para obtener radicales sulfato e hidroxilo, pero su rendimiento cuántico es inferior al correspondiente al PDS y su precio superior [15].

- d) *UV/Cl₂*: El Cl₂, como cloro gaseoso o como hipoclorito, es comúnmente aplicado en la desinfección del agua, en los siguientes puntos del proceso de tratamiento: al inicio, para inducir una desinfección primaria, y al final, para mantener una desinfección residual a lo largo del sistema de distribución [223].

La degradación de contaminantes orgánicos por aplicación de la TAO UV/Cl₂ comprende diferentes reacciones: fotólisis directa de las sustancias orgánicas a destruir por absorción de radiación, oxidación vía radicales libres (HO•, Cl•, Cl₂•-, ClO• y otras especies radicalarias formadas), y “cloración

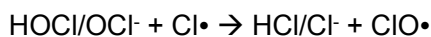
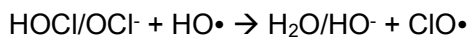
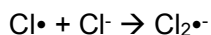
⁴¹ Número de veces que se produce una reacción química por cada fotón absorbido por el sistema.

oscura” (*dark chloration*), esto es, reacción del cloro libre con los contaminantes en ausencia de radiación UV [224, 225]. La contribución relativa de la fotólisis directa, reacción con radicales y reacción con cloro libre a la degradación de los contaminantes orgánicos depende de muchos parámetros, entre los que se encuentran: las propiedades químicas y fotoquímicas de estos compuestos (rendimientos cuánticos, coeficientes de absorción molar, constantes de velocidad de reacción de los contaminantes con los radicales oxidantes y con el cloro libre, ...), las características del sistema UV (tipo de lámpara, distribución espectral, dosis UV⁴², ...), la composición del agua (carbono orgánico disuelto, alcalinidad, otros constituyentes que pueden competir con el compuesto objetivo por los fotones y/o por las especies radicalarias, ...) y las condiciones de operación (pH, concentración de cloro libre, ...) [224].

Esta tecnología involucra la generación de radicales Cl•, Cl₂•- y ClO•, además de HO•, siendo los primeros más selectivos que este último, los cuales reaccionan preferentemente con compuestos ricos en electrones, tales como fenoles, anilinas, olefinas y aminas, mediante transferencia de electrones o bien mediante sustracción de hidrógeno [225]. Estos radicales clorados tienen un gran poder oxidante, con potenciales redox de 2.43, 2.13 y 1.39 V, respectivamente [225]. Su generación queda ilustrada en el siguiente mecanismo, extraído de la publicación de Zhang y su equipo [225]:



⁴² Ver nota a pie de página número 39.



El hipoclorito y el dióxido de cloro son los oxidantes más utilizados en esta técnica para la generación de las especies radicalarias [208]. En el caso del hipoclorito, es indispensable tener en cuenta la dependencia con el pH de la especiación HOCl/OCl⁻, puesto que afecta, considerablemente, al coeficiente de absorción molar [208].

Esta técnica es especialmente adecuada para el tratamiento de aguas con bajo valor de pH, como podría ser el permeado de ósmosis inversa [208]. Su principal hándicap radica en la generación de especies cloradas, las cuales pueden ser oxidadas por los radicales HO•, dando lugar a clorato, perclorato y otros subproductos halogenados, que suponen un riesgo para la salud [208, 226].

- 3) *Electroquímicas*: Las TAOs electroquímicas se basan en el aprovechamiento de los radicales HO•, generados electrolíticamente, para destruir los contaminantes orgánicos [205]. Aunque Miklos *et al.* [208] mencionan en su trabajo, únicamente, los procesos que implican el uso de electrodos de Diamante Dopado con Boro (BDD), dopados con SnO₂, dopados con PbO₂ y de TiO₂ dentro de esta categoría, lo cierto es que existen más TAOs electroquímicas, las cuales se pueden clasificar en función del lugar dónde se generan dichos radicales dentro del sistema electroquímico [205]. En este sentido, se puede diferenciar entre tecnologías

electroquímicas directas e indirectas [205].

En las *técnicas directas*, los radicales HO• son producidos en la superficie del ánodo mediante la oxidación directa del agua. En las *tecnologías indirectas*, la generación de la especie HO• se basa en la química del proceso Fenton, e implica la producción electroquímica *in-situ* o bien la adición externa de uno de los reactivos de dicho proceso (H₂O₂ o Fe²⁺) [205]. En este caso, los radicales hidroxilo se forman en el seno de la disolución [227], por reacción entre el H₂O₂, generado en el cátodo o añadido desde el exterior, con el Fe²⁺, producido en el ánodo o incorporado al sistema [205]. Dentro de las técnicas directas, se encuentra, básicamente, la *oxidación anódica*, mientras que las tecnologías indirectas comprenden los procesos *electro-Fenton*, *fotoelectro-Fenton*, *sonoelectro-Fenton*, *ferred-Fenton*, *anodic-Fenton* y *peroxi-coagulación* [205]. Nidheesh y su equipo [205] abordan cada una de estas técnicas en su reciente *review*.

La más simple y conocida TAO electroquímica es la *oxidación anódica*, también denominada *electrooxidación* [227]. En esta técnica, como ya se apuntó previamente, los radicales HO• son generados en la superficie del ánodo, donde quedan adsorbidos. Se distinguen 2 tipos de electrodos: activos e inactivos. En los *electrodos activos*, tales como los fabricados con SnO₂, los radicales hidroxilo son quimisorbidos, por lo que no están tan fácilmente disponibles para la oxidación del contaminante orgánico [205]. Con este tipo de electrodos, se consigue la degradación parcial de la sustancia objetivo [205]. En los *electrodos inactivos*, como los confeccionados con BDD, dichos radicales son fisisorbidos, por lo que su disponibilidad para reaccionar con los contaminantes orgánicos es mayor, haciendo posible su mineralización [205]. Un análisis exhaustivo de los tipos de electrodos

puede encontrarse en el completo *review* de Chaplin [228]. La *figura 1.30* permite visualizar las reacciones que tienen lugar en función del tipo de electrodo utilizado (activo: a, b, c y d; inactivo: a, e y f), las cuales se indican a continuación [229]: a. ruptura del agua para generar radicales HO•, b. formación del óxido metálico superior, c. degradación parcial del contaminante orgánico, R, vía reducción del óxido metálico superior, d. evolución de oxígeno por descomposición del óxido metálico superior, e. mineralización del contaminante orgánico, y f. evolución de oxígeno por la oxidación electroquímica de los radicales HO•.

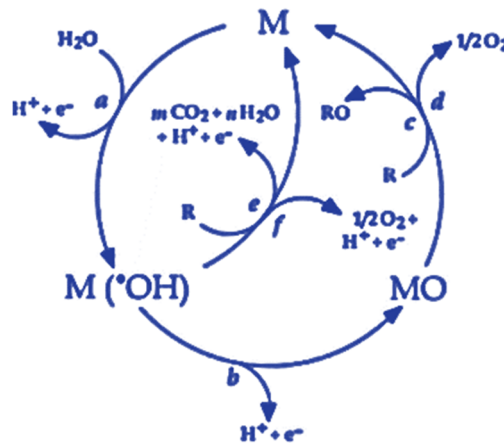


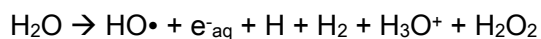
Fig. 1. 30- Esquema generalizado de los mecanismos de degradación/mineralización de contaminantes orgánicos, mediante oxidación anódica, en función del tipo de electrodo utilizado (activo o inactivo). Fuente: [229].

Las TAOs electroquímicas cuentan con importantes ventajas, entre las que cabe citar: bajo impacto medioambiental, versatilidad [puede aplicarse a efluentes con una Demanda Química de Oxígeno (DQO) entre 0.1 y 100 g·L⁻¹], elevada eficiencia en la eliminación de los contaminantes, seguridad operacional (suaves condiciones de trabajo), capacidad de automatización y fácil manejo [205, 227]. Entre sus puntos débiles cabe mencionar: elevado coste debido al suministro eléctrico necesario, la baja conductancia de muchas corrientes contaminadas requiere la incorporación de

electrolitos, y la pérdida de actividad debido al ensuciamiento de los electrodos por deposición de materia orgánica [227].

4) *Físicas*: Dentro de esta categoría, se pueden englobar, de acuerdo con Miklos *et al.* [208], 4 tecnologías: haces de electrones, ultrasonidos, plasma y microondas. La radiación y también puede considerarse dentro de este grupo.

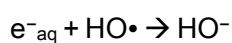
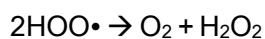
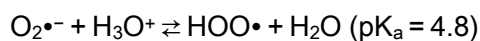
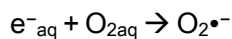
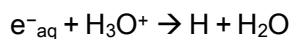
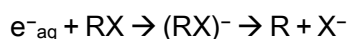
a) *Haz de electrones*: La irradiación con haz de electrones (*Electron Beam Irradiation*, EBI) es considerada una tecnología limpia para la degradación de contaminantes de distinta naturaleza en matrices de agua. Esta técnica provoca la radiólisis⁴³ del agua, de acuerdo con la siguiente reacción [230]:



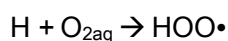
Los radicales HO• actúan como oxidantes, mientras que los electrones solvatados (e⁻_{aq}) y los átomos de H ejercen de reductores [230].

Los e⁻_{aq} participan en diferentes procesos [230]: reaccionan con el contaminante orgánico mediante un proceso de transferencia electrónica; actúan como nucleófilos, extrayendo iones haluro de las sustancias halogenadas; son fácilmente secuestrados por los iones H₃O⁺ en medio ácido; también, por el oxígeno molecular disuelto en disoluciones aireadas, dando lugar a la especie O₂•⁻, que se protona produciendo HOO• que, a su vez, genera peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular; reaccionan con los radicales hidroxilo, ... Los procesos anteriores quedan reflejados a continuación [230]:

⁴³ Disociación de moléculas por acción de radiación ionizante.



Por su parte, los átomos de hidrógeno reaccionan con los contaminantes orgánicos mediante sustracción/adición de hidrógeno, dando lugar a radicales orgánicos centrados en carbono [230]. Asimismo, reaccionan con el oxígeno molecular en disolución para generar HOO^{\bullet} , según la siguiente reacción [230]:



Las especies generadas, tanto oxidantes como reductoras, son las responsables de la destrucción de los contaminantes orgánicos, siendo especialmente útiles las últimas en la degradación de iones metálicos y compuestos halogenados, poco susceptibles a la oxidación [206].

De acuerdo con Miklos y su equipo [208], el efluente a tratar en forma de delgada película o como aerosol pulverizado es sometido al haz de electrones, para su máximo aprovechamiento, puesto que la profundidad de penetración del mismo depende de la energía con la que incide. Algunos de los aspectos ventajosos de esta técnica son [208, 230]: baja interferencia de

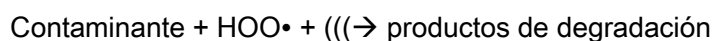
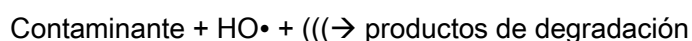
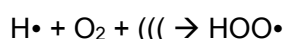
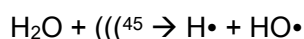
la matriz, puesto que no se ve afectada por la presencia de color y sólidos en suspensión; corto tiempo de degradación de los contaminantes, posibilidad de procesamiento del efluente en línea, y no precisa control de pH. El principal inconveniente de esta tecnología es el elevado coste de adquisición de un acelerador de electrones: superior a 1 millón USD [208].

- b) *Ultrasonidos (y cavitación hidrodinámica)*: La figura 1.28 recogía la cavitación hidrodinámica y los ultrasonidos dentro de la familia de TAOs no fotoquímicas. La *cavitación* es un fenómeno que se manifiesta en los líquidos cuando la presión disminuye por debajo de su presión de vapor, a la temperatura reinante [231]. Provoca la formación de puntos calientes, con una temperatura y presión locales extremadamente altas, debido a la formación, crecimiento y colapso repentino de burbujas de gas o vapor en el líquido [232]. Promueve la disociación del agua y la generación de especies reactivas oxidantes [232].

En función de su forma de generación, se identifican 4 tipos de cavitación: acústica (ultrasonidos), hidrodinámica controlada, óptica, y particulada, siendo las 2 primeras la que presentan interés industrial [231]. Concretamente, la sonicación de efluentes líquidos con *ultrasonidos* (US) (20 – 500 kHz) permite la formación y el colapso de microburbujas a partir de la compresión y rarefacción inducidas por las ondas acústicas⁴⁴ [208]. Estas burbujas implosionan violentamente después de alcanzar su tamaño crítico de resonancia, generando elevadas temperaturas (> 5000 K), altas

⁴⁴ Cuando un líquido se somete a sonicación, las ondas sonoras propagadas en el fluido generan ciclos fluctuantes de elevada presión (compresión) y de baja presión (rarefacción), cuyo ritmo es dependiente de la frecuencia.

presiones (> 1000 bares) y radicales altamente reactivos [208]. La destrucción de los contaminantes mediante esta tecnología es resultado de la contribución de la descomposición térmica y de las reacciones con las especies oxidantes formadas [208], las cuales se muestran a continuación [233]:



Se ha constatado la formación de peróxido de hidrógeno, que también ayuda en la destrucción de la sustancia objetivo [233].

La cavitación por ultrasonidos tiene como ventaja la baja interferencia de la matriz [208]. Su principal hándicap es su baja conversión energética, lo que ha frenado su implementación a mayor escala [233]. Para superar este inconveniente, se plantean diferentes combinaciones con otras TAOs, tales como [208]: US/UV (*sonofotólisis*), US/oxidantes ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), US/catalizador (TiO_2 , *sonocatálisis*), y US/UV/catalizador (*sonofotocatálisis*).

En el caso de la *cavitación hidrodinámica*, las burbujas son generadas por reactores con diseños especiales o por sistemas de flujo que obligan al líquido a fluir bajo presión reducida [234]. Se produce una caída local en la presión estática del líquido, por debajo del valor crítico, debido a un

⁴⁵ Este símbolo representa los ultrasonidos.

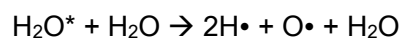
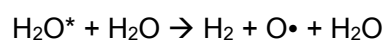
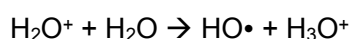
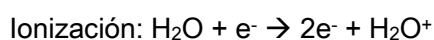
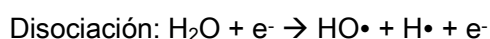
incremento local del flujo o a un cambio en las condiciones externas como pueden ser constricciones del canal [234].

De acuerdo con Gagol *et al.* [234], para un mismo grado de degradación del contaminante, la cavitación acústica consume del orden de 20 veces más de energía, supone una mayor inversión económica e implica una mayor complejidad en el sistema de tratamiento en comparación con la cavitación hidrodinámica, por lo que esta última se posiciona como una tecnología más atractiva.

- c) *Plasma*: El *plasma* puede definirse como un gas ionizado parcial o totalmente, compuesto por electrones, radicales libres, iones y especies neutras, que puede producirse por descarga eléctrica de variado origen [235]. Existen 2 tipos: térmico y no térmico. El *plasma térmico* se obtiene al emplear arcos de descarga, antorchas o radiofrecuencia, que confieren la suficiente energía para que los constituyentes del plasma se mantengan en estado de equilibrio térmico [235], es decir, para que los electrones y las especies pesadas (átomos, iones y moléculas) presenten la misma temperatura (o misma energía media) [236]. Por su parte, el *plasma no térmico* se genera mediante descarga de corona, de barrera dieléctrica, de arco deslizante, de chispa y luminiscente, y sus electrones pueden colisionar con las moléculas de fondo (N_2 , H_2O , O_2 , ...) para dar lugar a electrones secundarios, fotones, iones y radicales [235]. En este tipo de plasma, la temperatura de las especies pesadas se mantiene cercana a la ambiental (25 – 100 °C), mientras que la de los electrones puede variar entre los 5000 y 100000 °C [236].

La descarga eléctrica puede aplicarse directamente en la fase líquida, por encima de esta, o bien en burbujas en el líquido, tal y como explican Jian *et al.* [235] en su *review*. No obstante, independientemente de la forma de generación del plasma, existen una serie de reacciones químicas y fenómenos físicos comunes, los cuales se describen, sucintamente, a continuación [235]:

- i. *Generación de radicales HO• y H•*: La descarga eléctrica provoca la generación de dichas especies por disociación, ionización y excitación rotacional/vibracional de las moléculas de agua, mediante las siguientes reacciones:



- ii. *Producción de especies basadas en oxígeno*: Cuando la molécula de oxígeno es expuesta a una descarga eléctrica, se disocia, dando lugar a átomos de oxígeno, que pueden promover la producción de radicales hidroxilo. Los átomos de oxígeno pueden también reaccionar de forma directa con el contaminante y reaccionar con el

oxígeno molecular para generar ozono. El O_3 es fuente de $HO\bullet$, en especial, en condiciones neutras y básicas, como se ha descrito previamente cuando se abordaron las TAOs basadas en este oxidante. Asimismo, como se verá a continuación, se forma H_2O_2 , cuya forma activa puede reaccionar con el ozono, generando más radicales hidroxilo, como también se indicó con anterioridad en este epígrafe.

- iii. *Formación de H_2O_2* : Debido al corto tiempo de vida del radical $HO\bullet$, su difusión desde la zona de plasma hacia el agua circundante es complicada. El H_2O_2 puede producirse por recombinación de dicha especie radicalaria. Aunque esta sustancia no reacciona con la mayoría de los contaminantes orgánicos de una manera efectiva para el tratamiento de aguas, su presencia permite una generación directa o indirecta de dichos radicales, mediante diferentes tipos de reacciones.
- iv. *Generación de especies reductoras*: La presencia de especies reductoras en el plasma eléctrico proporciona la posibilidad de que los contaminantes sean eliminados mediante mecanismos reductores. Al igual que ocurre en la EBI, anteriormente descrita, el plasma incluye en su composición química electrones solvatados y radicales hidrógeno, especies reductoras que también pueden participar en la eliminación de los contaminantes.
- v. *Emisión de radiación UV*: Debido a la colisión entre los electrones y moléculas neutras del plasma, se generan especies excitadas, las

cuales, tras su relajación, vuelven a un estado de menor de energía, emitiendo radiación UV. Dicha radiación ayuda a degradar los contaminantes, y disocia el O_3 y el H_2O_2 formado, generando más radicales $HO\bullet$.

- vi. *Creación de ondas de choque:* En el proceso de descarga eléctrica, la expansión del plasma en el medio fluido genera intensas ondas de choque, que pueden inducir reacciones químicas y pirolíticas en el seno del líquido mediante cavitación electrohidráulica. Así, por ejemplo, se puede producir más $HO\bullet$ y H_2O_2 por la disociación del agua producida por dichas ondas.

- vii. *Pirólisis:* La pirólisis es la degradación de las moléculas orgánicas por acción del calor, en ausencia de oxígeno. En la generación del plasma no térmico, elevadas descargas eléctricas provocan la aparición de regiones localizadas con alta temperatura. Esta temperatura es capaz de disociar las moléculas de agua en radicales y posibilita la pirólisis de los contaminantes.

A la vista de lo anterior, se extrae que el plasma constituye una combinación de diferentes TAOs. Según Malik y su equipo [237], el tratamiento de aguas contaminadas por descarga eléctrica, es decir, por generación de plasma, es más efectivo, económico y amigable con el medio ambiente en comparación con las técnicas convencionales.

- d) *Microondas:* El *tratamiento con microondas* (MW, 300 MHz – 300 GHz) constituye una técnica muy útil para el tratamiento de aguas contaminadas

[208, 238]. De acuerdo con Zhang y colaboradores [239], la irradiación MW induce cambios en la molécula del contaminante, provocando su migración o rotación, lo cual resulta en su polarización. El retraso entre la polarización y las rápidas inversiones del campo electromagnético genera fricción en las moléculas, produciendo calor, que puede provocar la rotura de sus enlaces químicos [239].

Puede aplicarse como tecnología única, pero no tiene la energía suficiente como para romper los enlaces químicos de muchos contaminantes orgánicos [238]. Por ello, se aplica junto con oxidantes (p.ej., H_2O_2 y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) o con catalizadores (p.ej., CoFe_2O_4), o se combina con diferentes TAOs (p.ej., UV/ TiO_2 /MW) [238]. Cuando se aplica junto con oxidantes, la radiación MW estimula la producción de las especies radicalarias y permite la rápida polarización del contaminante, lo que conduce a una degradación más rápida del mismo [238]. Cuando se utiliza con catalizadores capaces de absorber dicha radiación, se forman, sobre la superficie de estos, puntos calientes que promueven la degradación del contaminante debido a su elevada temperatura [240]. Asimismo, al combinar la radiación MW con otras TAOs, se producen efectos sinérgicos. Por ejemplo, la combinación UV/ TiO_2 /MW permite mejorar la capacidad catalítica del TiO_2 debido al efecto de polarización [240]; y en la oxidación anódica, dicha radiación permite la activación de los electrodos de BDD y Pt, así como la generación de un efecto de sobrecalentamiento localizado, que puede contribuir a la destrucción del contaminante [240].

El tratamiento de agua contaminada por acción MW presenta las siguientes ventajas [238]: disminuye el tiempo de reacción, desciende la energía de activación, eleva la velocidad de reacción, reduce el tamaño del equipo y la generación de desechos, entre otras. Entre sus inconvenientes cabe mencionar [208]: su baja eficiencia eléctrica y la necesidad de instalar dispositivos de enfriamiento para evitar el sobrecalentamiento de la corriente tratada.

- e) *Radiación γ* : De forma análoga a la TAO EBI, la *irradiación con rayos γ* provoca la radiólisis del agua. Dada las analogías con dicha técnica en cuanto a fundamentos se refiere, solo cabe añadir, que los rayos γ son ondas electromagnéticas ionizantes de corta longitud de onda y elevada penetración, las cuales son generadas a partir de isótopos radioactivos tales como el Co-60 y el Cs-137 [241].

De acuerdo con Ray *et al.* [241] y Getoff [242], la EBI presenta importantes ventajas frente a la radiación y en el tratamiento de aguas contaminadas: no implica la manipulación de isótopos radiactivos, no genera desechos de dicha naturaleza, y la regulación de la potencia de salida es más simple, entre otras.

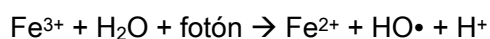
- 5) *Catalíticas*: Dentro de esta familia de TAOs, se distinguen 2 grupos de técnicas: las basadas en el proceso Fenton y UV/catalizador.

- a) *Procesos Fenton y Foto-Fenton*: El *proceso Fenton* está basado en la utilización, en condiciones ácidas suaves, del reactivo que lleva su nombre, constituido por una mezcla de sales de hierro (Fe^{2+}) y H_2O_2 [204]. El Fe^{2+}

actúa como catalizador en la descomposición del H_2O_2 , dando lugar a la generación de radicales $\text{HO}\cdot$, de acuerdo con la siguiente reacción [204]:



La producción de dicha especie radicalaria se ve favorecida en presencia de radiación UV, combinación conocida como *proceso Foto-Fenton*, lo que permite que tengan lugar las reacciones adicionales que se muestran a continuación [232]:



La última reacción posibilita la regeneración del Fe^{2+} , que puede ser reestablecido también de la siguiente manera, tanto en ausencia como en presencia de radiación UV [204]:



Para que la efectividad de los procesos Fenton y Foto-Fenton sea máxima, se requiere un valor de pH en el rango entre 2 y 4 [243]. A valor de pH inferior a 2, la descomposición catalítica del H_2O_2 se ve ralentizada debido a la formación de complejos de hierro y a la generación del ion H_3O_2^+ [243]. A valor de pH superior a 4, la generación de $\text{HO}\cdot$ se ve mermada debido a la formación y precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y a la generación de complejos de $\text{Fe}(\text{II})$, que provocan un descenso en la concentración de Fe^{2+} disponible [204, 243].

De acuerdo con Miklos *et al.* [208], las ventajas destacables de las TAOs basadas en Fenton son: la posibilidad de separar magnéticamente el hierro residual del efluente tratado, y su inferior coste en comparación con otros procesos avanzados de oxidación. Los principales inconvenientes son: la producción de desechos (lodos), y la necesidad de regular el pH a fin de evitar la formación de especies no deseadas que repercutan en el correcto desarrollo de estos procesos [232].

La regulación del pH supone un desembolso económico que no puede ser obviado y repercute negativamente en la huella medioambiental de estas técnicas [244]. Por este motivo, los investigadores se han enfrascado en la búsqueda de diferentes estrategias que permitan desarrollar estos procesos en condiciones de pH cercanas a la neutralidad. Una alternativa consiste en la adición de quelantes, los cuales deben cumplir con los siguientes requisitos [244]: complejar los iones Fe^{3+} para formar especies estables que impidan la precipitación del Fe^{3+} como hidróxido, absorber significativamente radiación UV-Vis y fotolizarse bajo dicha radiación para generar Fe^{2+} . Algunos de los quelantes que han dado buenos resultados son [244]: oxalatos, tartratos, citratos, ... La siguiente reacción muestra el *modus operandi* de estos quelantes (L) [244]:



b) *UV/catalizador sólido*: Puesto que la fotocatalisis heterogénea es la TAO aplicada en 1 de los 2 capítulos experimentales de esta Tesis, se profundizará en ella en el siguiente epígrafe.

Tras describir gran parte de las TAOs existentes, conviene proceder a su comparación; sin embargo, no se trata de una tarea sencilla. Miklos y su equipo [208] comparan estas tecnologías mediante la *Energía Eléctrica por Orden de magnitud (Electrical Energy per Order, E_{EO})*. Este *factor de mérito*⁴⁶ se define como la energía requerida, en KWh, para degradar, en un orden de magnitud, una sustancia en 1 m³ de agua contaminada. Estos autores recogen una discusión exhaustiva sobre este factor en su *review*, en el cual incluyen la *figura 1.31*, que muestra, mediante un diagrama de cajas, los valores de dicho factor para las TAOs revisadas en su trabajo.

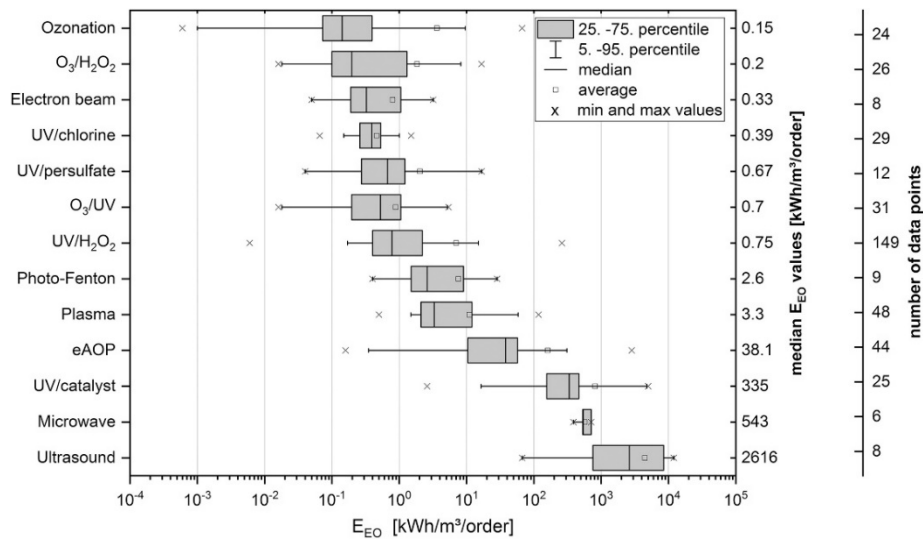


Fig. 1.31- Compendio de valores de E_{EO} publicados, ordenados de acuerdo con el valor de la mediana.

Fuente: [208].^{47, 48}

A pesar de la variabilidad detectada por estos investigadores para algunas tecnologías, determinaron que pueden ser agrupadas en 3 bloques, en función de su eficiencia energética, los cuales se enumeran a continuación [208]:

⁴⁶ Cantidad empleada para caracterizar el rendimiento de un equipo, sistema o método, en relación con sus alternativas.

⁴⁷ Para las TAOs que involucran O₃ y UV, estos autores solo incluyen los datos relativos a contaminantes resistentes a la ozonización y a la fotólisis directa.

⁴⁸ eAOP: TAOs electroquímicas.

- 1) Grupo 1: TAOs con valores de $E_{E0} < 1 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$: O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, EBI, UV/ Cl_2 , UV/persulfato, O_3/UV y UV/ H_2O_2 ,
- 2) grupo 2: TAOs con valores de E_{E0} entre 1 y 100 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$: Foto-Fenton, plasma y técnicas electroquímicas,
- 3) y grupo 3: TAOs con valores de $E_{E0} > 100 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$: fotocatalisis heterogénea, microondas y ultrasonidos.

De acuerdo con estos autores [208], las técnicas del grupo 1 presentan valores de E_{E0} realistas para aplicaciones a gran escala; las del grupo 2 es probable que consuman demasiada energía para la mayor parte de las aplicaciones prácticas, si bien es cierto que podrían suponer soluciones atractivas para aplicaciones específicas; y las del grupo 3 no son, a día de hoy, eficientes energéticamente, por lo que es necesario intensificar su investigación. No obstante, si bien es cierto que el consumo energético afecta directamente a la economía del proceso, existen otros aspectos, como los técnicos, que también deben tomarse en consideración a la hora de confrontar dichas tecnologías.

1.1.3.2 Fotocatálisis heterogénea

1.1.3.2.1 Conceptos básicos y mecanismo general

Desde una perspectiva general y de acuerdo con Hermann [245], la *fotocatálisis heterogénea* es una disciplina que abarca una gran variedad de reacciones: oxidaciones parciales o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambios isotópicos⁴⁹, deposición metálica, detoxificación de aguas, eliminación de contaminantes en fase gas, etc.

⁴⁹ Fenómeno que consiste en la sustitución de un isótopo de un elemento presente en una sustancia por otro isótopo, del mismo elemento, existente en otra.

Es en relación con estos 2 últimos procesos que, la fotocatalisis heterogénea es considerada una TAO [245].

Profundizando en este concepto, la *fotocatálisis* puede definirse como la modificación de la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja, en presencia de una sustancia denominada fotocatalizador [246]. Por su parte, el *fotocatalizador* es una sustancia capaz de producir, por absorción de radiación, transformaciones químicas en las especies de reacción participantes, mediante interacción de su estado excitado con estas, regenerándose tras cada ciclo de interacción [246]. Concretamente, en la fotocatalisis *heterogénea*, el fotocatalizador es un *sólido* y las reacciones tienen lugar en la *interfase*, ya sea sólido-gas o sólido-líquido [246].

En la fotocatalisis heterogénea como TAO, los fotocatalizadores suelen ser *semiconductores*, materiales cuya conductividad eléctrica puede considerarse intermedia entre la de un aislante y un conductor [247]. La estructura electrónica de un semiconductor comprende una banda con alta ocupación de electrones, conocida como *banda de valencia* (*valence band*, VB), y una banda de inferior ocupación, denominada *banda de conducción* (*conductance band*, CB) [248]. Ambas bandas están separadas por una región en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, zona que recibe el nombre de *banda prohibida* (*band-gap*) [249]. El salto energético entre la VB y la CB constituye la *energía de band-gap* (E_{gap}) [248].

La iluminación del semiconductor con radiación de energía igual o superior a su valor de E_{gap} provoca la excitación de los electrones presentes en su VB, los cuales pueden migrar a la CB, dejando en la banda de valencia huecos positivos [250]. De este modo, se generan los denominados *pares electrón-hueco* (e^-/h^+) [248]. Dichos pares tienen 2 posibilidades: recombinarse o hacer su camino independiente hacia la superficie del semiconductor, donde

pueden reaccionar con las especies adsorbidas (ads) [248]. La *recombinación* provoca el descenso de la fotoeficiencia del proceso [248], puesto que los electrones y huecos fotogenerados se unen, ya sea en la superficie del semiconductor o en su interior, liberando calor o radiación, y dejan de estar disponibles para reaccionar [245]. Los e^- y h^+ que logran migrar a la superficie del semiconductor interactúan con las especies *aceptoras* (A) o *donadoras* (D) de electrones adsorbidas [245]. Las especies aceptoras reciben dichos electrones (A^-), mientras que las especies donadoras transfieren electrones al semiconductor (D^+) [245]. Las especies formadas tras la interacción con estos portadores de carga reaccionan, posteriormente, para formar los intermedios de reacción y, en última instancia, dar lugar a los productos finales [245]. Los procesos anteriores quedan reflejados en las siguientes reacciones [245] y en la *figura 1.32*.

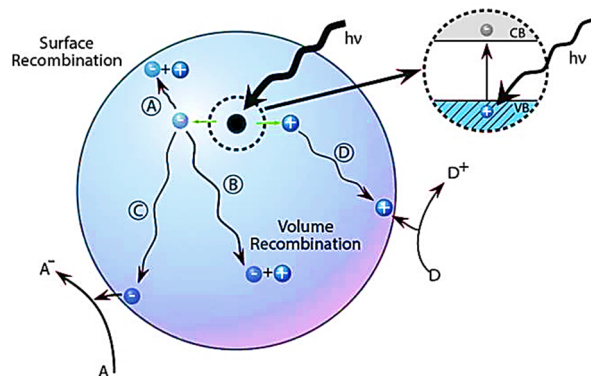
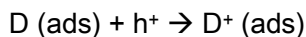
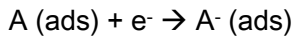
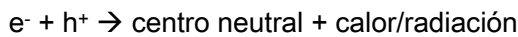


Fig. 1. 32- Procesos que tienen lugar al iluminar una partícula de semiconductor con radiación de energía igual o mayor que su E_{gap} : a. recombinación superficial, b. recombinación en volumen, c. migración del e^- a la superficie + interacción con la especie aceptora, y d. migración del h^+ a la superficie + interacción con la especie donadora. Fuente: [251].

En el tratamiento fotocatalítico de agua contaminada con un semiconductor, los huecos fotogenerados pueden oxidar directamente los contaminantes y, también hacerlo de manera indirecta, al provocar la oxidación de las moléculas de agua, generando radicales HO• [250]. Por su parte, los electrones fotogenerados reducen el O₂ atmosférico, produciendo radicales O₂•⁻ y HO₂• [252]. Estas especies oxigenadas reactivas (*Reactive Oxygen Species*, ROS) se encargan de degradar/mineralizar la sustancia objetivo [252].

1.1.3.2.2 Tipos de fotocatalizadores y requisitos de un buen fotocatalizador

La principal propiedad de un fotocatalizador es su fotoactividad, la cual viene determinada por una combinación de factores, entre los que se encuentran: tipo de material que constituye el fotocatalizador, estructura cristalina, forma de la partícula, porosidad, ... [253]. Los fotocatalizadores pueden clasificarse de acuerdo con las características anteriores. Según Ivanenko *et al.* [253], la clasificación más apropiada, desde el punto de vista tecnológico, es la basada en el tipo de material. De este modo, la clasificación propuesta por estos autores se presenta en la *tabla 1.7*.

Por su parte, Hernández-Ramírez y Medina-Ramírez [254] proponen la siguiente clasificación, basada en el mismo criterio, y constituida por 4 grupos:

- 1) Ternarios,
- 2) cuaternarios,
- 3) calcogenuros,
- 4) y óxidos metálicos.

Esta clasificación se desarrollará, brevemente, en lo sucesivo.

Tabla 1. 7- Clasificación de los fotocatalizadores en función del tipo de material que los constituye, propuesta por Ivanenko y su equipo. Fuente: [253].

Tipo de material	Subtipo	Ejemplos
Calcogenuros de metales	Simples	CdS, ZnS, ZnSe, Sb ₂ S ₃
	Simples	TiO ₂ , ZnO, CuO
Óxidos metálicos	Complejos	
	Óxidos binarios	TiO ₂ /ZnO, TiO ₂ /SnO ₂ , TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ , CeO ₂ /TiO ₂ , TiO ₂ /Cu(OH) ₂ , SnO ₂ /ZnO, TiO ₂ /ZrO ₂
	Calcogenuro – óxido	CdS/TiO ₂ , CdS/ZrO ₂ , PbS/TiO ₂ , CdSe/TiO ₂ , Bi ₂ S ₃ /TiO ₂ , WS ₂ /TiO ₂
	Metal – óxido	Pt/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Au/ZnO
	Dopados	
	Con cationes metálicos	TiO ₂ -Fe, -Co, -V, -Nb, -Zr, -Sm, -W, -Cr, -Cu, -Sn, -Ag, -Ta, -Ce
	Con átomos no metálicos	TiO ₂ -N, -S, -C, -Cl
Semiconductores metálicos	Simples	SrTiO ₃ , ZrTiO ₄ , K ₄ Nb ₆ O ₁₇ , Bi ₃ WO ₆ , NiTiO ₃

- 1) Ternarios: Según Hernández-Ramírez y Medina-Ramírez [254], varios metalatos, oxisulfuros, oxihaluros y oxinitruros son *semiconductores fotocatalíticos ternarios*, que pueden ser activados por luz visible. Si bien es cierto que han sido principalmente investigados para la obtención de H₂ y O₂ a partir de la descomposición fotocatalítica del agua, la degradación de contaminantes orgánicos con estos materiales bajo luz visible o solar también ha sido estudiada [254].

Aluminatos, ferritas, niobatos, tantalatos, titanatos, tungstos y vanadatos son algunos ejemplos de metalatos que han sido probados como semiconductores fotocatalíticos en la degradación de diversos contaminantes orgánicos [254]. En cuanto a los aluminatos, el ZnAl_2O_4 , con E_{gap} de 4.11 eV, presenta baja fotoactividad en la región visible como consecuencia de su ancho *band-gap*, pero ha demostrado excelentes resultados en la degradación de tolueno en fase gas bajo radiación UV artificial [254]. Respecto a las ferritas, la ZnFe_2O_4 , con E_{gap} de 1.9 eV, ha sido empleada en la degradación de fenol bajo luz solar y radiación UV artificial, mostrando actividad fotocatalítica eficiente, únicamente, bajo acción de esta última [254]. Muchos niobatos (p.ej., $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$), tantalatos (p.ej., NaTaO_3 y AgTaO_3) y titanatos (p.ej., CaTiO_3 y SrTiO_3) pueden ser activados bajo luz visible, especialmente, para la descomposición fotocatalítica del agua [254].

Por su parte, oxisulfuros, oxihaluros y oxinitruros pueden inducir un aumento significativo en la absorción de luz visible, como es el caso del TaON [254].

- 2) Cuaternarios: Óxidos cuaternarios del tipo $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (siendo A: Ca, Sr o Ba) han sido sintetizados para la obtención de H_2 y O_2 a partir de soluciones acuosas con agentes de sacrificio [254]. Oxinitruros como el LaTiON y oxisulfuros como el $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ pueden absorber luz visible y exhiben mayor actividad fotocatalítica para la descomposición del agua y la degradación de contaminantes orgánicos en comparación con sus óxidos precursores [254]. Oxihaluros cuaternarios han sido empleados en la degradación de Naranja de Metilo bajo radiación UV y visible; así, por ejemplo, el $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ ($E_{\text{gap}} = 2.38$ eV) ha mostrado una eficiencia excelente bajo luz visible, siendo más activo que el oxiclورو ternario $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ ($E_{\text{gap}} = 2.80$ eV).

3) Calcogenuros: Diversos calcogenuros han sido investigados como fotocatalizadores.

Entre ellos, los sulfuros metálicos son los más estudiados, debido a sus bajos valores de E_{gap} (1.3 – 2.40 eV), que resultan beneficiosos en el aprovechamiento de la energía solar [254]. Existen varios sulfuros semiconductores que presentan E_{gap} estrechos (p.ej., CdS, ZnS, Sb_2S_3 , Bi_2S_3 y MoS), con características favorables para los procesos fotocatalíticos, si bien es cierto que son susceptibles de experimentar fotocorrosión⁵⁰ [254]. El más representativo es el CdS, activo para la obtención de H_2 bajo radiación visible, si bien es cierto que resulta tóxico en medio acuoso debido a que experimenta corrosión fotoanódica, desprendiendo iones metálicos peligrosos (Cd^{2+}), lo que dificulta su utilización para degradar contaminantes inmersos en medio acuoso [254]. Por su parte, el ZnS ($E_{\text{gap}} = 3.5$ eV) exhibe una buena actividad fotocatalítica para eliminar compuestos peligrosos, y no es tóxico [254]. En cuanto al CdSe y al CdTe presentan una pobre fotoactividad para oxidar contaminantes orgánicos [254].

4) Y óxidos metálicos: Óxidos binarios simples como TiO_2 , ZnO, WO_3 y Fe_2O_3 constituyen los óxidos metálicos más estudiados con propósitos fotocatalíticos [254]. El TiO_2 será analizado en lo sucesivo con mayor detenimiento, por ser el de aplicación en esta Tesis.

Antes de continuar con este grupo de materiales, es preciso realizar algunas aclaraciones relativas a los semiconductores. En este sentido, se diferencian 2 tipos de semiconductores: intrínseco y extrínseco [254]. El *intrínseco* está formado por un elemento o un compuesto puros, presenta mismo número de electrones y huecos, y

⁵⁰ Deterioro de un material debido a reacciones químicas/interacciones del mismo con sus alrededores (luz, agua, gases), que resultan en su oxidación.

el nivel de Fermi⁵¹ está localizado en medio de las VB y CB [254]. El *extrínseco* es una sustancia que resulta semiconductor por la adición de impurezas, las cuales producen modificaciones en su estructura de bandas [254]. En este segundo caso, cuando un semiconductor es dopado con átomos aceptores es conocido como *semiconductor tipo p*, porque estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la VB y aumentando la densidad de huecos, por lo que la mayor parte de portadores de carga en el semiconductor son huecos positivos [254]. Cuando es dopado con átomos donadores, que proporcionan electrones a la CB, se denomina *semiconductor tipo n*, y la mayor parte de portadores de carga son electrones [254]. La presencia de impurezasceptoras produce un desplazamiento del nivel de Fermi cerca de la VB, mientras que las impurezas donadoras ocasionan un desplazamiento de dicho nivel cerca de la CB [254]. En los semiconductores, una desviación en su estequiometría genera estos donadores o aceptores, en función de si es el catión o el anión el que se encuentra en exceso [254].

Tomando en cuenta lo anterior, el ZnO es un semiconductor tipo n y es el segundo más utilizado tras el TiO₂, debido a sus adecuadas propiedades optoelectrónicas, catalíticas y fotoquímicas, además de su bajo precio y su naturaleza no tóxica [254]. Su valor de E_{gap} es función del método de preparación, encontrándose en la literatura valores que oscilan entre 2.8 y 3.37 eV [254]. La eficiencia cuántica del ZnO es significativamente mayor que la del TiO₂, pero la posibilidad de fotocorrosión de este catalizador y su susceptibilidad de disolverse a pH ácido limita su aplicación en fotocatalisis heterogénea, problema que puede solventarse mediante control y ajuste del pH del medio en condiciones neutras [254].

⁵¹ Mayor nivel de energía ocupado en un sólido a 0 K.

El WO_3 es otro semiconductor tipo n, siendo su fase más estable a temperatura ambiente la $\gamma\text{-WO}_3$ [254]. Presenta una alta estabilidad en agua bajo condiciones ácidas, no es susceptible de fotocorrosión y presenta un valor de E_{gap} adecuado para la absorción de luz visible (2.4 – 2.8 eV), que lo hace apropiado para la degradación de contaminantes orgánicos bajo luz solar [254]. Sin embargo, aunque absorbe radiación en la región visible, su actividad fotocatalítica es muy baja [254]. La inhabilidad del O_2 para atrapar los electrones de la CB hace de este semiconductor una opción menos favorable para separar los electrones fotogenerados de los huecos, por lo que no constituye un fotocatalizador eficiente [254].

La hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, es un semiconductor tipo n, con un estrecho E_{gap} , de 2.1 eV, que corresponde con la región de energía visible del espectro solar [254]. Es estable en la mayor parte de las soluciones acuosas a pH mayor que 3 [254]. Alta recombinación de los portadores de carga y corta longitud de difusión de los huecos son los mayores retos para su aplicación práctica [254]. Aunque es un buen candidato para absorber radiación visible, su inconveniente es su bajo rendimiento cuántico [254].

Además de los óxidos anteriores, otros óxidos binarios como Nb_2O_5 , V_2O_5 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , NiO , Ta_2O_5 , ZrO_2 , CeO_2 , Ga_2O_3 , CuO y Cu_2O también han sido investigados como fotocatalizadores; algunos de ellos presentan anchos valores de E_{gap} , por lo que son fotoactivados, únicamente, con radiación de la región UV [254].

Por otro lado, Byrne y su equipo [202] clasifican los fotocatalizadores en 2 categorías: *óxidos* y *no óxidos*. De acuerdo con estos autores [202], en los óxidos, las VB y CB se ven afectadas por modificaciones del pH del medio, mientras que variaciones del pH parecen no influir, o lo hacen de manera poco significativa, en las bandas de los no óxidos.

La *tabla 1.8* recoge los valores de E_{gap} de algunos semiconductores fotocatalíticos y la longitud de onda necesaria para su activación.

Tabla 1. 8- Valores de E_{gap} y longitud de onda (λ) necesaria para la activación de diversos semiconductores con propiedades fotocatalíticas. Adaptación de la tabla contenida en: [253].

Fotocatalizador	E_{gap} (eV)	λ (nm)	Región del espectro solar
GaAs	1.4	887	Visible
CdSe	1.7	730	
CdO	2.1	590	
Fe ₂ O ₃	2.2	565	
GaP	2.3	540	
CdS	2.5	497	
WO ₃	2.8	443	
ZnO	3.2	390	Ultravioleta
TiO ₂	3.2	387	
BaTiO ₃	3.3	375	
SrTiO ₃	3.4	365	
ZnS	3.7	336	
SnO ₂	3.9	318	

Tras este breve recorrido por las categorías de semiconductores con propiedades fotocatalíticas, se recogen, a continuación, los requisitos con los que deben contar estos materiales para ser considerados buenos fotocatalizadores [248, 249, 254, 255]:

- 1) Presentar un E_{gap} adecuado, en el rango de 1.7 a 3.2 eV,
- 2) absorber radiación de manera eficiente,
- 3) presentar una alta movilidad de los portadores de carga,
- 4) exhibir una elevada área activa,

- 5) presentar un adecuado potencial redox de la VB, de manera que sea lo suficientemente positivo como para mineralizar los contaminantes orgánicos,
- 6) las velocidades de oxidación y reducción deben ser similares (la oxidación de los contaminantes orgánicos por los h^+ de la VB ocurre más rápido que la reducción del O_2 molecular por los e^- de la CB),
- 7) ser de naturaleza no tóxica,
- 8) ser químicamente estable,
- 9) ser biológicamente inerte,
- 10) ser resistente a la fotocorrosión,
- 11) ser estable bajo un amplio rango de condiciones,
- 12) y de fácil producción y uso.

Evidentemente, es complicado contar con un fotocatalizador que reúna todos los requerimientos anteriores. Afortunadamente, el TiO_2 cumple con gran parte de los mismos, motivo por el cual es considerado el fotocatalizador por excelencia, tanto en el ámbito de la investigación como en aplicaciones reales para la descontaminación de aguas [248].

1.1.3.2.2.1 TiO_2

1.1.3.2.2.1.1 Historia

El dióxido de titanio (TiO_2) fue descubierto en 1791 a partir de la ilmenita [256], mineral más relevante del titanio con fórmula $FeTiO_3$ [257]. El TiO_2 es conocido con diferentes nombres

en función de su campo de aplicación, por ejemplo, como Pigmento Blanco 6 en pinturas para edificación, y como E171 en la industria alimentaria [256]. Empezó a comercializarse en 1916 como pigmento para el sector de la construcción [256].

Su actividad fotocatalítica fue observada por primera vez en 1929, cuando fue utilizado como pigmento para edificaciones y se pudo comprobar su blanqueamiento tras exposición solar prolongada [256].

El primer artículo científico relacionado fue publicado en torno a 1932 – 1934, y se hacía eco de la foto-oxidación del NH_3 y de sales de amonio a nitritos al ser expuestas estas sustancias a la luz solar, en presencia de TiO_2 ; no obstante, los resultados de este trabajo fueron cuestionados [256]. La primera publicación fidedigna se remonta a 1938 y recogía el fotoblanqueo de colorantes debido a la producción de especies oxigenadas activas sobre la superficie del TiO_2 al absorber este semiconductor radiación UV [256].

En 1956, comienza a utilizarse el término *fotocatalizador de TiO_2* , cuando se observa la oxidación de disolventes orgánicos, con formación de H_2O_2 , al ser irradiado este material con luz UV, mediante una lámpara de Hg, en condiciones ambientales [256].

La fotólisis del agua empleando TiO_2 como semiconductor se demostró por primera vez en 1969, y es a partir de este momento, que la investigación en fotocatalisis heterogénea con este material se intensifica, elevándose exponencialmente el número de publicaciones con el transcurso de los años [256]. Tal es así que, de acuerdo con Lan y colaboradores [256], alrededor de 10000 artículos relacionados con esta temática son publicados anualmente desde el año 2000.

Estos autores identifican 4 décadas claves en la progresión de esta área de investigación, las cuales han hecho posible llegar al escenario actual [256]:

- 1) 1970s: Descubrimiento de la fotólisis del H₂O con TiO₂/UV: *efecto Honda-Fujishima*.
- 2) 1980s: Generación de H₂.
- 3) 1990s: Fotocatálisis e hidrofiliidad de las películas de TiO₂.
- 4) 2000s: Nanoingeniería y nanotecnología.

Una revisión más profunda del devenir histórico de la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ puede encontrarse en el trabajo de Hashimoto *et al.* [258]⁵².

1.1.3.2.2.1.2 Formas cristalinas

El TiO₂ tiene diversos polimorfos, siendo los más conocidos la *anatasa*, el *rutilo* y la *brookita*, los cuales pueden encontrarse en la naturaleza [256]. Fueron descubiertos en 1801, 1803 y 1825, respectivamente [256]. Según Lan *et al.* [256], este óxido dispone de otras 8 formas cristalinas, de las cuales 3 son metaestables⁵³ y 5 son formas de alta presión⁵⁴, si bien es cierto que solo la anatasa y el rutilo han mostrado propiedades fotocatalíticas satisfactorias. Las fases metaestables anatasa y brookita pueden convertirse irreversiblemente en rutilo estable mediante calor [256]. No obstante, la anatasa y la brookita son más estables a nivel de nanoescala debido a su menor energía superficial [259].

La estructura cristalina de los polimorfos fundamentales de este óxido puede describirse como cadenas de octaedros de TiO₆ distorsionados, con diferente simetría y arreglo, en los que cada ion Ti⁴⁺ está rodeado por un octaedro de 6 átomos de O²⁻ [259, 260]. Las

⁵² Entre los autores de este trabajo se encuentra Akira Fujishima, uno de los descubridores de la fotólisis del H₂O mediante TiO₂/UV.

⁵³ Se entiende por *fase metaestable* cuando un sistema permanece, por un tiempo prolongado, en un estado de equilibrio débilmente estable, pudiendo evolucionar hacia un estado de equilibrio de mayor estabilidad bajo la acción de perturbaciones externas.

⁵⁴ Los *polimorfos de alta presión*, como su nombre indica, requieren una elevada presión para su formación.

estructuras de la anatasa y el rutilo difieren en la distorsión de cada octaedro y en el patrón de ensamblaje de las cadenas [259]. El octaedro exhibe una distorsión ligeramente ortorrómbica en el rutilo, mientras que en la anatasa está distorsionado de manera que su simetría es inferior a la correspondiente a la disposición ortorrómbica [259]. Las distancias Ti-Ti resultan superiores en la anatasa, si bien es cierto que esta forma cristalina muestra distancias Ti-O inferiores a las del rutilo [259]. Cada octaedro TiO_6 interactúa con 10 adyacentes en el rutilo, mientras que en la anatasa se reducen a 8 [259]. En el rutilo, 2 aristas opuestas de cada octaedro son compartidas para formar una cadena lineal, y las cadenas de TiO_6 están conectadas entre sí mediante conexiones de vértices [259]. En la anatasa, no se comparten aristas entre los octaedros, estos disponen de 4 vértices compartidos, conectándose las cadenas de TiO_6 entre ellas mediante uniones de vértices [259]. En la brookita, los octaedros comparten tanto aristas como vértices, formando una estructura ortorrómbica [259]. La *figura 1.33* permite observar estas estructuras.

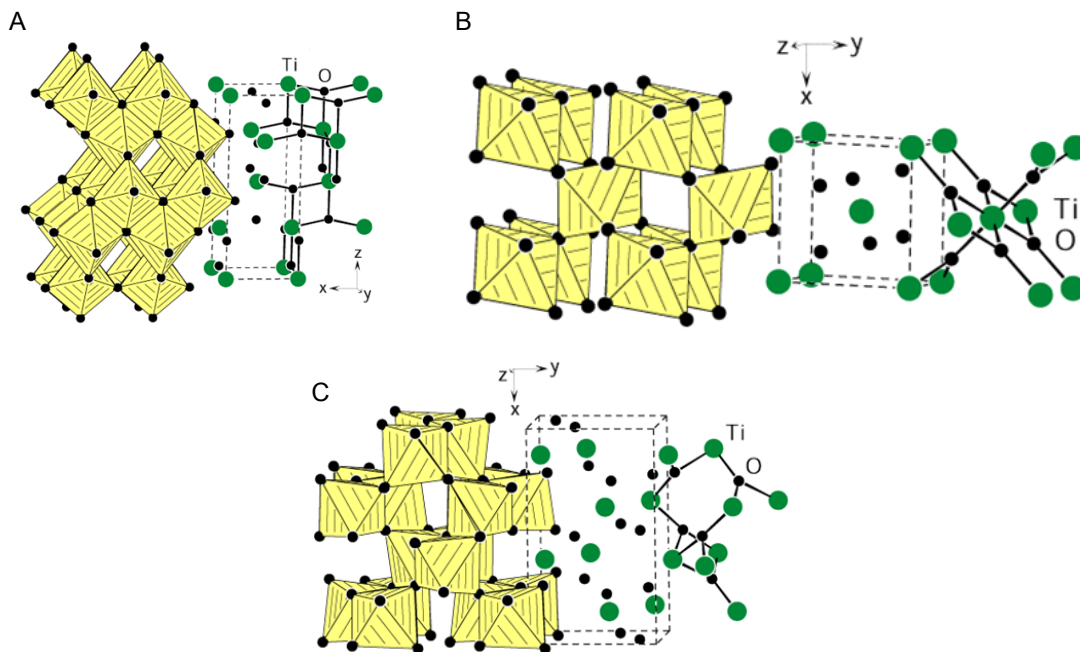


Fig. 1. 33- Estructuras cristalinas de los polimorfos más conocidos del TiO_2 : A) anatasa, B) rutilo y C) brookita. Fuente: [261].

Centrando la revisión teórica en las formas anatasa y rutilo por sus propiedades fotocatalíticas, es preciso apuntar, que la geometría de equilibrio de los cristales de TiO_2 es dependiente del polimorfo. Así, para la anatasa, la geometría de equilibrio consiste en una estructura bipiramidal tetragonal truncada formada por 8 caras $\{101\}$ y 2 facetas cuadradas $\{001\}$ en los extremos [259]. Para el rutilo, consiste en un prisma tetragonal delimitado por una cara $\{110\}$ y terminado en 2 pirámides tetragonales delimitadas por facetas $\{011\}$ [259]. En lo que concierne a las caras activas, en el caso del rutilo, la actividad desciende de acuerdo con el siguiente orden: $(110) > (001) > (100)$, mientras que para la anatasa las más activas son las (001) y (100) . No obstante, en ambos casos, la más estable a nivel termodinámico es la (101) [259]. La *figura 1.34* muestra ambas geometrías.

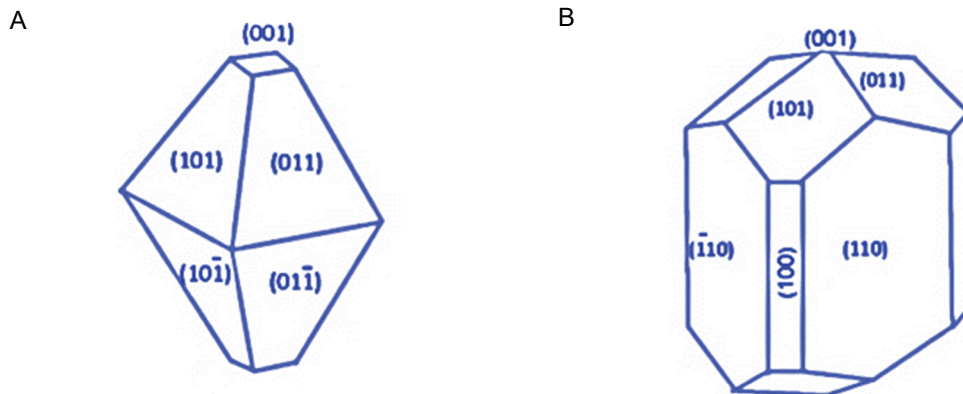


Fig. 1. 34- Geometrías de equilibrio de los polimorfos con propiedades fotocatalíticas del TiO_2 :

A) anatasa y B) rutilo. Adaptación de la imagen contenida en: [259].

Ambas formas cristalinas presentan un valor similar de E_{gap} : ~ 3.0 y ~ 3.2 eV, para el rutilo y la anatasa, respectivamente, por lo que el TiO_2 puro es principalmente activado por radiación UV [262], como ya se adelantó en la *tabla 1.8*. El fotocatalizador comercial Aeroxide® TiO_2 P25, anteriormente conocido como Degussa P25, consiste en una combinación de ambos polimorfos [262]. Se ha demostrado que la mezcla de ambas formas tiene un efecto sinérgico y permite una mayor actividad fotocatalítica en comparación con la

observada para las fases puras [262]. Sin embargo, cuando se trata de las fases puras, por lo general, la anatasa parece exhibir mayor fotoactividad que el rutilo [262]. No obstante, no solo los 2 polimorfos muestran diferente fotoactividad entre sí, distintas orientaciones cristalográficas de la misma fase cristalina exhiben también diferentes actividades [262], como ya se apuntó anteriormente. Algunas de las posibles explicaciones para estos comportamientos se recogen a continuación:

- 1) La anatasa tiene un E_{gap} ligeramente mayor que el rutilo. Esto reduce la radiación que puede absorber, pero eleva el máximo de su VB hacia mayores niveles de energía en relación con los potenciales redox de las moléculas adsorbidas [262]. Lo anterior aumenta el poder de oxidación de los e^- y facilita la transferencia de carga desde el TiO_2 hacia dichas moléculas en el caso de la anatasa [262].
- 2) Si bien es cierto que el E_{gap} de la anatasa es superior, este es indirecto, lo cual ralentiza la recombinación de los pares e^-/h^+ , siendo la velocidad de recombinación para el rutilo, con E_{gap} directo, de 1 a 3 órdenes de magnitud superior a la de la anatasa [263]. En consecuencia, el tiempo de vida de los portadores de carga es mayor en el caso de la anatasa, por lo que su grado de participación en las reacciones superficiales es superior [263], lo que se traduce en una mayor fotoactividad. En un semiconductor con E_{gap} directo, el máximo de la VB (VBM) y el mínimo de la CB (CBM) tienen lugar al mismo valor de momento⁵⁵, mientras que en uno con E_{gap} indirecto ambos puntos no están alineados [264]. En los semiconductores con *band-gap* directo, los pares e^-/h^+ se generan con cierta facilidad, ya que los e^- no necesitan mucho momento; por el contrario, el e^- debe

⁵⁵ Cada fotón de energía E tiene momento $p=E/c$, donde c es la velocidad de la luz. Un fotón típico tiene una pequeña cantidad de momento.

experimentar un cambio significativo en su momento en semiconductores con *band-gap* indirecto [264]. En este segundo caso, el e^- debe interactuar con el fotón para ganar energía, pero también ha de hacerlo con la vibración de red llamada fonón⁵⁶ para ganar o perder momento [264]. Por consiguiente, en los semiconductores con E_{gap} indirecto, la generación del par e^-/h^+ ocurre a menor velocidad, puesto que requiere la interacción de 3 entidades (electrón, fotón y fonón) para tener lugar pero, una vez formado, por el mismo principio, su recombinación es más complicada [264], tal y como ilustra la *figura 1.35*.

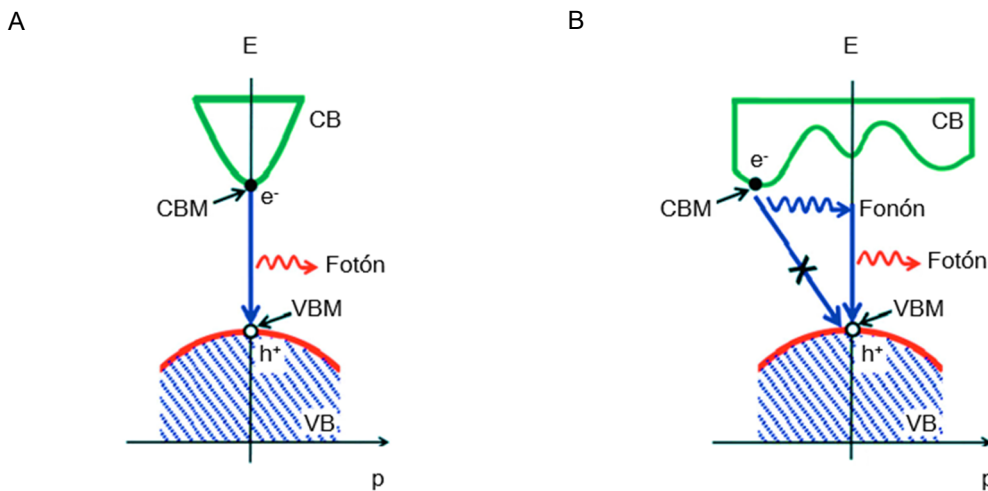


Fig. 1. 35- Proceso de recombinación del par e^-/h^+ para semiconductores con diferente tipo de *band-gap*. A) directo (rutilo) y B) indirecto (anatasa). Adaptación de la imagen contenida en: [265].

- 3) La masa efectiva⁵⁷ de los portadores de carga también influye en la fotoactividad. En este sentido, de acuerdo con Zhang y su equipo [265], las masas efectivas de h^+ y e^- en la anatasa son menores a las correspondientes al rutilo. Además, en

⁵⁶ El *fonón* es una unidad discreta de energía vibracional que corresponde con oscilaciones colectivas de átomos en una red cristalina.

⁵⁷ En una red cristalina, los e^- y h^+ no se comportan como partículas libres. Existe un potencial periódico generado por los iones que componen la red, el cual afecta a la movilidad de los portadores de carga. La *masa efectiva* contempla dicho efecto.

comparación con el rutilo, la anatasa cuenta con menor tamaño de partícula. Ambos hechos facilitan la migración de dichos portadores hacia la superficie, mejorando la fotoactividad [265]. Lo anterior queda reflejado en la *figura 1.36*.

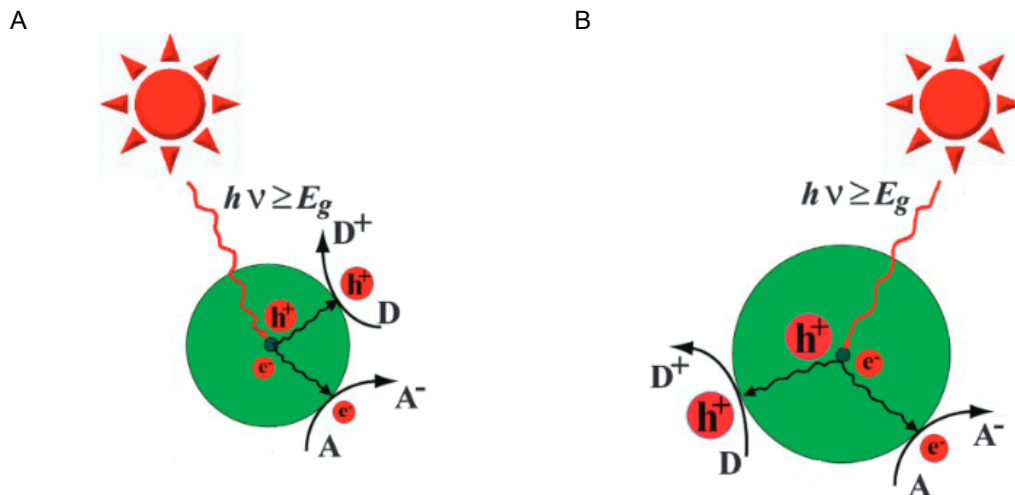


Fig. 1. 36- Migración de los portadores de carga hacia la superficie para la anatasa (A) y el rutilo (B).

Adaptación de la imagen contenida en: [265].

- 4) Otras posibles explicaciones para la mayor actividad fotocatalítica de la anatasa frente al rutilo son [265]: la mayor capacidad de adsorción de grupos hidroxilo por parte de la anatasa, el mayor tamaño de grano del rutilo, así como su inferior área superficial específica y su peor capacidad de adsorción.

Además de las formas cristalinas descritas, existe el denominado *TiO₂ amorfo* (aTiO₂). Si bien es cierto que no constituye un buen material fotoactivo debido a su *band-gap* más ancho y a su desorden estructural, cuenta con importantes ventajas, entre las que cabe destacar: superior área superficial que le permite mayor capacidad de adsorción, mayor disponibilidad en la naturaleza, preparación a temperatura ambiente, y mayor capacidad de ser procesado en diferentes formas, características útiles que han logrado captar la atención de los investigadores en los últimos años, por ejemplo, para la producción de H₂ [266].

1.1.3.2.2.1.3 Cinética de los procesos primarios

Como ya se apuntó en el apartado *1.1.3.2.1 Conceptos básicos y mecanismo general*, los e^- fotogenerados al iluminar una partícula de semiconductor con radiación de energía igual o superior a su E_{gap} reducen el oxígeno molecular, mientras que los h^+ fotoinducidos se encargan de degradar el contaminante.

Particularizando para el caso del TiO_2 , la degradación de la sustancia objetivo por acción de los h^+ implica la oxidación inicial de los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la partícula del semiconductor ($>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$) para formar radicales hidroxilo ($>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{HO}\bullet$), los cuales oxidan tanto al contaminante como a los intermedios de reacción [267].

Los e^- pueden ser atrapados por sitios superficiales (*shallow traps*), como los grupos $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$, dando lugar a especies Ti^{III} , como los grupos $\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}$, capaces de reaccionar con el oxígeno disuelto generando radicales superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$, que pueden reducirse produciendo H_2O_2 , fuente de más radicales $\text{HO}\bullet$ [267]. Los sitios Ti^{IV} situados lejos de la superficie (*deep traps*) también pueden capturar los e^- [268]. Los grupos superficiales titanol los secuestran reversiblemente, mientras que los Ti^{IV} profundos los capturan de manera irreversible [268].

Los procesos primarios que forman parte del mecanismo de degradación de contaminantes mediante la TAO TiO_2/UV (generación, captura, recombinación y transferencia interfacial de los portadores de carga) se recopilan en la *tabla 1.9*, la cual recoge también los dominios de tiempo correspondientes. De acuerdo con el contenido de dicha tabla, la reducción del oxígeno disuelto por los e^- fotogenerados parece ser la etapa limitante de velocidad [267]. No obstante, la oxidación directa o indirecta del contaminante por acción de los h^+ también constituye una etapa lenta y, bajo determinadas circunstancias, puede condicionar la velocidad global del proceso [267].

Tabla 1. 9- Procesos primarios que componen el mecanismo de degradación de contaminantes mediante la TAO TiO₂/UV y sus respectivos dominios de tiempo. Fuente: [267].

Proceso primario	Tiempo
<u>a) Generación de portadores de carga</u>	
TiO ₂ + fotón → h ⁺ + e ⁻	fs (muy rápido)
<u>b) Captura de portadores de carga</u>	
<i>b.1) Huecos</i>	
h ⁺ + >Ti ^{IV} OH → {>Ti ^{IV} HO• ⁺ }	10 ns (rápido)
<i>b.2) Electrones</i>	
<i>b.2.1) Captura superficial (shallow trapping)</i>	
e ⁻ + >Ti ^{IV} OH ↔ {>Ti ^{III} OH}	100 ps (captura reversible)
<i>b.2.2) Captura profunda (deep trapping)</i>	
e ⁻ + >Ti ^{IV} → >Ti ^{III}	10 ns (captura irreversible)
<u>c) Recombinación de portadores de carga</u>	
<i>c.1) Huecos</i>	
h ⁺ + >Ti ^{III} OH → >Ti ^{IV} OH	10 ns (rápido)
<i>c.2) Electrones</i>	
e ⁻ + {>Ti ^{IV} HO• ⁺ } → Ti ^{IV} OH	100 ns (lento)
<u>d) Transferencia interfacial de portadores de carga</u>	
{>Ti ^{IV} HO• ⁺ } + contaminante orgánico → Ti ^{IV} OH + contaminante oxidado	100 ns (lento)
{>Ti ^{III} OH} + O ₂ → Ti ^{IV} OH + O ₂ • ⁻	ms (muy lento)

Si bien es cierto que no constituyen procesos primarios, los eventos de secuestro de radicales HO• y de portadores de carga tienen una influencia crucial en la eficiencia del proceso de degradación.

Especies inorgánicas tales como CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, H₂PO₄⁻, NO₃⁻, Cl⁻ y orgánicas como la NOM pueden actuar como secuestradores (*scavengers*) de radicales HO•, afectando negativamente al proceso de degradación del contaminante [269, 270, 271, 272, 273].

Además del secuestro de e^- fotogenerados por parte del O_2 existente en disoluciones aireadas, evento que sí constituye un proceso primario, contemplado en la *tabla 1.9*, otras especies también pueden secuestrar este portador de carga, como es el caso de los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} , $S_2O_8^{2-}$, IO_4^- , ClO_3^- y $C(NO_2)_4$ [274]. La presencia de estas sustancias favorece la destrucción de la sustancia objetivo al reducir la recombinación de los pares e^-/h^+ , dejando disponibles los h^+ para interactuar con el compuesto diana [274].

Por su parte, los *scavengers* de h^+ , entre los que se encuentra la NOM, también disminuyen la recombinación de los portadores de carga, pero reduce los h^+ disponibles, perjudicando la degradación de la sustancia deseada [274, 275].

Tomando en consideración lo anterior, el escenario ideal para la degradación de contaminantes orgánicos inmersos en fase acuosa es aquel exento de secuestradores de $HO\bullet$ y h^+ , y con presencia de *scavengers* de e^- , lo cual se antoja complicado si se tiene en cuenta la complejidad intrínseca de la mayor parte de los efluentes reales objeto de tratamiento.

1.1.3.2.2.1.4 Métodos de síntesis

Debido a la baja disponibilidad de TiO_2 puro natural, la ilmenita ($FeTiO_3$), con aproximadamente 52.6 % de TiO_2 y 47.4 % de FeO , es normalmente utilizada como materia prima para su obtención [276], como ya se indicó en la sección *1.1.3.2.2.1.1 Historia*. Para tal fin, los depósitos secundarios de ilmenita son preferibles frente a los primarios, puesto que, en el primer caso, son de naturaleza arenosa y pueden convertirse fácilmente en material finamente dividido, ideal para su procesamiento, mientras que, en el segundo, este mineral se encuentra en rocas, dificultando su utilización [276]. La *figura 1.37* muestra la mina de ilmenita a cielo abierto más grande del mundo, así como el aspecto de este mineral.



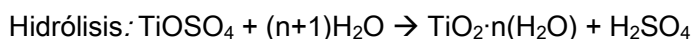
Fig. 1. 37- A) Mina de ilmenita en el municipio de Sokndal, en la provincia de Rogaland, Noruega, y B) ilmenita. Fuentes: [277, 278].

A nivel industrial, existen, al menos, 2 métodos para la síntesis de TiO_2 : el proceso sulfato y el proceso cloruro [276]. El *método sulfato* es un proceso discontinuo, que consta de las siguientes etapas [276]:

- 1) Digestión ácida: La ilmenita es digerida en H_2SO_4 concentrado, que se encuentra presente en un 60 % de exceso respecto al contenido de TiO_2 del mineral. El exceso de ácido es crucial para garantizar entre el 94 y el 96 % de la digestión. Como resultado de la digestión, se genera sulfato de titanio, en forma torta. El material no digerido se filtra, el Fe^{3+} remanente se reduce a Fe^{2+} , y se baja la temperatura hasta $15\text{ }^\circ\text{C}$ para provocar su cristalización, en forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$, el cual se retira.

- 2) Hidrólisis: El sulfato de titanio se calienta a 109 °C para inducir su hidrólisis, resultando un gel (precipitado) y ácido sulfúrico en grandes cantidades. El precipitado se lava para eliminar los restos de H₂SO₄. A continuación, se incorporan cristales semilla⁵⁸ para iniciar la cristalización del TiO₂ en las fases anatasa y/o rutilo.
- 3) Secado y calcinación: El material obtenido se seca en hornos rotatorios, a temperaturas entre 200 y 300 °C para eliminar el agua, y se calcina. Para obtener la/s fase/s cristalina/s deseada/s, se ha de controlar la temperatura de calcinación: de este modo, valores entre 800 y 850 °C favorecen la obtención de anatasa, y entre 900 y 930 °C promueven la obtención de rutilo.
- 4) Post-tratamiento: El producto final se tritura y puede someterse a modificaciones posteriores, según necesidad.

Las reacciones de las etapas de la 1 a la 3 se muestran a continuación [279]:



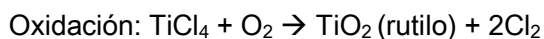
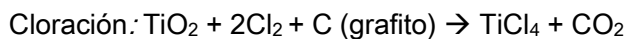
De acuerdo con Ramos-Delgado y colaboradores [276], este proceso genera grandes cantidades de H₂SO₄ residual, que puede recircularse y reutilizarse en la etapa 1, además de FeSO₄·7 H₂O, que puede descomponerse para obtener más H₂SO₄ y óxido de hierro, de gran valor para la industria del acero.

⁵⁸ Un *crystal semilla* consiste en un cristal previo que se incorpora en una disolución saturada o sobresaturada con la intención de inducir su cristalización. Evidentemente, el cristal semilla debe presentar las mismas composición química y estructura de la fase cristalina que se desea obtener. Actúa como núcleo de cristalización.

Por su parte, el *método cloruro* es un proceso continuo, en el que se emplea rutilo, natural o sintético, o escorias de titanio, obtenidas a partir de la ilmenita, como materiales de partida para la generación de TiO_2 [276]. Esta ruta está integrada por 2 etapas [276]:

- 1) Cloración: La materia prima seca se calienta en presencia de Cl_2 gas, y una reacción exotérmica asistida por coque es llevada a cabo a temperaturas del orden de los $950\text{ }^\circ\text{C}$, con alimentación de O_2 . Los principales productos derivados de esta reacción son: TiCl_4 (gas), CO_2 e impurezas, las cuales son eliminadas, por ejemplo, por destilación.
- 2) Oxidación: El TiCl_4 purificado se calienta en presencia de O_2 a temperaturas en torno a los $1000\text{ }^\circ\text{C}$, dando lugar a TiO_2 en forma de rutilo.

Las reacciones correspondientes a ambas etapas son las siguientes [276]:



Como subproducto de la oxidación se obtiene Cl_2 , que puede aprovecharse y reutilizarse en la etapa 1 [276].

Según Ramos-Delgado y su equipo [276], ambos procesos son muy utilizados a nivel industrial, y decantarse por uno u otro depende de las propiedades deseadas en el TiO_2 producido y en su posterior aplicación. Hay que tener presente, que el método sulfato permite la obtención de anatasa y rutilo, mientras que el método cloruro facilita la síntesis únicamente de rutilo, el cual no puede ser convertido en anatasa. En consecuencia, para el uso de este óxido como fotocatalizador, el primer método parece ser más apropiado. Sin embargo, no hay que perder de vista que el segundo es más favorable desde una

perspectiva económico-medioambiental [276]. La *tabla 1.10* recoge los aspectos positivos y negativos de ambas rutas industriales de síntesis de TiO₂.

Tabla 1. 10- Pros y contras de los métodos industriales de síntesis de TiO₂. Adaptación de la tabla contenida en: [276].

	Método sulfato	Método cloruro
Pros	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Tecnología simple y bien establecida ✓ Emplea minerales de bajo grado, más económicos ✓ Anatasa y rutilo pueden ser obtenidos ✓ El H₂SO₄ generado en diferentes puntos de la ruta puede reutilizarse en la 1ª etapa ✓ El FeSO₄ generado puede emplearse en la industria del acero 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Tecnología nueva, pero avanzada ✓ Proceso continuo ✓ Generación de baja cantidad de residuos ✓ El Cl₂ generado en la 2ª etapa puede ser reutilizado en la 1ª
Contras	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Proceso discontinuo ✗ Se generan grandes cantidades de desechos ✗ Control de la contaminación costoso 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Requiere minerales de alto grado ✗ Los residuos generados son tóxicos ✗ No permite obtener anatasa

En lo relativo a los métodos de síntesis a escala laboratorio, existen diferentes opciones, algunas de las cuales se abordan, someramente, a continuación:

- 1) Métodos oxidativos [280]: Se basan en la oxidación de titanio metálico por anodización o mediante tratamiento directo con oxidantes.

Por ejemplo, en el caso de la *anodización*, una hoja de titanio inmersa en un medio 0.5 % de HF puede someterse a voltajes entre 10 y 20 V, metodología que permite obtener nanotubos de TiO₂ alineados, cuyo diámetro puede controlarse por

modificación del voltaje aplicado. Nanotubos de TiO₂ también pueden obtenerse al calentar a 500 °C, durante 6 h, en atmósfera de O₂, titanio previamente anodizado.

Asimismo, la *oxidación directa* de titanio metálico con H₂O₂ permite obtener *nanorods* de TiO₂. Para ello, se coloca la pieza de titanio limpia en una solución 30 % m/m de peróxido durante 72 h a 80 °C. La formación de TiO₂ cristalino tiene lugar mediante el mecanismo de disolución-precipitación⁵⁹ y esta fase puede controlarse mediante la adición de sales inorgánicas tipo NaX (X = SO₄²⁻, F⁻, Cl⁻). De este modo, la incorporación de Na₂SO₄ y NaF permiten obtener anatasa, mientras que el NaCl conduce a la generación de rutilo. La oxidación directa también puede acometerse mediante el empleo de acetona, oxígeno puro o una mezcla de oxígeno y argón a elevadas temperaturas.

- 2) Métodos sonoquímico y asistido por microondas [280]: La *técnica sonoquímica* ha sido aplicada para producir nanopartículas de TiO₂, altamente fotoactivas, mediante la hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio [Ti{OCH(CH₃)₂}₄, TTIP] en agua pura o en una mezcla etanol/agua bajo ultrasonidos.

Asimismo, TiO₂ en diferentes formatos puede producirse bajo acción *microondas*. Así, por ejemplo, nanopartículas de este semiconductor en fase anatasa han sido preparadas mediante la hidrólisis de TiCl₄ en medio ácido acuoso diluido bajo aplicación de este tipo de radiación durante 30 min. Como ácido, puede recurrirse al H₂SO₄, puesto que los sulfatos parecen prevenir la cristalización de la brookita, que suele ser fase cristalina no deseada para aplicaciones fotocatalíticas.

⁵⁹ Una magnífica descripción de este mecanismo puede encontrarse en las páginas 29-31 del libro de Paschier y Trouw, *Microtectonics*.

3) Métodos hidrotermal y solvotermal [280, 281]: La síntesis *hidrotermal* es normalmente definida como el proceso de cristalización que tiene lugar por encima de la temperatura ambiente y a alta presión ($> 1 \text{ atm}$), mediante reacciones heterogéneas en medio acuoso. El método *solvotermal* es similar al hidrotermal, pero implica la utilización de disolventes de naturaleza no acuosa. Ambas técnicas posibilitan el uso de temperaturas por encima del punto de ebullición de la solución acuosa u orgánica que contiene los precursores de TiO_2 , y se llevan a cabo en pequeños reactores de acero inoxidable sellados, revestidos normalmente con teflón, conocidos como *autoclaves*, capaces de soportar las altas temperaturas y presiones que se generan. El aspecto real y un esquema identificativo de las partes de estos dispositivos pueden apreciarse en la *figura 1.38*.

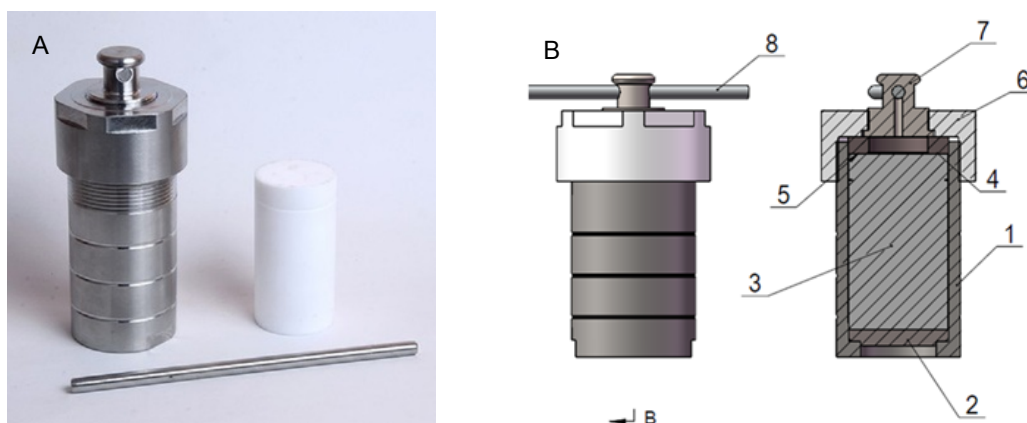


Fig. 1. 38- A) Aspecto real y B) representación esquemática de un autoclave (1. cuerpo, 2. disco inferior, 3. cámara de polímero, 4. disco de ruptura, 5. disco superior, 6. tapa, 7. tornillo de bloqueo, 8. barra de bloqueo). Fuentes: [282, 283].

La principal razón de recurrir a estas condiciones es que las sustancias insolubles o difíciles de disolver se disuelven en forma de complejos debido al efecto conjunto de la temperatura, la presión y el solvente. Estos métodos cuentan con diversos

aspectos positivos, entre los que cabe destacar: obtención de nanocristales libres de defectos, con área superficial específica alta; baja aglomeración de las partículas; buena cristalinidad; alta pureza del producto; distribución estrecha del tamaño de partícula; formación de anatasa a temperaturas relativamente bajas, inferiores a 200 °C; bajo consumo energético e instrumentación asequible.

- 4) Método sol-gel [284, 285]: La técnica *sol-gel* es el procedimiento por el cual un *sol*, constituido por partículas sólidas suspendidas en un líquido, se transforman en *gel*, red particulada. Implica 2 reacciones fundamentales: hidrólisis y condensación, previas a la obtención de nanopartículas cristalinas de TiO₂ por calcinación. Entre los precursores habituales para la síntesis de nanopartículas de este semiconductor mediante este método, se encuentran: Ti(OBu)₄, TiCl₃, TiCl₄, TiBr₄ y TTIP. Estos precursores, al ser hidrolizados por la adición de agua (hidrólisis), resultan en la formación de una compleja red tridimensional (condensación), tal y como se esquematiza en la *figura 1.39*.

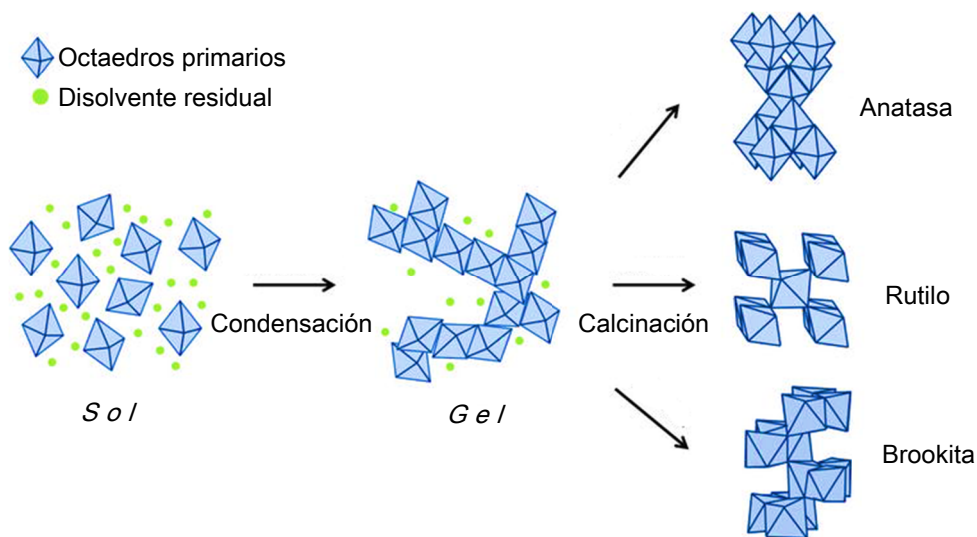
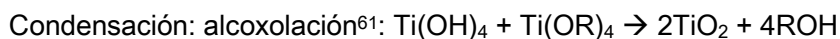
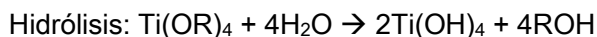


Fig. 1. 39- Principales etapas de la técnica sol-gel para la síntesis de TiO₂. Adaptación de la imagen contenida en: [284].

Las reacciones de hidrólisis y condensación se detallan a continuación:



Donde R es un grupo alquilo. El precursor de titanio es normalmente diluido antes de la adición de agua, lo que ayuda a disminuir la elevada velocidad de reacción de la etapa de hidrólisis. El tamaño y la morfología de las partículas finales de TiO₂ dependen, entre otros factores, de la relación precursor Ti/agua. Asimismo, elevados valores de pH de la disolución parecen contribuir a la obtención de partículas de mayor tamaño.

Además del método sol-gel tradicional, que emplea agua como disolvente, existen otras alternativas como las rutas no acuosas, en las que se utilizan solventes orgánicos como alcoholes, cetonas, aldehídos o éteres, y que pueden estar también asistidas por surfactantes.

El método de síntesis determina, en gran medida, las propiedades físico-químicas del material resultante. Los métodos a escala de laboratorio difieren entre sí en su grado de complejidad y en su coste, y la elección de uno u otro depende de las propiedades deseadas en el fotocatalizador, del equipamiento disponible, de la experiencia del grupo de investigación en cuestión, etc. [286]. De acuerdo con Cano-Casanova *et al.* [286], la técnica

⁶⁰ Término utilizado para designar una reacción de condensación en la cual un puente oxo, -O-, se forma entre 2 centros metálicos. Da lugar a la formación de un oxoalcóxido.

⁶¹ Término empleado para hacer referencia a una reacción de condensación entre enlaces hidrox-metal y alcoxi-metal de 2 compuestos diferentes en el proceso sol-gel, con la generación de un alcohol como subproducto.

sol-gel es la más utilizada debido al bajo coste de los equipos requeridos, a las suaves condiciones de operación, y a las elevadas homogeneidad y pureza del TiO₂ obtenido. El método hidrotermal también parece cumplir con lo anterior.

1.1.3.2.2.1.5 Estrategias de mejora

Como se indicó en el epígrafe *1.1.3.2.2 Tipos de fotocatalizadores y requisitos de un buen fotocatalizador*, el TiO₂ cumple, afortunadamente, con gran parte de estos requerimientos. A pesar de ello, no está exento de inconvenientes, los cuales pueden comprometer su aplicación práctica. Algunas de estas desventajas se enumeran a continuación [287]:

- 1) Alta probabilidad de recombinación de los pares e⁻/h⁺.
- 2) Su ancho E_{gap} requiere radiación UV para su activación, lo que resulta en un deficiente aprovechamiento de la radiación solar, puesto que la luz UV supone alrededor de un 5 % del espectro solar frente al 45 % de la luz visible.
- 3) Es de naturaleza no porosa y polar, por lo que su capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos no polares es limitada.
- 4) En el caso de utilizar TiO₂ en nanopartículas, la recuperación de las mismas del efluente tratado es crucial, tanto en términos económicos como medioambientales.
- 5) Las nanopartículas de este semiconductor experimentan los fenómenos de agregación y aglomeración, que afectan negativamente a la absorción de la radiación y, por ende, a su fotoactividad.

Para vencer parte de estos hándicaps, existen diferentes estrategias, algunas de las cuales se revisan en lo sucesivo.

Una de ellas se denomina *auto-dopado con Ti^{3+}* y es considerado un nuevo método para extender la respuesta a la radiación de este semiconductor [288]. La incorporación de Ti^{3+} en este óxido genera vacantes de oxígeno (Ov) para mantener el balance de cargas [288]. Ambas especies, Ti^{3+} y Ov, forman un estado local, bajo la CB del TiO_2 , dando lugar a un estrechamiento de su E_{gap} , como muestra la *figura 1.40*, permitiendo la absorción de luz visible, incluso infrarroja [288]. Sus principales ventajas son: no introducir impurezas en el TiO_2 , al contrario de los métodos convencionales de dopado, lo que ayuda a mantener su estabilidad, e incrementar la conductividad eléctrica al incorporar Ti^{3+} , que permite acelerar la transferencia de los portadores de carga, mejorando la eficiencia de conversión fotoeléctrica [288]. Entre sus inconvenientes, cabe resaltar el hecho de que el Ti^{3+} se oxida con facilidad a Ti^{4+} , y que es complicado reducir el Ti^{4+} a Ti^{3+} en las condiciones habituales de operación, existiendo escasos métodos para incorporar Ti^{3+} y generar Ovs [288]. Uno de los procedimientos para conseguirlo es el denominado *oxidation-based method*, desarrollado por Chaoyi *et al.* [288], que emplea TiH_2 y H_2O_2 . La ventaja de utilizar TiH_2 como fuente de Ti^{3+} es que el potencial de electrodo del proceso $Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$ es mucho menor que el correspondiente al proceso $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ [288]. Asimismo, el uso de H_2O_2 como oxidante evita la introducción de impurezas indeseadas en el semiconductor [288].

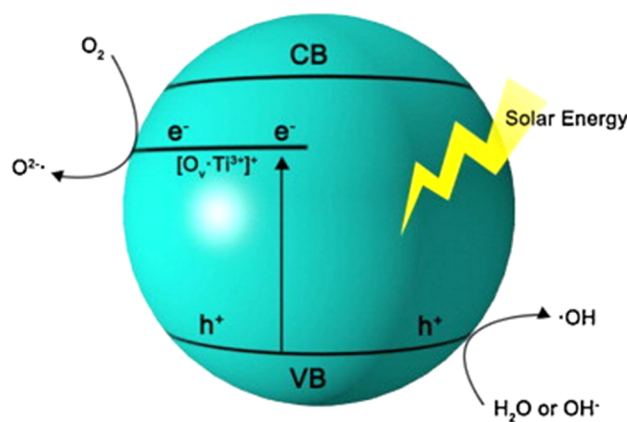


Fig. 1. 40- Estrechamiento del E_{gap} en TiO_2 auto-dopado con Ti^{3+} . Fuente: [289].

Otro modo efectivo para modificar las propiedades electrónicas del TiO_2 es el *dopado*, proceso que puede definirse como la inserción deliberada de impurezas en la red de este semiconductor [290]. Esta acción incrementa las cargas libres y, por tanto, la conductividad, bien por la donación de electrones para los dopantes con valencia mayor que el TiO_2 (dopado tipo n), o por la donación de huecos para los dopantes con menor valencia (dopado tipo p) [290]. El dopado puede conseguirse de 2 maneras diferentes: por sustitución del catión Ti^{4+} o del anión O^{2-} [290]. Los dopantes catiónicos son normalmente metales, mientras que los de naturaleza aniónica son no metales [290]. Puesto que el borde inferior de la CB está constituido por bandas $\text{Ti}^{4+} 3d$, el intercambio del Ti^{4+} por un catión diferente afecta considerablemente a la estructura de la misma [290]. Por su parte, el borde superior de la VB está integrado por bandas $\text{O}^{2-} 2p$, por lo que el cambio por un anión distinto influye notoriamente en la energía de esta [290]. El radio del dopante no debe diferir mucho del ion al que sustituye para evitar distorsiones en la red [290]. Existen diferentes métodos para introducir el dopante en el semiconductor, siendo el más común el simple mezclado del precursor de dopante con la solución precursora de TiO_2 , metodología que puede integrarse en diversos métodos de síntesis de este óxido como el sol-gel, el hidrotérmal y el solvotérmal, entre otros [290]. De acuerdo con Roose *et al.* [290], los dopantes pueden organizarse en 6 categorías diferentes: metales alcalinotérreos, metaloides, no metales, metales de transición, metales de post-transición y lantánidos:

- 1) Metales alcalinotérreos: La capa electrónica exterior de estos metales consiste en electrones que pueden ser fácilmente donados, haciendo de estos metales dopantes catiónicos muy interesantes. Algunos ejemplos son: Li^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} .
- 2) Metaloides: Los elementos que forman parte de esta categoría tienen propiedades entre los metales y los no metales, ofreciendo la posibilidad de combinar los efectos

positivos del dopado con ambos tipos de especies. B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} y Sb^{3+} son algunos de los metaloides utilizados.

- 3) No metales: Sus elevadas energías de ionización y electronegatividad hacen de estos elementos excelentes aceptores de electrones al reaccionar con otros compuestos, estableciendo enlaces covalentes. C, N, F, S y I han sido empleados como dopantes de TiO_2 .
- 4) Metales de transición: La incorporación de estas especies da lugar a la formación de un amplio rango de niveles de energía cercanos a la CB, lo que permite modificar su estructura. Sc^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} y Ta^{5+} han sido utilizados con dicha finalidad.
- 5) Metales de post-transición: Localizados en la tabla periódica entre los metales de transición y los metaloides, presentan algunas propiedades típicas de los no metales y exhiben comportamientos de enlaces covalentes. Algunos metales de este tipo que han sido investigados para mejorar las características del TiO_2 son: Al^{3+} , Ga^{3+} e In^{3+} .
- 6) Lantánidos: Debido a sus bandas 4 f, los lantánidos proporcionan interesantes propiedades ópticas y electrónicas. La^{3+} y Ce^{3+} son algunos de los investigados como dopantes de TiO_2 .

En algunas ocasiones, resulta interesante el *co-dopado* con 2 o más dopantes. Cada uno de ellos puede mejorar las características del TiO_2 , reforzar el efecto de otros dopantes, o contrapesar los efectos negativos causados por otros, en algunos casos [290].

En cualquier caso, la incorporación de estas especies provoca, por lo general, la reducción de la recombinación de los portadores de carga y la disminución del E_{gap} del TiO_2 ,

posibilitando su activación con radiación visible [291]. En la *figura 1.41*, se muestra el efecto que ocasiona el dopado catiónico y aniónico sobre la estructura de bandas del TiO₂.

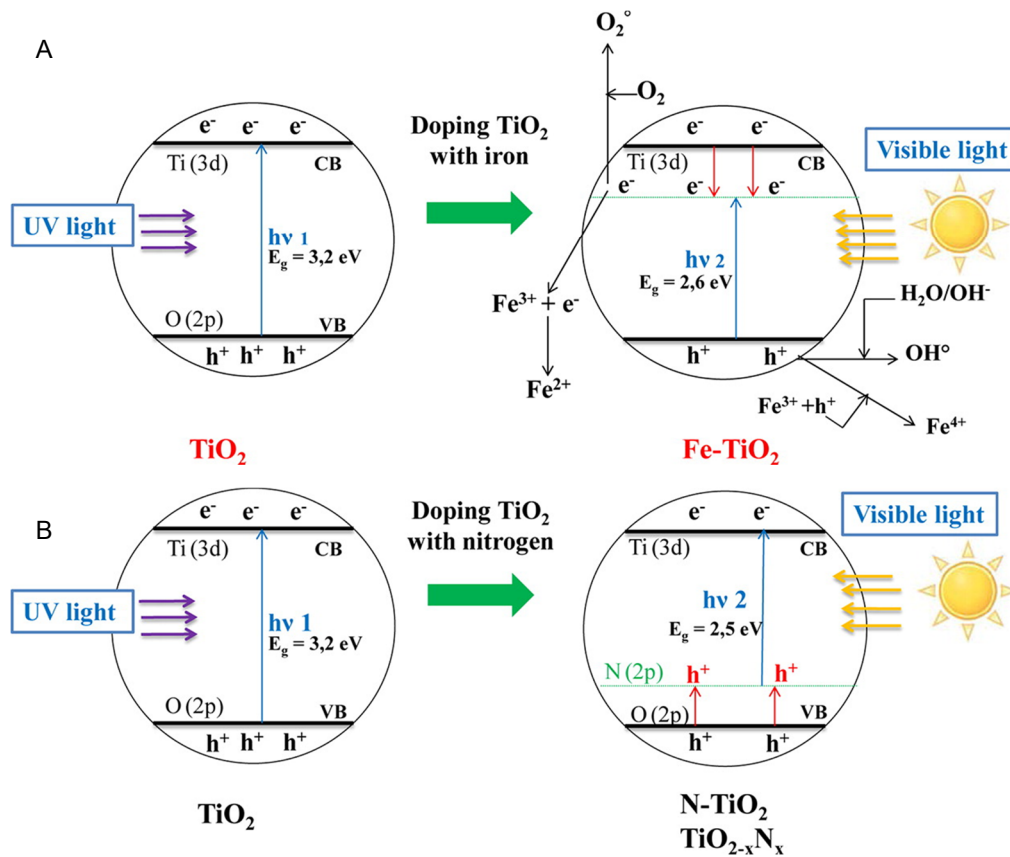


Fig. 1. 41- Esquemas de los niveles de energía para TiO₂ dopado: A) con elemento catiónico y B) aniónico. Fuente: [291].

Otra posibilidad es la creación de *heterouniones* o *heteroestructuras*, las cuales pueden definirse como la unión interfacial de 2 o más componentes [292]. Humayun *et al.* [293] identifican 2 clases de heterouniones: *metal noble/TiO₂* y *óxido semiconductor/TiO₂*. A su vez, esta última categoría la subdividen en 2 tipos [293]: uniones con semiconductores de ancho E_{gap} y de E_{gap} estrecho.

Se ha demostrado que la incorporación de metales nobles, como Au, Ag y Pt, en el TiO₂ ha mejorado significativamente su actividad fotocatalítica en la región visible debido al efecto

de Resonancia de Plasmones Superficiales (*Surface Plasmon Resonance*, SPR), propio de dichas especies metálicas [293]. Básicamente, este efecto es causado por la oscilación colectiva de los electrones libres en la superficie del metal noble, y la transferencia de estos electrones energéticos a la CB del semiconductor acoplado, proceso iniciado por la irradiación con luz visible [293], como muestra la *figura 1.42*. La modificación de la superficie del TiO₂ por adición de metales nobles permite, por tanto, aprovechar la luz visible y también favorecer la separación de cargas (en presencia de aceptores en el medio) [294].

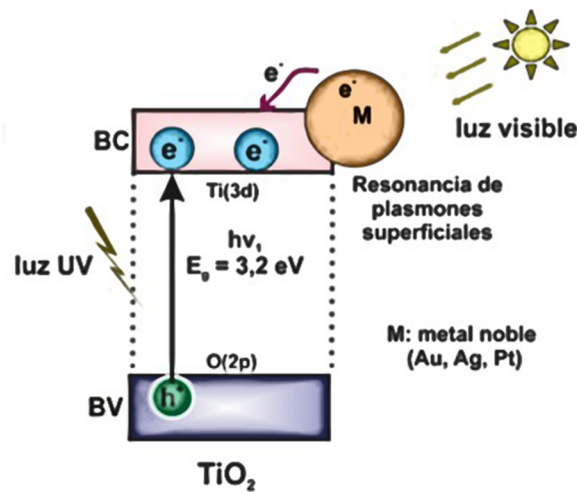


Fig. 1. 42- Representación del efecto SPR al decorar el TiO₂ con nanopartículas de metales nobles.

Fuente: [295].

En cuanto al acoplamiento óxido semiconductor/TiO₂, ambos componentes pueden ser excitados por los fotones para generar portadores de carga [293]. El sentido de transferencia dependerá, fundamentalmente, de la posición relativa de las CBs y VBs de ambos semiconductores [293]. En relación con lo anterior, se identifican 3 acoplamientos [293]: en el *tipo I*, la CB del semiconductor B es mayor y su VB es inferior a la del semiconductor A, de manera que ambos portadores se transfieren desde B hasta A, donde se produce una acumulación de carga; en el *tipo II*, los e⁻ fotogenerados se traspasan de B a A, mientras que los h⁺ fotoinducidos realizan el recorrido contrario, este caso es muy beneficioso, debido

a una más efectiva separación de los portadores de carga; y el *tipo III* es similar al II, salvo por la diferencia más prominente de las posiciones de las VBs y las CBs. La *figura 1.43* ilustra estas diferencias.

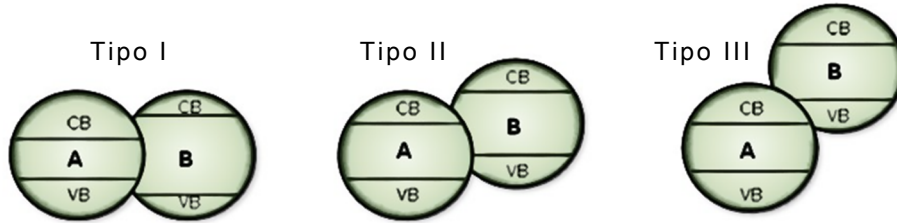


Fig. 1. 43- Tipos de heterouniones entre semiconductores en función de la posición relativa de sus CBs y VBs. Fuente: [296].

Un ejemplo de heteroestructura TiO_2 -óxido semiconductor de E_{gap} ancho es el acoplamiento TiO_2/ZnO . El E_{gap} del ZnO es 3.37 eV [293], por tanto, ligeramente mayor al del TiO_2 . En consecuencia, cuando este nanocompuesto es irradiado con fotones de la energía adecuada, se produce una transferencia de los e^- excitados desde la CB del ZnO hacia la CB del TiO_2 [293]. Simultáneamente, los h^+ generados en la VB del TiO_2 son transferidos a la VB del ZnO [293]. Lo anterior resulta en una mejora de la actividad fotocatalítica debido a una mejor separación de los portadores de carga. En este caso, no se produce el aprovechamiento de la radiación visible, puesto que ambas especies requieren luz UV para su fotoactivación. Esta heterounión se esquematiza en la *figura 1.44*.

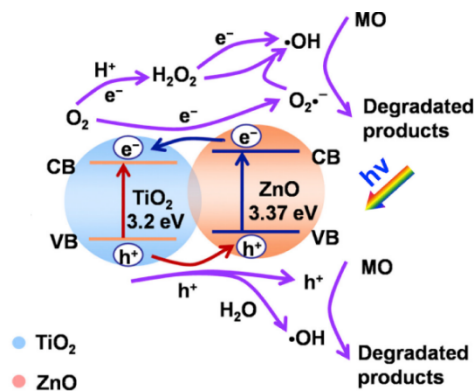


Fig. 1. 44- Transferencia de portadores de carga en heteroestructura TiO_2/ZnO . Adaptación de la imagen contenida en: [297].

El acoplamiento $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ constituye un ejemplo de unión TiO_2 con óxido semiconductor de E_{gap} estrecho. El E_{gap} del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es 2.1 eV [293], inferior al del TiO_2 . Cuando esta heteroestructura es irradiada con luz visible, se produce una cesión de los e^- excitados desde la CB del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a su banda homóloga en el TiO_2 [293]. Dichos e^- reaccionarán con el O_2 molecular para dar lugar al anión superóxido y a la formación de H_2O_2 , mientras que los h^+ generados en la VB de la hematita reaccionarán con los grupos hidroxilo superficiales, produciendo radicales $\text{HO}\cdot$ [293]. Bajo radiación visible, el TiO_2 permanecerá inactivo, es decir, no generará pares e^-/h^+ , pero sí favorecerá la separación de los portadores de carga producidos por la hematita, como puede observarse en la *figura 1.45*.

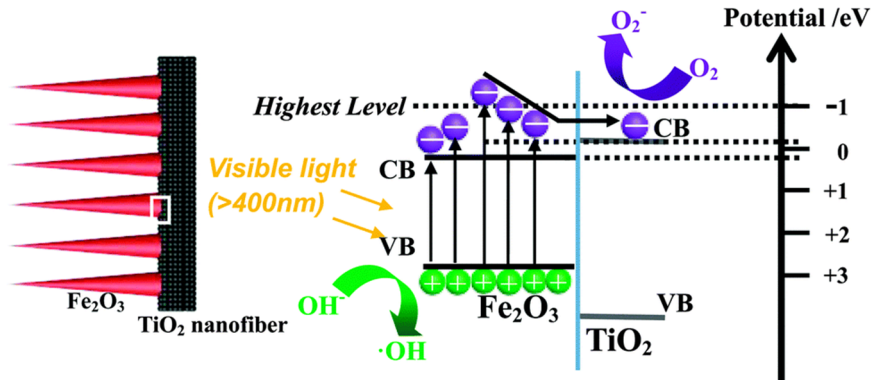


Fig. 1. 45- Transferencia de portadores de carga en heteroestructura $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Fuente: [298].

Es preciso mencionar que las heterouniones del TiO_2 con otros semiconductores no óxidos, como puede ser el CdS, también son muy ventajosas [295].

La *modificación superficial con ácidos inorgánicos* también constituye una estrategia de mejora del TiO_2 . Algunos de los ácidos utilizados para tal fin son el H_2SO_4 y el HF, entre otros. En términos generales, la incorporación de nuevos grupos por tratamiento ácido parece favorecer la adsorción de O_2 en la superficie del fotocatalizador y mejorar la separación de cargas [293].

Otra opción para mejorar las propiedades del TiO_2 es recurrir a la *sensibilización con colorantes orgánicos*. En esta técnica, las moléculas de colorante adsorbidas sobre el semiconductor son excitadas con fotones de luz visible, lo que provoca la estimulación óptica de sus e^- desde el HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) hacia el LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), los cuales seguidamente son inyectados en la CB del TiO_2 [293, 295]. La *figura 1.46* ilustra este proceso. Leguizamón *et al.* [299] lograron extender la respuesta del TiO_2 hacia la región visible al sensibilizar este semiconductor con el colorante Azul Directo 199, de la familia de las ftalocianinas, fotocatalizador modificado que utilizaron para degradar fenol.

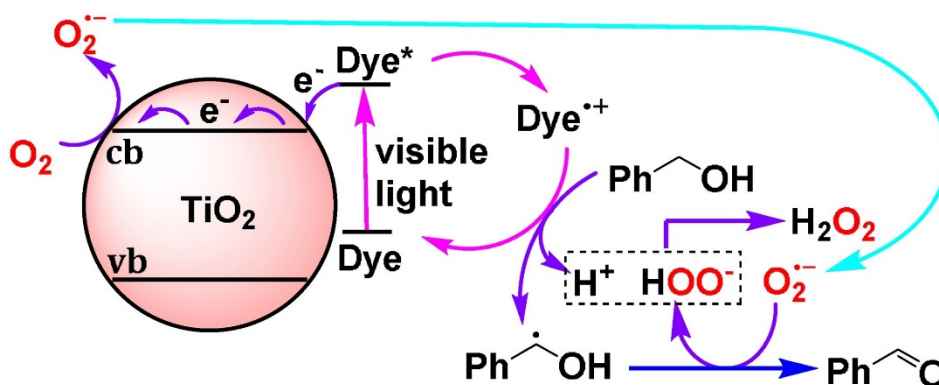


Fig. 1. 46- Mecanismo inducido por luz visible para la oxidación selectiva de alcohol bencílico en aire mediante TiO_2 sensibilizado con colorante. Fuente: [300].

Por otro lado, cabe indicar, que la mayor parte de las investigaciones iniciales estaban centradas en las nanopartículas de TiO_2 0D, debido a su mayor área superficial y a su sencilla fabricación [301]. Las *nanoestructuras del tipo 0D* son aquellas con forma esférica y dimensión inferior a 100 nm [301]. Sin embargo, esta forma tiene desventajas inherentes, entre las que se encuentran: una rápida recombinación de los pares e^-/h^+ , lenta transferencia de los portadores de carga y alto coste de reutilización, entre otras [301]. En los últimos años, las *nanoestructuras 1D, 2D y 3D* han logrado captar el interés de los expertos por vencer parte de los hándicaps de las nanopartículas 0D de este semiconductor y mejorar su

fotoactividad [301]. La *figura 1.47* clasifica estas nanoestructuras y muestra imágenes de algunas de ellas.

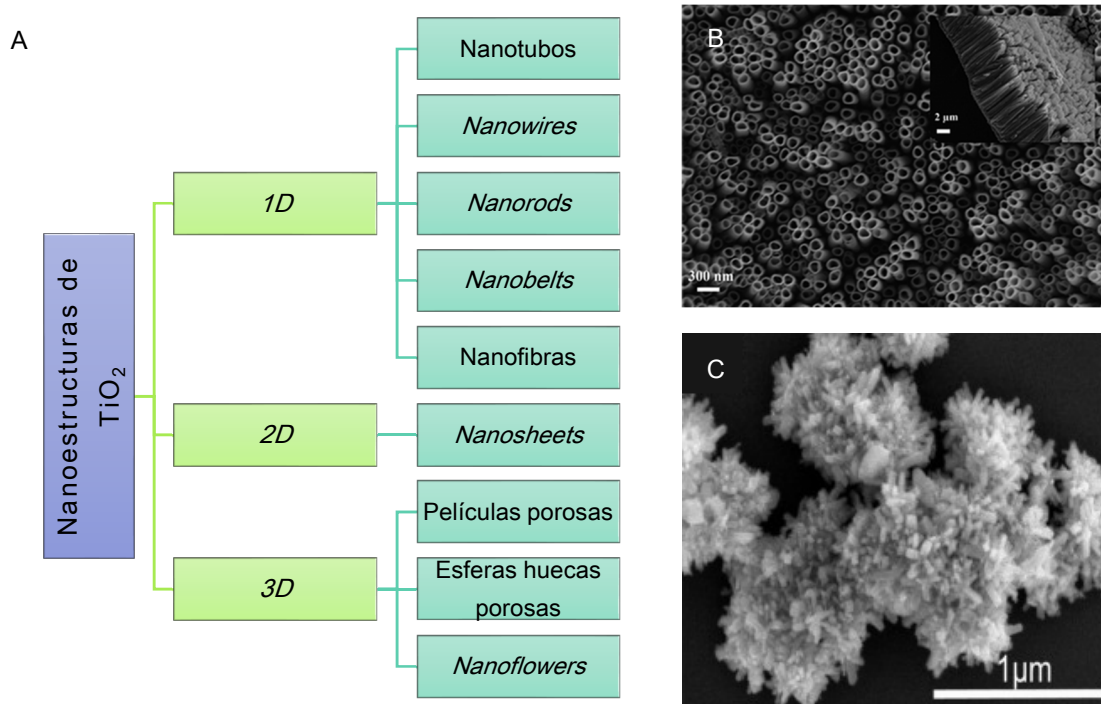


Fig. 1. 47- A) Clasificación de las nanoestructuras de TiO_2 (elaboración propia, completando la información de la fuente: [301]), B) nanotubos (fuente: [302]) y C) *nanoflowers* (fuente: [303]).

Como se ha indicado previamente a lo largo de esta sección, las nanopartículas de TiO_2 presentan la desventaja de la necesidad de su recuperación del efluente una vez tratado. Para ello, se requiere implementar etapas de sedimentación o filtración que encarecen el proceso y consumen tiempo. Para superar esta barrera, la *inmovilización de TiO_2* sobre soportes adecuados se posiciona como una gran opción. Esta estrategia de mejora se abordará en el capítulo 3 de esta Tesis.

1.1.3.2.2.1.6 Factores que afectan a la TAO TiO_2/UV

Diversos son los factores que gobiernan el proceso de fotodegradación de un contaminante orgánico mediante un sistema TiO_2/UV .

La *concentración inicial de contaminante* es uno de ellos. La velocidad de degradación fotocatalítica de un contaminante está relacionada con la probabilidad de formación de radicales HO• y con la probabilidad de que estos reaccionen con las moléculas del contaminante [304]. De acuerdo con lo anterior, a medida que aumenta la concentración inicial de contaminante, la probabilidad de reacción entre las moléculas del mismo y las especies oxidantes también aumenta, lo que se traduce en una mejora de la degradación [304]. Sin embargo, esto suele suceder hasta un determinado valor de concentración inicial, a partir del cual, la degradación se ve perjudicada [304]. A elevada concentración de contaminante, mayor número de moléculas orgánicas ocupan la superficie del TiO₂, en consecuencia, menos fotones pueden acceder al semiconductor y, por tanto, se forman menos radicales hidroxilo, afectando negativamente al proceso de fotodegradación [304]. En el caso de colorantes, se ha detectado que, a alta concentración, la capa adsorbida sobre la superficie del TiO₂ puede actuar a modo de barrera UV, absorbiendo las moléculas de colorante gran parte de los fotones, que dejan de estar disponibles para el fotocatalizador [304]. La *figura 1.48*, extraída del trabajo de Naeem y Feng [305], muestra la evolución de la velocidad de degradación de fenol con su concentración inicial para un sistema TiO₂/UV.

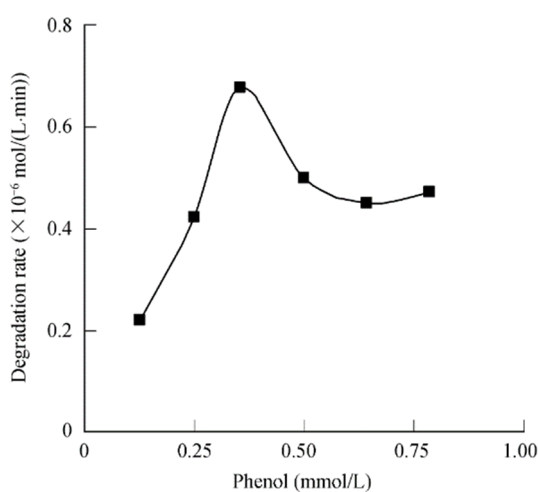


Fig. 1. 48- Evolución de la velocidad de degradación de fenol con su concentración inicial (TiO₂ = 200 mg·L⁻¹, pH = 5). Fuente: [305].

Para la *dosis de TiO₂*, suele reproducirse un patrón similar al comentado para la concentración inicial de contaminante, aunque por diferentes motivos. De este modo, el aumento de la carga de fotocatalizador conduce a una mejora de la degradación, como consecuencia del mayor número de sitios activos disponibles, que favorecen la formación de radicales HO•, y del mejor aprovechamiento de la radiación incidente por parte de las partículas de TiO₂ [304, 305]. De hecho, suele observarse una relación directamente proporcional entre la velocidad de degradación y la dosis de catalizador [306]. Sin embargo, a partir de una determinada dosis, se produce un detrimento en la degradación de la sustancia objetivo, debido a los siguientes efectos, entre otros: agregación de las partículas de semiconductor, aumento de la opacidad del medio y dispersión de la radiación [304]. Estos comportamientos opuestos son separados por el valor óptimo de carga de TiO₂, el cual asegura la total absorción de fotones, evitando el exceso de catalizador [306]. La *figura 1.49* muestra las tendencias descritas para la degradación de fenol.

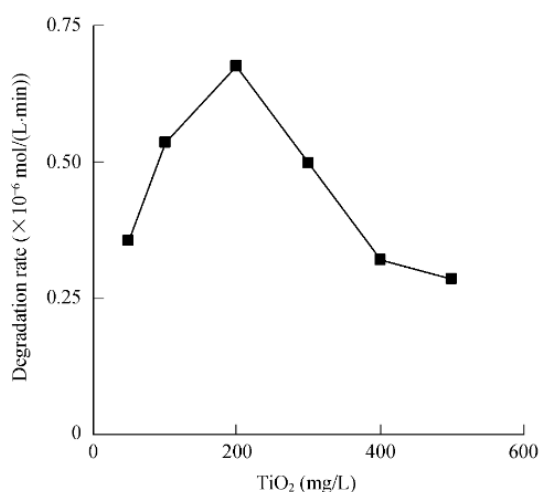


Fig. 1. 49- Evolución de la velocidad de degradación de fenol con la dosis de fotocatalizador ([fenol] = $3.56 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹, pH = 5). Fuente: [305].

El *tamaño de partícula del TiO₂* constituye otro factor de peso en esta TAO. De acuerdo con Wahab y Hussein [304], una forma muy útil para evaluar el efecto de la dimensión de

partícula de TiO_2 en la velocidad de degradación del contaminante, en su caso Rojo de Fenol, es representar gráficamente la constante de degradación frente al tamaño de partícula de fotocatalizador, en escala semilogarítmica, como muestra la *figura 1.50*.

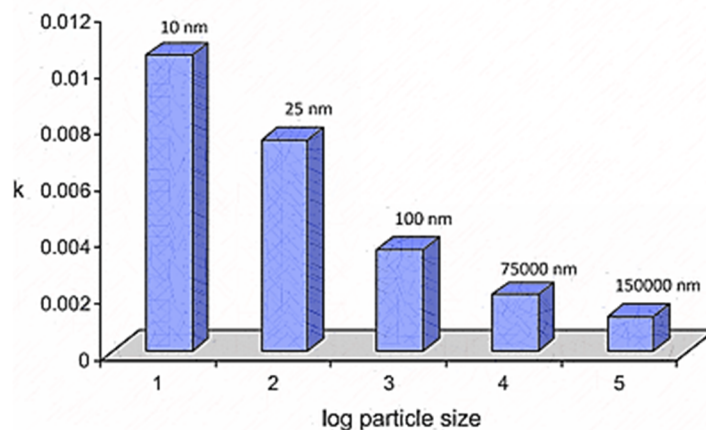


Fig. 1. 50- Evolución de la constante de velocidad de degradación de Rojo de Fenol con el tamaño de partícula de TiO_2 ([Rojo de Fenol] = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.5$, dosis de TiO_2 : $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Fuente: [304].

De la figura anterior se extrae, que menores tamaños de partícula de TiO_2 posibilitan mayores constantes de degradación del contaminante, comportamiento que estos investigadores atribuyeron a la menor probabilidad de recombinación de los portadores de carga en las partículas más pequeñas pues, en estas, pueden alcanzar antes la superficie. El porcentaje de degradación también se ve favorecido a menor dimensión de partícula de semiconductor [304]. Asimismo, no hay que olvidar, que el número de sitios activos superficiales por metro cuadrado aumenta con la disminución del tamaño de partícula, esto es, se incrementa el *área superficial específica*, lo que posibilita una mayor fotoactividad [307].

El *pH* es, sin duda, uno de los factores que afectan, en mayor medida, al proceso de fotodegradación con TiO_2 , ya que condiciona su carga superficial [304]. El pH_{ZPC} del TiO_2 es 6.5, por lo que en medio ácido ($\text{pH} < 6.5$) su superficie exhibirá carga eléctrica neta positiva,

mientras que en medio básico ($\text{pH} > 6.5$) mostrará carga negativa [304]. Continuando con el ejemplo del Rojo de Fenol ($\text{pK}_a = 8$), este indicador existe con diferente estructura molecular en función del pH de la disolución [304], tal y como muestra la *figura 1.51*.

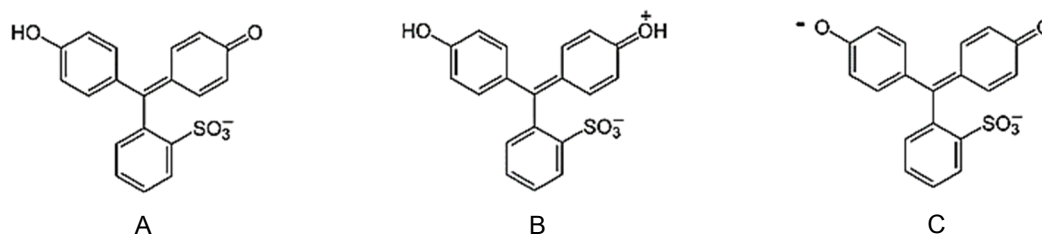
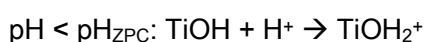
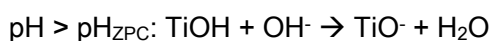


Fig. 1. 51- Formas moleculares del Rojo de Fenol en función del pH del medio: A) moderado pH , B) bajo pH y C) elevado pH . Fuente: [304].

Wahab y Hussain [304] modificaron el pH del medio entre 2 y 8, y observaron que la velocidad de degradación de esta sustancia alcanzó su máximo valor a pH 4.5. Los grupos funcionales superficiales del TiO_2 en agua son: TiOH_2^+ , TiOH y TiO^- [304]. A $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$, TiO^- será la especie predominante, mientras que a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ prevalecerán los grupos TiOH_2^+ , de acuerdo con las siguientes reacciones [304]:



Teniendo en cuenta lo anterior, la velocidad de degradación del Rojo de Fenol se maximiza cuando hay predominancia de grupos TiOH_2^+ en la superficie del fotocatalizador, y el colorante prevalece en su forma negativa, escenario en el que se facilita la adsorción por atracción electrostática y, por tanto, la velocidad de degradación se ve favorecida.

Por otra parte, de acuerdo con Kumar y Pandey [308], un incremento de la *temperatura de operación* resulta, por lo general, en un aumento de la actividad fotocatalítica. Sin embargo, por encima de los $80\text{ }^\circ\text{C}$, se promueve la recombinación de los pares e^-/h^+ y se favorece la

desorción de las moléculas de contaminante adsorbidas sobre la superficie del TiO_2 , perjudicando la fotoactividad [308]. Según estos autores, el rango de temperatura adecuado para una efectiva fotodegradación de los contaminantes orgánicos oscila entre 20 y 80 °C.

En referencia a la *naturaleza de la matriz*, diferentes tipos de sustancias, además del contaminante, forman parte de la composición química del efluente a tratar. Así, por ejemplo, los efluentes reales contienen cantidades significativas de *aniones inorgánicos*, que modifican la fuerza iónica del medio y afectan a la actividad fotocatalítica del sistema TiO_2/UV [305]. Naeem y Feng [305] estudiaron el efecto de los aniones Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- y SO_4^{2-} en la velocidad de degradación de fenol, los cuales pueden adsorberse sobre las partículas de TiO_2 en condiciones ácidas por atracción electrostática. Estos autores constataron que estas especies aniónicas inhibieron, en diferente grado, la fotodegradación de fenol, de acuerdo con el siguiente orden: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$, tal y como muestra la *figura 1.52*.

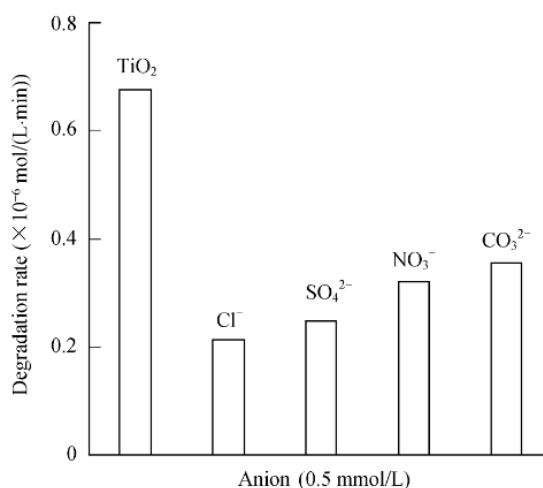
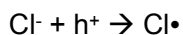
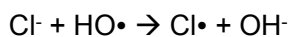


Fig. 1. 52- Velocidad de degradación de fenol en función del anión presente en disolución ([fenol] = $3.56 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dosis $\text{TiO}_2 = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 5). Fuente: [305].

Este comportamiento lo explicaron en base al secuestro de h^+ y $\text{HO}\cdot$ por parte de estos aniones, de acuerdo con el siguiente tipo de reacciones [305]:



Si bien es cierto que el anión Cl^- inhibió en mayor medida la degradación fotocatalítica del fenol, la especie SO_4^{2-} parece jugar un doble papel nocivo [305]: por un lado, modifica la carga superficial del TiO_2 , provocando un cambio en la distribución de las moléculas de fenol entre la superficie del semiconductor y la solución, y, por otro, reacciona también con h^+ y $\text{HO}\cdot$, generando el radical $\text{SO}_4\cdot^-$, con inferior poder oxidante y de mayor tamaño, características que hacen que sea menos efectivo en la oxidación de compuestos orgánicos. En cuanto a los aniones NO_3^- y CO_3^{2-} , también dificultan el proceso degradativo, aunque en menor grado en este caso. En definitiva, los aniones adsorbidos sobre las partículas del semiconductor compiten con los contaminantes orgánicos por las especies oxidantes y dificultan, por tanto, su eliminación.

Las corrientes reales también contienen *cationes metálicos* en disolución [305]. Según Naeem y Feng [305], los iones metálicos con carga positiva adsorbidos sobre la superficie del TiO_2 pueden ser fácilmente reducidos por los e^- de la CB, favoreciendo la separación de los portadores de carga. Estos investigadores pudieron observar una mejora en la velocidad de degradación de fenol en presencia de Fe^{3+} , puesto que esta especie actúa como secuestrador de e^- , favoreciendo la formación de $\text{HO}\cdot$ y de $\text{O}_2\cdot^-$ en la superficie del TiO_2 . Sin embargo, para otros cationes tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} y Cu^{2+} , visualizaron un detrimento de la velocidad de degradación, que atribuyeron a sus inferiores potenciales de reducción [305]. Asimismo, la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ al reaccionar con 1 e^- de la CB compete con la formación del radical $\text{O}_2\cdot^-$, mermando la formación de radicales hidroxilo [305]. Además, Mg^{2+} y Ca^{2+} disminuyen la velocidad de fotodegradación al reaccionar con el fenol y formar complejos o ligandos que son más difíciles de destruir [305]. La *figura 1.53* muestra los

resultados obtenidos por estos autores relacionados con la presencia de cationes metálicos en disolución.

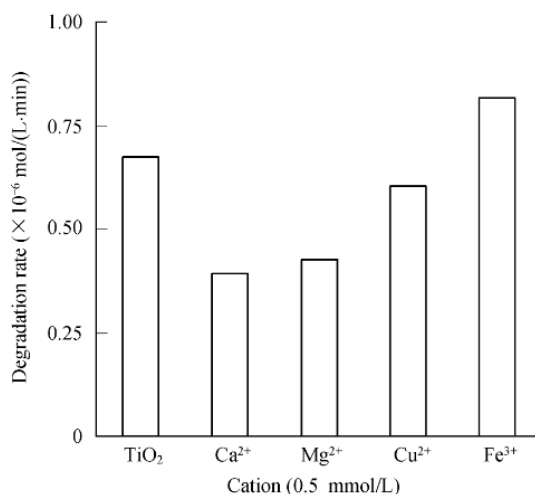


Fig. 1. 53- Velocidad de degradación de fenol en función del catión presente en disolución ([fenol] = $3.56 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dosis TiO₂ = $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 5). Fuente: [305].

Los *surfactantes* también son habitualmente detectados en efluentes residuales, fruto de su uso frecuente en la vida doméstica y en la industria. En este caso, Naeem y Feng [305] registraron un ligero empeoramiento de la velocidad de degradación de fenol al estar presentes en el medio diferentes surfactantes, tales como: dodecilsulfato de sodio, dodecilsulfonato de sodio y dodecibenceno sulfato de sodio.

Uno de los problemas prácticos de la TAO TiO₂/UV es la energía que se desperdicia como consecuencia de los procesos de recombinación de los pares e⁻/h⁺. Por tanto, combatiendo estos eventos de recombinación, se puede incrementar la eficiencia de degradación fotocatalítica, lo cual es posible mediante adición al sistema de adecuados *aceptores de electrones*. Como se ha indicado anteriormente, el oxígeno molecular actúa como aceptor de e⁻, pero se pueden agregar otros secuestradores de este portador de carga, en concreto, *oxidantes* tales como: H₂O₂, S₂O₈²⁻ y BrO₃⁻ [305]. Estos agentes desempeñan una doble misión [305]: evitar la recombinación e incrementar la tasa de formación de la especie HO•.

Naeem y Feng [305] estudiaron el efecto de la incorporación de estos 3 oxidantes en la degradación de fenol y observaron, en todos los casos, una mejora en la velocidad de degradación, aunque muy leve en el caso del $S_2O_8^{2-}$, como refleja la *figura 1.54*.

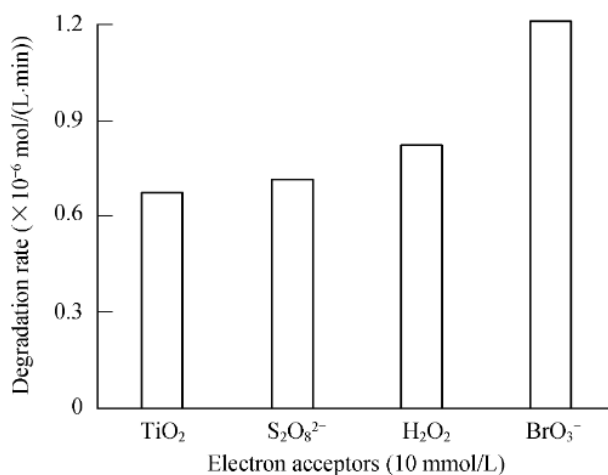
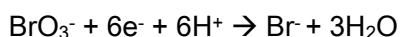


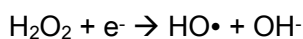
Fig. 1. 54- Velocidad de degradación de fenol en función del oxidante presente en disolución ([fenol] = $3.56 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dosis TiO₂ = $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 5). Fuente: [305].

La mejora más notable la registraron para el caso del BrO₃⁻ como oxidante, debido a su alta capacidad para secuestrar e⁻ de la CB del TiO₂, de acuerdo con la siguiente reacción [305]:

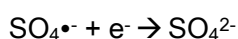
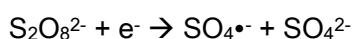


Sin embargo, como se apuntó en el apartado *1.1.3.1 Definición, clasificación, descripción y comparación de las Técnicas Avanzadas de Oxidación*, esta sustancia es considerada como posiblemente cancerígena para el ser humano, por lo que su uso no es recomendado.

El aumento de la velocidad de degradación de fenol por adición al medio de H₂O₂ es resultado de su función dual, al secuestrar e⁻ y generar radicales HO•, conforme la reacción que se incluye a continuación [305]:



En el caso del $S_2O_8^{2-}$, la velocidad de degradación de fenol no experimentó un aumento significativo, debido a la formación del radical $SO_4^{\bullet-}$, cuyas limitaciones en comparación con el radical HO^{\bullet} ya han sido mencionadas previamente, y a los efectos negativos que ejerce el anión SO_4^{2-} , como ya se detalló con anterioridad [305]. La pequeña mejora registrada es resultado de la generación adicional de la especie hidroxilo. Las reacciones correspondientes a este oxidante se presentan a continuación [305]:



En referencia a la *intensidad de la radiación UV* influye sensiblemente en el proceso de degradación fotocatalítica. La radiación UV artificial es más reproducible que la luz solar y permite mayores eficiencias en la degradación de los contaminantes orgánicos [309] (al menos cuando se utiliza TiO_2 puro, sin modificaciones que extiendan su respuesta a la región visible). Sin embargo, el aprovechamiento de la radiación solar es anhelado, debido a su abundancia, coste 0 y naturaleza renovable. Respecto a la influencia de la intensidad de radiación en la velocidad de degradación, se pueden diferenciar 3 regiones:

- 1) A *bajas intensidades*, la velocidad de degradación fotocatalítica aumenta linealmente con la intensidad de radiación (orden 1) [309]. En este rango de intensidad, la formación de pares e^-/h^+ predomina frente a los eventos de recombinación, que pueden considerarse despreciables [304].
- 2) A *intensidades intermedias*, la velocidad depende de la raíz cuadrada de la intensidad (orden 1/2) [309]. En esta región, la recombinación comienza a tener fuerza, lo que resulta en un menor efecto del incremento de la intensidad en la

velocidad de degradación [304].

- 3) A *elevadas intensidades*, la velocidad de fotodegradación resulta independiente de la intensidad de radiación (orden 0) [309]. En este escenario, existen más fotones por unidad de tiempo y por unidad de área, lo que debería aumentar la posibilidad de fotoactivar las nanopartículas de TiO_2 y, por tanto, se debería apreciar un poder fotocatalítico superior. Sin embargo, a medida que aumenta la intensidad, el número de sitios activos no crece, por lo que la velocidad alcanza un nivel máximo, que se mantiene prácticamente constante con el incremento de la intensidad [309].

Los tramos descritos pueden contemplarse en la *figura 1.55*.

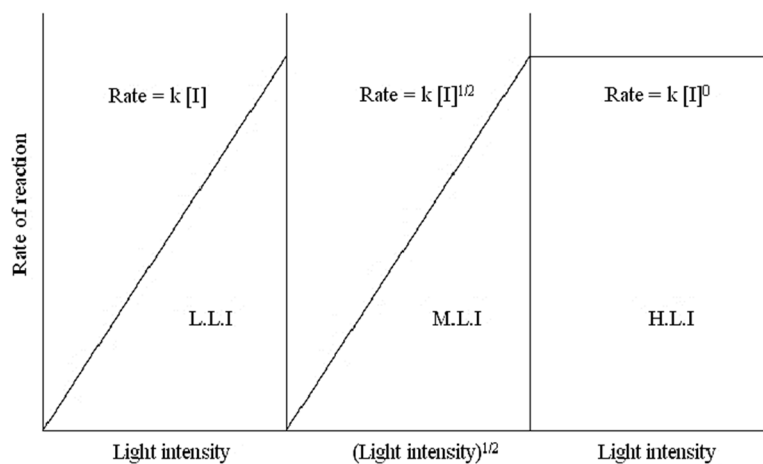


Fig. 1. 55- Efecto la intensidad de radiación en la velocidad de degradación de un contaminante mediante un sistema TiO_2/UV . Fuente: [310].

Asimismo, de acuerdo con Reza y colaboradores [309], en lo que concierne a la *longitud de onda*, valores cortos (por tanto, más energéticos) pueden favorecer la generación de portadores de carga y mejorar la eficiencia del fotocatalizador. No obstante, la irradiación con longitud de onda extremadamente baja puede conducir a reacciones indeseadas [309].

Por último, en lo que concierne al *oxígeno disuelto* actúa como aceptor de e^- , juega un rol

fundamental en la formación de las especies reactivas, así como en la estabilización de los intermedios de reacción [311]. Asimismo, el O_2 en disolución parece inducir el mecanismo de rotura de los anillos aromáticos presentes en muchos contaminantes orgánicos [311]. Por todo lo anterior, su concentración constituye un factor limitante en el proceso de degradación fotocatalítica en sistemas TiO_2/UV .

1.1.3.2.2.1.7 Ventajas e inconvenientes de la TAO TiO_2/UV

Como punto final de esta revisión teórica, se recoge un compendio de beneficios e inconvenientes de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 bajo radiación UV como técnica de detoxificación de efluentes contaminados [306, 312]:

Ventajas:

- 1) Opera en condiciones ambientales, aspecto que simplifica su implementación y reduce costes energéticos frente a otro tipo de técnicas de tratamiento como la incineración. Además, es una tecnología segura.
- 2) Puesto que el TiO_2 se activa por acción de la radiación UV, pueden utilizarse lámparas de baja potencia para su fotoactivación, minimizando el gasto energético.
- 3) El TiO_2 cuenta con gran estabilidad química, es relativamente asequible y fácil de conseguir.
- 4) El equipamiento requerido para su aplicación es sencillo, así como lo es su mantenimiento.
- 5) Las únicas sustancias imprescindibles son el fotocatalizador propiamente dicho y el O_2 , que se inyecta en el medio fácilmente mediante aireación, por lo que no tiene

asociados altos costes debidos a un elevado consumo de reactivos.

- 6) Cuenta con un elevado poder oxidante y reducida selectividad, de tal modo que puede degradar un amplio abanico de contaminantes, así como mezclas de estos, incluidos los de naturaleza no biodegradable.
- 7) Es aplicable a efluentes con muy baja concentración de contaminante, del orden de los ppb.
- 8) El contaminante es destruido, no transferido de una fase a otra, como sí ocurre con la técnica de adsorción. Frecuentemente, permite la degradación total de la sustancia objetivo, sin generación de subproductos y residuos.
- 9) El fotocatalizador, especialmente cuando está soportado, puede ser reutilizado durante sucesivos ciclos, por ejemplo, mediante la introducción de etapas intermedias de lavado con agua + radiación UV, e incluso, sin realizar limpiezas entre ciclos.
- 10) La combinación con otras técnicas de tratamiento es factible.

Inconvenientes:

- 1) La cinética del proceso de degradación puede considerarse lenta y el rendimiento fotónico bajo.
- 2) En los casos en los que la mineralización no es posible, pueden generarse intermedios de reacción de naturaleza tóxica, mayor o inferior al compuesto parental.
- 3) El TiO_2 puede experimentar desactivación.

- 4) Debido a su valor de E_{gap} , requiere luz UV para su activación, por lo que el aprovechamiento de la radiación solar no es factible, a menos que el fotocatalizador se someta a procesos que modifiquen su respuesta a la radiación en la región visible. Estos procesos pueden añadir dificultad al proceso de obtención y suponen un coste adicional.
- 5) En caso de recurrir a TiO_2 en forma de nanopartículas, finalizado el tratamiento del efluente, estas deben ser recuperadas. Para ello, se requiere la incorporación de una etapa de filtración, lo que incrementa costes y añade complejidad a la instalación. Dado el tamaño tan reducido de estas partículas, la sedimentación como técnica de separación quedaría descartada, puesto que requeriría un tiempo excesivamente largo para llevarla a término. Este hándicap puede combatirse mediante deposición del fotocatalizador sobre un soporte adecuado, elección que provocaría un ligero detrimento en la degradación del contaminante.
- 6) Dado el elevado número de factores que intervienen en el proceso degradativo, cada caso particular debe estudiarse en profundidad.

Si bien es cierto que las ventajas de esta TAO son incuestionables, se requiere continuar con su I+D+i, a fin de ir suprimiendo paulatinamente sus inconvenientes, en aras de conseguir su salto definitivo al tratamiento de efluentes contaminados a gran escala.

1.2 Estructura y objetivos de la Tesis

La presente Tesis gira en torno a la eliminación de un fungicida muy utilizado, tanto en Canarias como en el resto de la geografía mundial, el *Imazalil* (IMZ), de efluentes agroindustriales reales, generados por una compañía hortofrutícola local.

Hasta el momento de la culminación del trabajo experimental de esta Tesis, dicha cooperativa no tenía integrados, en sus instalaciones, sistemas de tratamiento de los efluentes contaminados. Dicha compañía utiliza 2 métodos diferentes para la aplicación de este producto fitosanitario sobre los racimos de plátanos, con el objetivo de prevenir la aparición de enfermedades fúngicas, que puedan comprometer la perdurabilidad de esta fruta en el mercado. Como resultado de emplear 2 técnicas de aplicación diferentes, pulverización y cascada, esta compañía genera 2 tipos de efluentes contaminados, con una matriz similar, pero con distinta carga de pesticida, lo cual requiere la implementación de diferentes tecnologías de tratamiento para la eliminación de este contaminante, previa descarga de los efluentes en el medio receptor (alcantarillado público). Para el efluente de elevada concentración (pulverización), se ha propuesto la técnica de *adsorción*, utilizando como material adsorbente *carbón activado*; mientras que, para la corriente de inferior carga (cascada), se ha planteado la técnica de *fotocatálisis heterogénea con TiO_2 depositado* sobre soportes macroporosos reticulados. La *figura 1.56* resume el planteamiento anterior.

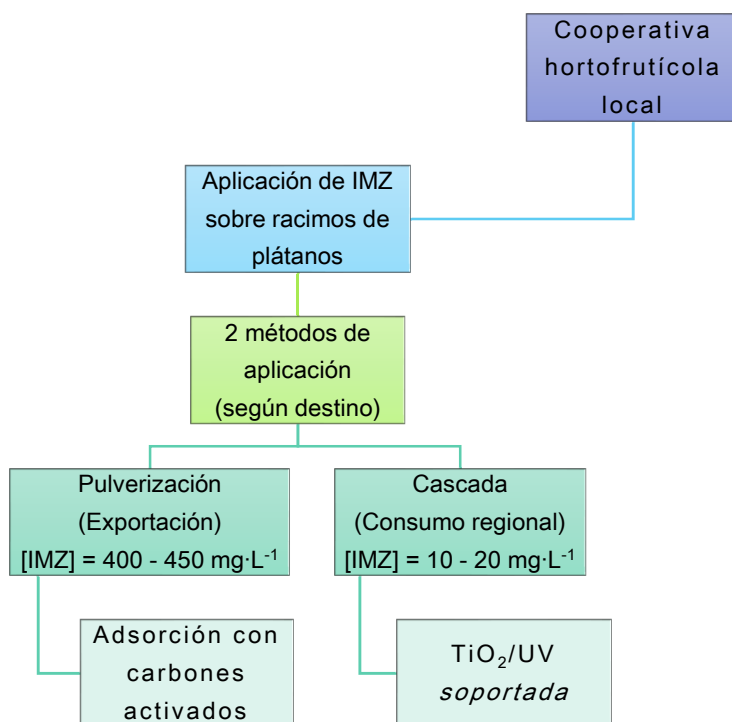


Fig. 1. 56- Planteamiento general de la Tesis. Elaboración propia.

Como consecuencia de este planteamiento, se ha considerado oportuno *estructurar* la presente Tesis en 3 capítulos:

- 1) Capítulo 1: Incluye la contextualización del problema medioambiental que supone la contaminación de las aguas por presencia de pesticidas, incorpora una profunda revisión de los fundamentos teóricos de ambas tecnologías de tratamiento (adsorción y fotocátalisis heterogénea con sistemas TiO_2/UV), y desglosa la estructura y los objetivos principales de la Tesis.
- 2) Capítulo 2: Capítulo experimental dedicado a la adsorción con carbón activado, en el que pueden diferenciarse 2 partes.

En la primera, se sintetizan carbones activados aprovechando los restos de poda de palmera *Phoenix canariensis*, especie abundante en las inmediaciones del Campus Universitario de Tafira, como materia prima. Se implementa como ruta de síntesis la impregnación química con H_3PO_4 , con activación-carbonización bajo atmósfera autogenerada, modificando la temperatura de activación-carbonización para estudiar su efecto en las propiedades y en el poder de adsorción de IMZ de los adsorbentes resultantes.

Se debe tener en cuenta, que la síntesis, caracterización y aplicación de carbones activados constituye una línea de investigación no establecida en el seno de la ULPGC, y que tiene como punto de partida el Proyecto Fin de Carrera de la Doctoranda, en el que se fabricaron estos adsorbentes a partir de hojas de platanera subgrupo *cavendish*, se caracterizaron texturalmente y se aplicaron en la eliminación del colorante Azul de Metileno en fase acuosa.

Los adsorbentes fabricados se someten a diferentes técnicas de caracterización, a fin de determinar sus propiedades físico-químicas más relevantes, y se aplican en la eliminación de Imazalil, en matriz pura. Se estudia el impacto de la concentración de fungicida, del pH inicial y de la temperatura en las cinéticas de adsorción, y se obtienen las correspondientes isoterms. El comportamiento de los carbones fabricados se compara, en todo momento, con un carbón activado comercial de elevada área superficial específica. Asimismo, se estudia la posibilidad de utilizar este desecho, sin ser transformado en carbón activado, como adsorbente natural o biosorbente para la eliminación de este fungicida en fase acuosa. En este caso, se evalúa el efecto del pH del medio en la cinética de adsorción y se determina el papel que juega el fenómeno de lixiviación de lignina en el proceso de biosorción, obteniéndose, además, la isoterma correspondiente.

En la segunda, se caracterizan diferentes carbones activados comerciales, en formatos polvo y tela, y se aplican en la eliminación de esta sustancia del efluente real generado por la cooperativa hortofrutícola. Se abordan los estudios cinéticos y de equilibrio correspondientes, y se investiga la posibilidad de reutilización directa de estos productos, sin someterlos a regeneración.

- 3) Capítulo 3: Capítulo experimental dedicado a la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 depositado. En esta ocasión, no se aborda la síntesis de fotocatalizadores ni de soportes, se parte del catalizador comercial Aeroxide® TiO_2 P25 y se emplean 2 soportes macroporosos reticulados existentes en el mercado, con similares características físicas, pero con composición química dispar: uno de ellos constituido, fundamentalmente, por Al_2O_3 (de color blanco), y otro que incluye grafito en su matriz (de color gris oscuro). Ambos soportes se caracterizan, y se aplican

diferentes métodos de deposición a escala laboratorio: *dip-coating*, pulverización por aerografía y aplicación de vacío. Se investiga el efecto del proceso de fijación en 3 respuestas básicas de sistemas fotocatalíticos *soportados*: masa de catalizador inmovilizado, desprendimiento del mismo y capacidad de degradación empleando, en este caso, fenol como sustrato modelo. En base a estas 3 respuestas y tomando en consideración otros criterios económicos y técnicos, se determina el método más ventajoso para la fijación del catalizador sobre los soportes seleccionados. Para el método *dip-coating*, seleccionado esencialmente por su mayor automaticidad, se optimizan las variables número de ciclos, temperatura de calcinación del sistema depositado y espesor del soporte. Optimizadas estas variables, los sistemas fotocatalíticos generados se aplican en la degradación de Imazalil, en matrices pura y real, a escala laboratorio, bajo radiación UV artificial. Se dilucida el efecto matriz y se estudia la capacidad de reutilización. Estas pruebas permiten poner sobre la mesa las virtudes y debilidades de ambos sistemas, y demuestran la ausencia de sinergias TiO₂-carbono para esta aplicación concreta y bajo las condiciones de operación adoptadas en esta Tesis. Seguidamente, se pretende dar un paso más, y los sistemas fotocatalíticos soportados con mejor comportamiento en la degradación de Imazalil a escala laboratorio, se llevan a escala semi-piloto, aprovechando la luz solar como fuente natural de radiación UV. Se realiza una batería de experiencias, modificando el número de convertidores fotocatalíticos expuestos a radiación solar, para estudiar su influencia en la degradación y mineralización de este fungicida, en condiciones de trabajo reales. Los sistemas generados en esta Tesis se comparan con otros comerciales, de características similares, a fin de determinar las posibles ventajas que puedan proporcionar frente a las opciones ya existentes en el mercado.

Durante el desarrollo de los 2 capítulos experimentales, se ha tratado de minimizar el consumo de reactivos, huyendo de procedimientos complejos y costosos, y tratando de mantener una visión ingenieril.

En lo relativo a los *objetivos principales* de esta Tesis, se desglosan a continuación:

- 1) Objetivo 1: Proporcionar soluciones tecnológicas a las cooperativas hortofrutícolas que utilizan este fitosanitario en el acondicionamiento de sus frutas y hortalizas, para que puedan tratar los efluentes contaminados generados, previa descarga.
- 2) Objetivo 2: Tratar de revalorizar los desechos de poda de palmera canaria que se generan dentro del Campus Universitario de Tafira, mediante su conversión en carbones activados. De este modo, se suprimiría el problema medioambiental que supone la gestión de dichos residuos.
- 3) Objetivo 3: Determinar si la adsorción con carbón activado constituye una tecnología adecuada para el tratamiento de efluentes que contengan Imazalil. Se tiene conocimiento de una única publicación, que data de 1998, en la que se contempla el sistema de adsorción carbón activado/Imazalil, por lo que se pretende aportar información a la comunidad científico-tecnológica en relación con dicho sistema, dada la escasez detectada.
- 4) Objetivo 4: Evaluar si la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 soportado sobre soportes macroporosos reticulados, aprovechando la luz solar como fuente de radiación natural, constituye una técnica conveniente para el tratamiento de corrientes que contengan dicho fungicida. Determinar si se producen, en este caso, sinergias TiO_2 -carbono al utilizar un soporte que contiene dicho elemento en su composición química.

1.3 Referencias

- [1] C. Grandclément, I. Seyssiecq, A. Piram, P. Wong-Wah-Chung, G. Vanot, N. Tiliacos, N. Roche y P. Doumenq, «From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review,» *Water Research*, vol. 111, pp. 297-317, 2017.
- [2] M. Arias-Estévez, E. López-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara, J.-C. Mejuto y L. García-Río, «The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources,» *Agriculture, Ecosystems & Environment*, vol. 123, nº 4, pp. 247-260, 2008.
- [3] K. Foo y B. Hameed, «Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, nº 1-3, pp. 1-11, 2010.
- [4] M. Rani, U. Shanker y V. Jassal, «Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review,» *Journal of Environmental Management*, vol. 190, pp. 208-222, 2017.
- [5] P. y. A. Ministerio de Agricultura, «Estadística anual de consumo de productos fitosanitarios y Estadística quinquenal de utilización de productos fitosanitarios en la Agricultura,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/Fk44DJ>. [Último acceso: 23 octubre 2018].
- [6] J. Vymazal y T. Březinová, «The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review,» *Environment International*, vol. 75, pp. 11-20, 2015.
- [7] T. h. avengers, «Pesticide outbreak: you won't believe which foods are filled with them,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/NVDnei>. [Último acceso: 18 abril 2017].
- [8] Pollinator, «Pesticides,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/320fst>. [Último acceso: 18 abril 2017].
- [9] C. Kid, «Spraying Pesticides On Lettuce,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/uO4n7l>. [Último acceso: 18 abril 2017].
- [10] L. T. Inc., «How to Register Pesticides Under FIFRA,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/PcJ9Yx>. [Último acceso: 18 abril 2017].
- [11] S. Reichenberger, M. Bach, A. Skitschak y H.-G. Frede, «Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness: A review,» *Science of The Total Environment*, vol. 384, nº 1-3, pp. 1-35, 2007.
- [12] W. upstream?, «Riparian buffer,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/L3C5SE>. [Último acceso: 18 abril 2017].
- [13] M. Al Hattab y A. Ghaly, «Disposal and Treatment Methods for Pesticide Containing Wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis,» *Journal of Environmental Protection*, vol. 3, pp. 431-453, 2012.
- [14] C. I. d. A. d. G. Canaria, «Plan Hidrológico de Gran Canaria. Ciclo de Planificación Hidrológico 2015-2021. Demarcación Hidrográfica ES120 Gran Canaria, Normativa.,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/61BNwr>. [Último acceso: 23 octubre 2018].
- [15] Y. Deng y R. Zhao, «Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment,» *Current Pollution Reports*, vol. 1, nº 3, pp. 167-176, 2015.

- [16] A. Al-Qodah, A. Shawaqfeh y W. Lafi, «Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash,» *Desalination*, vol. 208, nº 1-3, pp. 294-305, 2007.
- [17] C. Ania y F. Béguin, «Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions,» *Water Research*, vol. 41, nº 15, pp. 3372-3380, 2007.
- [18] C.-F. Chang, C.-Y. Chang, K.-E. Hsu, S.-C. Lee y W. Höll, «Adsorptive removal of the pesticide methomyl using hypercrosslinked polymers,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 155, nº 1-2, pp. 295-304, 2008.
- [19] G. Memon, M. Bhangar, M. Akhtar, F. Talpur y J. Memon, « Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 138, nº 1-3, pp. 616-621, 2008.
- [20] H. El Bakouri, J. Usero, J. Morillo y A. Ouassini, «Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies,» *Bioresource Technology*, vol. 100, nº 18, pp. 4147-4155, 2009.
- [21] M. Azharul Islam, V. Sakkas y A. Triantafyllos, «Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, nº 1, pp. 230-238, 2009.
- [22] H. Azejjel, J. Ordax, K. Draoui, M. Rodríguez-Cruz y M. Sánchez-Martín, «Effect of cosolvents on the adsorption of ethofumesate by modified Moroccan bentonite and common clay,» *Applied Clay Science*, vol. 49, nº 3, pp. 120-126, 2010.
- [23] J. Salman y B. Hameed, «Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon,» *Desalination*, vol. 256, nº 1-3, pp. 129-135, 2010.
- [24] A. Jusoh, W. Hartini, N. Ali y A. Endut, «Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon,» *Bioresource Technology*, vol. 102, nº 9, pp. 5312-5318, 2011.
- [25] L. Lu, C. Wang y W. Sye, «Applications of chitosan beads and porous crab shell powder for the removal of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in water solution,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, nº 4, pp. 1984-1989, 2011.
- [26] R. Celis, M. Adelino, M. Hermosín y J. Cornejo, «Montmorillonite-chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions,» *Journal of Hazardous Materials*, Vols. 209-210, pp. 67-76, 2012.
- [27] A. El Ghali, M. Baouab y M. Roudesli, «Aminated cotton fibers loaded with copper(II) ions for enhanced pesticide removal performance from water in a laboratory scale batch,» *Industrial Crops and Products*, vol. 39, pp. 139-148, 2012.
- [28] G. Moussavi, H. Hosseini y A. Alahabadi, «The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 214, pp. 172-179, 2013.
- [29] D. Ait Sidhoum, M. Socías-Viciano, M. Ureña-Amate, A. Derdour, E. González-Pradas y N. Debbagh-Boutarbouch, «Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite,» *Applied Clay Science*, Vols. 83-84, pp. 441-448, 2013.
- [30] M. Brigante y M. Avena, «Synthesis, characterization and application of a hexagonal mesoporous silica for pesticide removal from aqueous solution,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 191, pp. 1-9, 2014.

- [31] V. Njoku, M. Azharul Islam, M. Asif y B. Hameed, «Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 110, pp. 172-180, 2014.
- [32] R. Rojas, J. Morillo, J. Usero, E. Vanderlinden y H. El Bakouri, «Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions,» *Journal of Hydrology*, vol. 520, pp. 461-472, 2015.
- [33] A. Ouali, L. Belaroui, A. Benguendach, A. López Galindo y A. Peña, «Fe₂O₃-palygorskite nanoparticles, efficient adsorbates for pesticide removal,» *Applied Clay Science*, vol. 115, pp. 67-75, 2015.
- [34] K. Foo, « Value-added utilization of maize cobs waste as an environmental friendly solution for the innovative treatment of carbofuran,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 100, pp. 295-304, 2016.
- [35] J. Rodríguez-Liévana, A. López-Galindo, C. Jiménez de Cisneros, A. Gálvez, M. Rozalén, R. Sánchez-Espejo, E. Caballero y A. Peña, «Adsorption/desorption of fungicides in natural clays from Southeastern Spain,» *Applied Clay Science*, Vols. 132-133, pp. 402-411, 2016.
- [36] M. Dehghani, Z. Niasar, M. Mehrnia, M. Shayeghi, M. Al-Ghouti, B. Heibati y G. McKay, «Optimizing the removal of organophosphorus pesticide malathion from water using multi-walled carbon nanotubes,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, nº 1, pp. 22-32, 2017.
- [37] A. Pérez, R. Otero, A. Romero Esquinas, J. Jiménez y J. Fernández, «Potential use of modified hydrotalcites as adsorbent of Bentazon and Metazachlor,» *Applied Clay Science*, vol. 141, pp. 300-307, 2017.
- [38] E. Bandala, M. Peláez, D. Dionysiou, S. Gelover, J. García y D. Macías, «Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 186, nº 2-3, pp. 357-363, 2007.
- [39] A. Bojanowska-Czajka, P. Drzewicz, Z. Zimek, H. Nichipor, G. Nałęcz-Jawecki, J. Sawicki, C. Kozyra y M. Trojanowicz, «Radiolytic degradation of pesticide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA)- Experimental data and kinetic modelling,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 76, nº 11-12, pp. 1806-1814, 2007.
- [40] M. Tamimi, S. Gourzal, N. Barka, A. Assabbane y Y. Ait-Ichou, «Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system,» *Separation and Purification Technology*, vol. 61, nº 1, pp. 103-108, 2008.
- [41] J. Acero, F. Real, F. Benítez y A. González, «Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes,» *Water Research*, vol. 42, nº 12, pp. 3198-3206, 2008.
- [42] G. Mangat Echavia, F. Matzusawa y N. Negishi, «Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel,» *Chemosphere*, vol. 76, nº 5, pp. 595-600, 2009.
- [43] M. Ballesteros Martín, J. Sánchez Pérez, J. Casas López, I. Oller y S. Malato Rodríguez, «Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation,» *Water Research*, vol. 43, nº 3, pp. 653-660, 2009.

- [44] U. Černigoj, U. Štangar y J. Jirkovsky, «Effect of dissolved ozone or ferric ions on photodegradation of thiacloprid in presence of different TiO₂ catalysts,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, nº 1-3, pp. 399-406, 2010.
- [45] P. Chelme-Ayala, M. Gamal El-Din y D. Smith, «Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process,» *Water Research*, vol. 44, nº 7, pp. 2221-2228, 2010.
- [46] B. López-Álvarez, R. Torres-Palma y G. Peñuela, «Solar photocatalytical treatment of carbofuran at lab and pilot scale: Effect of classical parameters, evaluation of the toxicity and analysis of organic by-products,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 191, nº 1-3, pp. 196-203, 2011.
- [47] M. Santos, A. Alves y L. Madeira, «Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 175, pp. 279-290, 2011.
- [48] D. Šojic, V. Despotovic, D. Orčić, E. Szabó, E. Arany, S. Armakovic, E. Illés, K. Gajda-Schranz, A. Dombi, T. Alapi, E. Sajben-Nagy y A. Palágyi, «Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity,» *Journal of Hydrology*, Vols. 472-473, pp. 314-327, 2012.
- [49] F. Gozzi, A. Jr. Machuleck, V. Souza Ferreira, M. Osugi, A. Floriano Santos, J. Alves Nogueira, R. Dantas, S. Esplugas y S. César de Oliveira, «Investigation of chlorimuron-ethyl degradation by Fenton, photo-Fenton and ozonation processes,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 210, pp. 444-450, 2012.
- [50] M. Ismail, H. Khan, M. Sayed y W. Cooper, «Advanced oxidation for the treatment of chlorpyrifos in aqueous solution,» *Chemosphere*, vol. 93, nº 4, pp. 645-651, 2013.
- [51] O. Autin, J. Hart, P. Jarvis, J. MacAdam, S. Parsons y B. Jefferson, «The impact of background organic matter and alkalinity on the degradation of the pesticide metaldehyde by two advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/TiO₂,» *Water Research*, vol. 47, nº 6, pp. 2041-2049, 2013.
- [52] G. Moussavi, H. Hossaini, S. Javad Jafari y M. Farokhi, «Comparing the efficacy of UVC, UVC/ZnO and VUV processes for oxidation of organophosphate pesticides in water,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 290, pp. 86-93, 2014.
- [53] K. Sivagami, R. Ravi Krishna y T. Swaminathan, «Photo catalytic degradation of pesticides in immobilized bead photo reactor under solar irradiation,» *Solar Energy*, vol. 103, pp. 488-493, 2014.
- [54] N. Shah, J. Ali Khan, S. Nawaz, M. Ismail, K. Khan y H. Khan, «Kinetic and mechanism investigation on the gamma irradiation induced degradation of endosulfan sulfate,» *Chemosphere*, vol. 121, pp. 18-25, 2015.
- [55] C.-C. Chang, C. Trinh, C.-Y. Chiu, C.-Y. Chang, S.-W. Chiang, D.-R. Ji, J.-T. Tseng, C.-F. Chang y Y.-H. Chen, «UV-C irradiation enhanced ozonation for the treatment of hazardous insecticide methomyl,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 49, pp. 100-104, 2015.
- [56] K. Kovács, S. He, V. Mile, T. Földes, I. Pápai, E. Takács y L. Wojnárovits, «Ionizing radiation induced degradation of monuron in dilute aqueous solution,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 124, pp. 191-197, 2016.
- [57] M. Sibhi y P. Fasnabi, «Removal of Dicofol from Waste-Water Using Advanced Oxidation Process,» *Procedia Technology*, vol. 24, pp. 645-653, 2016.

- [58] H. Hossaini, G. Moussavi y M. Farrokhi, «Oxidation of diazinon in cns-ZnO/LED photocatalytic process: Catalyst preparation, photocatalytic examination, and toxicity bioassay of oxidation by-products,» *Separation and Purification Technology*, vol. 174, pp. 320-300, 2017.
- [59] S. Khan, X. He, J. Khan, H. Khan, D. Boccelli y D. Dionysiou, «Kinetics and mechanism of sulfate radical- and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 318, pp. 135-142, 2017.
- [60] R.C. Bansal. y M. Goyal, Activated carbon adsorption, CRC Press Taylor & Francis Group, 2005.
- [61] E. Worch, Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter GmbH & Co., 2012.
- [62] Desconocido, «Adsorción en solidos mesoporosos,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/GaVBGM>. [Último acceso: 27 octubre 2018].
- [63] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, G. Maurin y P. Llewellyn, «Introduction,» de *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, Elsevier Ltd., 2014, pp. 1-24.
- [64] M. Fomina y G. Gadd, «Biosorption: current perspectives on concept, definition and application,» *Bioresource Technology*, vol. 160, pp. 3-14, 2014.
- [65] S. Faust y O. Aly, Chemistry of water treatment, Lewis Publishers, CRC Press LLC, 1998.
- [66] S. I. E. T. & Dissertations, «Chapter 3: Principles of Adsorption,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/T5iRaf>. [Último acceso: 26 octubre 2018].
- [67] I. G. Book, «Pore Size Distribution,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/NzofXh>. [Último acceso: 26 octubre 2018].
- [68] B. Zdravkov, J. Čermák, M. Šefara y J. Janků, «Pore classification in the characterization of porous materials: A Perspective,» *Central European Journal of Chemistry*, vol. 5, n° 2, pp. 385-395, 2007.
- [69] S. player, «Hydrogen storage in nanoporous solids,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/2MvicA>. [Último acceso: 28 octubre 2018].
- [70] Y. Matsui, S. Nakao, A. Sakamoto, T. Taniguchi, L. Pan, T. Matsushita y N. Shirasaki, «Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics,» *Water Research*, vol. 85, pp. 95-102, 2015.
- [71] R. Roque-Malherbe, Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials, Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
- [72] D. Cooney, Adsorption design for wastewater treatment, Lewis Publishers, 1999.
- [73] M. Casillas-Zaldivar, *Isotermas de adsorción como factor de caracterización del carbón activado para uso industrial*, Escuela Superior de Ingeniería Química e Indsutrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional México D.F., 1988.
- [74] C. Moreno-Castilla, «Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials,» *Carbon*, vol. 42, pp. 83-94, 2004.
- [75] K. Tan, Principles of soil chemistry, CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
- [76] P. Hadi, M.-H. To, C.-W. Hui, C.S.K. Lin y G. McKay, «Aqueous mercury adsorption by activated carbons,» *Water Research*, vol. 73, pp. 35-55, 2015.

- [77] Z. Harrache, M. Abbas, T. Aksil y M. Trari, «Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon,» *Microchemical Journal*, vol. 144, pp. 180-189, 2019.
- [78] K. Kuśmierk y A. Świątkowski, «The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon,» *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 116, nº 1, pp. 261-271, 2018.
- [79] A. Moussa, C. Abdeljamid, K. Samia, A. Tounsia y T. Mohamed, «Kinetic and Equilibrium Studies of Coomassie Blue G-250 Adsorption on Apricot Stone Activated Carbon,» *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, vol. 5, nº 2, pp. 1-8, 2015.
- [80] A. Terzyk, G. Rychlicki, S. Biniak y J.P. Łukaszewicz, «New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 257, nº 1, pp. 13-30, 2003.
- [81] N. García-Asenjo, *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, 2014.
- [82] C. Ania, B. Cabal, J. Parra, A. Arenillas, B. Arias y J. Pis, «Naphthalene adsorption on activated carbons using solvents of different polarity,» *Adsorption*, vol. 14, pp. 343-355, 2008.
- [83] J. Walter J. Weber, Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos., Reverté, S.A., 2003.
- [84] Y. Zhang, C. Zhu, F. Liu, Y. Yuan, H. Wu y A. Li, «Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review,» *Science of The Total Environment*, vol. 646, pp. 265-279, 2019.
- [85] T. Solomon, «The Definition and Unit of Ionic Strength,» *Journal of Chemical Education*, vol. 78, nº 12, pp. 1691-1692, 2001.
- [86] L. m. a. I. strength, «ScienceDirect,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/Szigr3>. [Último acceso: 10 noviembre 2018].
- [87] C. Dictionary, «Definition of Ion Par,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/vJwGQf>. [Último acceso: 10 noviembre 2018].
- [88] M. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla y L. Radovic, «Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal on activated carbons,» *Carbon*, vol. 41, pp. 2020-2025, 2002.
- [89] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi y M. Notarnicola, «Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review,» *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 9, pp. 10-40, 2016.
- [90] Permies, «Does anyone burn sunflower stalks for fuel?,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/NCjxM8>. [Último acceso: 23 octubre 2018].
- [91] Indiamart, «Fly Ash F Class,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/SUoppB>. [Último acceso: 23 octubre 2018].
- [92] G. S. Naturals, «White Montmorillonite Clay,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/bTR9Zb>. [Último acceso: 10 octubre 2018].
- [93] A. De Haan y H. Bosch, Industrial Separation Processes, Walter de Gruyter GmbH, 2013.

- [94] S. S.-A. Co., «Amberlite XAD-2 Polymeric Adsorbent,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/jYfNVJ>. [Último acceso: 24 octubre 2018].
- [95] CCCME, «Gamma Alumina,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/sjVXQe>. [Último acceso: 24 octubre 2018].
- [96] N. H. A. C. C. Ltd., «High Quality Synthetic Zeolite Powders,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/1uEPPe>. [Último acceso: 2014 octubre 2018].
- [97] J. A. Carbon, «The History of Activated Carbon,» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2GqTEF4>. [Último acceso: 21 abril 2019].
- [98] G. McDougall, «The physical nature and manufacture of activated carbon,» *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 91, nº 4, pp. 109-120, 1991.
- [99] I. G. Book, «Activated carbon,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/cCn1hv>. [Último acceso: 12 noviembre 2018].
- [100] K. Sing, «Asorption by Active Carbons,» de *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press Elsevier Ltd., 2014, pp. 321-392.
- [101] M. Yahya, Z. Al-Qodah y C. Ngah, «Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 46, pp. 218-235, 2015.
- [102] P. González-García, «Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the sytnthesis methods, characterization techniques and applications,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, nº Part 1, pp. 1393-1414, 2018.
- [103] V. Pantín-García, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid, 2011.
- [104] H. Marsh y F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Ltd., 2006.
- [105] A. C. E. S. ACES, «Activated carbon,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/eMNP8U>. [Último acceso: 12 noviembre 2018].
- [106] ResearchGate y P. Díaz-Baizán, «Materiales de carbono para desalinización de aguas mediante desionización capacitiva,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/ZSBHNF>. [Último acceso: 17 noviembre 2018].
- [107] J. Menéndez-Díaz y I. Martín-Gullón, «Chapter 1. Types of carbon adsorbents and their production,» de *Activated Carbon Surfaces in Environmental Production*, Elsevier Ltd., 2006, pp. 1-48.
- [108] X.-F. Tan, S.-B. Liu, Y.-G. Liu, Y.-L. Gu, G.-M. Zeng, X.-J. Hu, X. Wang, S.-H. Liu y L.-H. Jiang, «Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage,» *Bioresource Technology*, vol. 227, pp. 359-372, 2007.
- [109] A. Al-Rahbi y P. Williams, «Production of activated carbons from waste tyres for low temperature NO_x control,» *Waste Management*, vol. 49, nº 188-195, 2016.
- [110] A. Hassan y H. Elhadidy, «Production of activated carbons from waste carpets and its application in methylene blue adsorption: Kinetic and thermodynamic studies,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, nº 1, pp. 955-963, 2017.

- [111] Y. Boyjoo, Y. Cheng, H. Zhong, H. Tian, J. Pan, V. Pareek, S. Jiang, J.-F. Lamonier, M. Jaroniec y J. Liu, «From waste Coca Cola® to activated carbons with impressive capabilities for CO₂ adsorption and supercapacitors,» *Carbon*, vol. 116, pp. 490-499, 2017.
- [112] Z. Noorimotlagh, S. Mirzaee, S. Silva Martínez, S. Alava, M. Ahmadi y N. Jaafarzadeh, «Adsorption of textile dye in activated carbons prepared from DVD and CD wastes modified with multi-wall carbon nanotubes: Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamic study,» *Chemical Engineering Research and Design*, In press, accepted manuscript, 2018.
- [113] C. Gopu, L. Gao, M. Volpe, L. Fiori y J. Goldfarb, «Valorizing municipal solid waste: Waste to energy and activated carbons for water treatment via pyrolysis,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 133, pp. 48-58, 2018.
- [114] Y. Su, H. Li, G. Li, B. Gao, Q. Yue y X. Li, «Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H₃PO₄ activation,» *Bioresource Technology*, vol. 217, pp. 239-244, 2016.
- [115] B. Ruiz, N. Ferrera-Lorenzo y E. Fuente, «Valorisation of lignocellulosic wastes from the candied chestnut industry. Sustainable activated carbons for environmental applications,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, nº 2, pp. 1504-1515, 2017.
- [116] L. Guardia, L. Suárez, N. Querejeta, C. Pevida y T.A. Centeno, «Winery wastes as precursors of sustainable porous carbons for environmental applications,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 193, pp. 614-624, 2018.
- [117] A. Nasrullah, B. Saad, A. Bhat, A. Khan, M. Danish, M. Isa y A. Naeem, «Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal,» *Journal of Cleaner Production*, In press, accepted manuscript, 2018.
- [118] S. Norouzi, M. Heidari, V. Alipour, O. Rahmadian, F. Mehdi, F. Mohammadi-Moghadam, H. Nourmoradi, B. Goudarzi y K. Dindarloo, «Preparation, characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced from Date Press Cake; an agro-industrial waste,» *Bioresource Technology*, vol. 258, pp. 48-56, 2018.
- [119] M. Ruiz-Ojeda, L. Fonseca y E. Amado-González, «Optimization of Activated Carbon Production from Chicken Manure by Chemical Activation with KOH and H₃PO₄,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 50, pp. 115-120, 2016.
- [120] A. Fadhil, A. Ahmed y H. Salih, «Fuel,» *Production of liquid fuels and activated carbons from fish waste*, vol. 187, pp. 435-445, 2017.
- [121] J. Dai, L. Qin, R. Zhang, A. Xie, Z. Chang, S. Tian, C. Li y Y. Yan, «Sustainable bovine bone-derived hierarchically porous carbons with excellent adsorption of antibiotics: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation,» *Powder Technology*, vol. 331, pp. 162-170, 2018.
- [122] H. Li, S. Yang, H. Sun y X. Liu, «Production of Activated Carbon from Cow Manure for Wastewater Treatment,» *Bioresources*, vol. 13, nº 2, pp. 3135-3143, 2018.
- [123] L. Hu, Y. Peng, F. Wu, S. Peng, J. Li y Z. Liu, «Tubular activated carbons made from cotton stalk for dynamic adsorption of airborne toluene,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 80, pp. 399-405, 2017.

- [124] S. Wong, Y. Lim, N. Ngadi, R. Mat, O. Hassan, I. Inuwa, N. Mohamed y J. Low, «Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies,» *Powder Technology*, vol. 338, pp. 878-886, 2018.
- [125] K. Beltrame, A. Cazetta, P. De Souza, L. Spessato, T. Silva y V. Almeida, «Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves,» *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 147, pp. 64-71, 2018.
- [126] M. Danish, T. Ahmad, S. Majeed, M. Ahmad, L. Ziyang, Z. Pin y S. Iqbal, «Use of banana trunk waste as activated carbon in scavenging methylene blue dye: Kinetic, thermodynamic, and isotherm studies,» *Bioresource Technology Reports*, vol. 3, pp. 127-137, 2018.
- [127] M. Baysal, K. Bilge, B. Yilmaz, M. Papila y Y. Yürüm, «Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, nº 2, pp. 1702-1713, 2018.
- [128] C. Canals Batlle, *Tesis Doctoral*, Universitat de Girona, 2013.
- [129] J. Alcáñiz-Monge y M. Illán-Gómez, «Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical activation?,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 318, nº 1, pp. 35-41, 2008.
- [130] L. Lee y M. Ahmad Zaini, «Metal chloride salts in the preparation of activated carbon and their hazardous outlook,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, nº 34, pp. 16078-16085, 2016.
- [131] M. Rahman, M. Adil y A. Yusof, «Porosity Development in Activated Carbon from Palm Kernel and Coconut Shell by Chemical Activation Method,» *Research Journal of Chemistry and Environment*, vol. 16, nº 4, pp. 189-191, 2012.
- [132] Z. Chennouf-Abdellatif, B. Cheknane, F. Zermane, E. Gaigneaux, A. M. O. Hadj Sadok y N. Bouchenafa-Saib, «Preparation of activated carbon based on synthetic and agricultural wastes: applications to the adsorption of methyl orange,» *Revue des Energies Renouvelables*, vol. 18, nº 4, pp. 575-586, 2015.
- [133] S. Erdoğan, C. Başar y Y. Önal, «Particle size effect of raw material on the pore structure of carbon support and its adsorption capability,» *Particulate Science and Technology*, vol. 35, nº 3, pp. 330-337, 2017.
- [134] N. Bouchemal, M. Belhachemi, Z. Merzougui y F. Addoun, «The effect of temperature and impregnation ratio on the active carbon porosity,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 10, pp. 115-120, 2009.
- [135] S. Ching, M. Yusoff, H. Aziz y M. Umar, «Influence of impregnation ratio on coffee ground activated carbon as landfill leachate adsorbent for removal of total iron and orthophosphate,» *Desalination*, vol. 279, nº 1-3, pp. 225-234, 2011.
- [136] K. Fu, Q. Yue, B. Gao, Y. Wang y Q. Li, «Activated carbon from tomato stem by chemical activation with $FeCl_2$,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineered Aspects*, vol. 529, pp. 842-849, 2017.
- [137] A. Rivera González, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sonora, México, 1991.
- [138] V. Fierro, V. Torné-Fernández y A. Celzard, «Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 92, nº 1-3, pp. 243-250, 2006.

- [139] H. Teng, T.-S. Yeh y L.-Y. Hsu, «Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation,» *Carbon*, vol. 36, nº 9, pp. 1387-1395, 1998.
- [140] S. Bhati, J. Mahur, S. Dixit y O. Chobey, «Study on effect of chemical impregnation ratio on the surface and porous characteristics of activated carbon fabric prepared from viscose rayon,» *Carbon Letters*, vol. 15, nº 1, pp. 45-49, 2014.
- [141] A. Singh y D. Lal, «Influence of Heating Rate and Temperature on Carbon Structure and Porosity of Activated Carbon Spheres from Resole-type Phenolic Beads,» *Carbon Letters*, vol. 10, nº 2, pp. 181-189, 2009.
- [142] A. Ismail, H. Sudrajat y D. Jumbianti, «Activated carbon from durian seed by H₃PO₄ activation: preparation and pore structure characterization,» *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 10, nº 1, pp. 36-40, 2010.
- [143] X. Chen, Y. Fang, J. Zhu, F. Wang, T. Zhao y D. Fan, «Preparation and Properties of Rice Husk-based Activated Carbon Using Phosphoric Acid as Activator,» de *Proceedings of the 6th International Conference on Electronics, Mechanics, Culture and Medicine (EMCM 2015)*, China, 2015.
- [144] K. Mahmoudi, N. Hamdi y E. Srasra, «Preparation and characterization of activated carbon from date pits by chemical activation with zinc chloride for methyl orange adsorption,» *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 5, nº 6, pp. 1758-1769, 2014.
- [145] R. P. G. F. Canales Flores, E. Otazo Sánchez y A. Bolarín Miró, «Obtención de carbones activados a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color y carga orgánica en lactosuero ácido,» *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, vol. 2, pp. 1-14, 2015.
- [146] D. Cuhadaroglu y O. Uygun, «Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation,» *African Journal of Biotechnology*, vol. 7, nº 20, pp. 3703-3710, 2008.
- [147] N. Fathy, S. Ahmed y R. El-enin, «Effect of Activation Temperature on Textural and Adsorptive Properties for Activated Carbon Derived from Local Reed Biomass: Removal of *p*-Nitrophenol,» *Environmental Research, Engineering and Management*, vol. 59, nº 1, pp. 10-22, 2012.
- [148] O. Üner y Y. Bayrak, «The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundo donax*,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 268, pp. 225-234, 2018.
- [149] F. Al-Qaessi, «Production of Activated Carbon from Date Stones by Using Zinc Chloride,» *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 2010, nº 10, pp. 917-930, 2018.
- [150] X.-J. Lin, Z.-M. Yu y Y. Wu, «Preparation of activated carbon from lignin obtained by straw pulping by KOH and K₂CO₃ chemical activation,» *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 46, nº 1-2, pp. 79-85, 2012.
- [151] Y. Örkün, N. Karatepe y R. Yavuz, «Influence of Temperature and Impregnation Ratio of H₃PO₄ on the Production of Activated Carbon from Hazelnut Shell,» *Acta Physica Polonica A*, vol. 121, nº 1, pp. 277-280, 2012.
- [152] H. Benaddi, J. Rouzand, J. Conard, D. Legras y F. Beguin, «Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood,» *The American Carbon Society, Carbon Conference Archive 1995-2007*, Vols. B1 - Adsorption and Porous Carbon, pp. 396-397, 1995.

- [153] A. Martínez de Yuso, B. Rubio y M. Izquierdo, «Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons,» *Fuel Processing Technology*, vol. 119, pp. 74-80, 2014.
- [154] T. Vernersson, P. Bonelli, E. Cerrella y A. Cukierman, «*Arundo donax* cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation,» *Bioresource Technology*, vol. 83, nº 2, pp. 95-105, 2002.
- [155] A. Cazetta, A. Vargas, E. Nogami, M. Kunita, M. Guilherme, A. Martins, T. Silva, J. Moraes y V. Almeida, «NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 174, nº 1, pp. 117-125, 2011.
- [156] W. Ao, J. Fu, X. Mao, Q. Kang, C. Ran, Y. Liu, H. Zhang, Z. Gao, J. Li, G. Liu y J. Dai, «Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 92, pp. 958-979, 2018.
- [157] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques y M. Sillanpää, «An overview of the modifications methods of activated carbon for its water treatment applications,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, pp. 499-511, 2013.
- [158] Y. Gokce y Z. Aktas, «Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol,» *Applied Surface Science*, vol. 313, pp. 352-359, 2014.
- [159] A. El-Wakil, W. Abou El-Maaty y F. Awad, «Removal of Lead from Aqueous Solution on Activated Carbon and Modified Activated Carbon Prepared from Dried Water Hyacinth Plant,» *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, vol. 5, nº 2, pp. 1-14, 2014.
- [160] S. Nouha, N.-S. Souad y O. Abdelmottalabb, «Enhanced adsorption of phenol using alkaline modified activated carbon prepared from olive stone,» *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 64, nº 1, pp. 4352-4359, 2019.
- [161] H. Deveci, E. Yazici, I. Alp y T. Uslu, «Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbon,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 79, pp. 98-208, 2006.
- [162] H. Valdés, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla y C. Zaror, «Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon,» *Langmuir*, vol. 18, nº 6, pp. 2111-2116, 2002.
- [163] S. Manchester, X. Wang, I. Kulaots, Y. Gao y R. Hurt, «High capacity mercury adsorption on freshly ozone-treated carbon surfaces,» *Carbon*, vol. 46, nº 3, pp. 518-524, 2008.
- [164] D. Lee, S. Hong, K.-H. Paek y W.-T. Ju, «Adsorbability enhancement of activated carbon by dielectric barrier discharge plasma treatment,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, nº 7, pp. 2277-2282, 2005.
- [165] P. Jin, X. Jin, X. Wang, Y. Feng y X. Wang, «Biological Activated Carbon Treatment Process for Advanced Water and Wastewater Treatment,» de *Biomass Now*, IntechOpen, 2013, pp. 153-192.
- [166] SUEZ, «The BAC (biological activated carbon concept),» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2vj4qlg>. [Último acceso: 22 abril 2019].
- [167] Desotec, «Powdered Activated Carbon,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/mmmCX5M>. [Último acceso: 20 diciembre 2018].

- [168] A. C. S. Haycarb, «Activated Carbon Basics,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/wqnKLB>. [Último acceso: 20 diciembre 2018].
- [169] O. A. Carbon, «Understanding the differences between different types of activated carbon,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/ooz7ME>. [Último acceso: 20 diciembre 2018].
- [170] E. India, «Activated Charcoal Powder,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/gx12uY>. [Último acceso: 20 diciembre 2018].
- [171] Desotec, «Granular Activated Carbon,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/WgnRe6>. [Último acceso: 20 diciembre 2018].
- [172] E. I. System, «Differences between PAC and GAC,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/m5KHn7>. [Último acceso: 21 diciembre 2018].
- [173] R. Mimna y E. Forrester, «Granular Activated Carbon: A Proven Solution for PFC Removal,» 30 enero 2017. [En línea]. Available: <https://goo.gl/CLkbMT>. [Último acceso: 23 diciembre 2018].
- [174] D. A. a. D. o. D. E. Inc., «Activated Carbon Granular Coconut Shell Based 4X8 Mesh,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/K6oU8Y>. [Último acceso: 23 diciembre 2018].
- [175] N. B. o. C. & Engineers, Manufacture of Value Added Products from Rice Husk (Hull) and Rice Husk Ash (RHA), NIIR Project Consultancy Services, 2016.
- [176] C. a. K. Company, «Pelletized Activated Carbon,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/Tmdiou>. [Último acceso: 23 diciembre 2018].
- [177] T. B. Company, «Activated Carbon Pellet Testing,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/fB3G7q>. [Último acceso: 23 diciembre 2018].
- [178] N. C. P. Limited, «Activated Carbon Pellets,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/4eH4Eo>. [Último acceso: 23 diciembre 2018].
- [179] Alibaba, «High iodine value activated carbon sphere,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/DdyHyJ>. [Último acceso: 23 diciembre 2018].
- [180] H. M. S. Inc., «Activated Carbon Fiber & Activated Carbon Felt,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/VJfpBm>. [Último acceso: 27 diciembre 2018].
- [181] U. A. Division, «Activated Carbon Fibers,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/xyQoZe>. [Último acceso: 27 diciembre 2018].
- [182] T. Lee, C.-H. Ooi, R. Othman y F.-Y. Yeoh, «Activated carbon fiber - the hybrid of carbon fiber and activated carbon,» *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 36, pp. 118-136, 2014.
- [183] N. Osmond, «Activated Carbon Fibre Adsorbent Materials,» *Adsorption Science & Technology*, vol. 18, nº 6, pp. 529-539, 2000.
- [184] S. Rafiei, B. Noroozi y A. Haghi, «Carbon Nanofibers for Environmental Remediation-A comprehensive Review,» de *Engineering Materials: Applied Research and Evaluation Methods*, Canadá, Apple Academic Press, Inc., 2015, pp. 187-258.
- [185] T. U. o. T. Knoxville, «UTSI Activated Carbon Fibers (ACFs),» [En línea]. Available: <https://goo.gl/1D7Skw>. [Último acceso: 30 diciembre 2018].

- [186] D. Industry, «Carbon Fiber Prepeg Zorflex Chemviron Carbon,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/7VjR5G>. [Último acceso: 30 diciembre 2018].
- [187] Bitiba, «Filtro de carbón activo universal,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/uPdShV>. [Último acceso: 30 diciembre 2018].
- [188] M. University, «Carbon monoliths: Next generation active carbon for water purification,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/xiDwVa>. [Último acceso: 30 diciembre 2018].
- [189] Alibaba, «The Carbon Monoliths Honeycomb Activated Carbon Used for Air Purifier,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/6xn5U8>. [Último acceso: 30 diciembre 2018].
- [190] H. G. International, «Powder Activated Carbon Foams,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/LTkFff>. [Último acceso: 1 enero 2019].
- [191] H. G. International, «Granular Activated Carbon Foams,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/rvREn1>. [Último acceso: 1 enero 2019].
- [192] P. C. F. Company, «Activated Carbon Foam,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/YLsHz1>. [Último acceso: 1 enero 2019].
- [193] F.-F. T. F. Experts, «DIY Activated Carbon Foam,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/5mgqfZ>. [Último acceso: 1 enero 2019].
- [194] E. Filbertechnik, «Poret Carbon,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/JFZuvX>. [Último acceso: 1 enero 2019].
- [195] AliExpress, «Universal Black Activated Carbon Foam Sponge Air Filter Impregnated Sheet Pad,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/TpofXH>. [Último acceso: 1 enero 2019].
- [196] A. Itodo y F. Oketunde, «Activated Carbon: Spent, Regenerated and Reuse for Synthetic Dyestuff Effluent Decolorization,» *International Journal of Environmental Monitoring and Protection*, vol. 4, nº 4, pp. 29-37, 2017.
- [197] S.-H. Kow, M. Fahmi, C. Abidin, S.-A. Ong y N. Ibrahim, «Regeneration of spent activated carbon from industrial application by NaOH solution and hot water,» *Desalination and Water Treatment*, pp. 29137-29142, 2016.
- [198] L. Pan, Y. Takagi, Y. Matsui, T. Matsushita y N. Shirasaki, «Micro-milling of spent granular activated carbon for its possible reuse as an adsorbent: Remaining capacity and characteristics,» *Water Research*, vol. 114, pp. 50-58, 2017.
- [199] C. A. Carbons, «Reactivation,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/PpcGD2>. [Último acceso: 12 enero 2019].
- [200] Q. Jiuhi, «Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, nº 1, pp. 1-13, 2008.
- [201] N. Amin, «Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith,» *Desalination*, vol. 223, nº 1-3, pp. 152-161, 2008.
- [202] C. Byrne, G. Subramanian y S. Pillai, «Recent advances in photocatalysis for environmental applications,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, nº 3, pp. 3531-3555, 2018.

- [203] M. Quiroz, E. Bandala y C. Martínez-Huitle, «Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media,» de *Pesticides-Formulations, Effects, Fate*, IntechOpen, 2011, pp. 685-730.
- [204] D. Kanakaraju, B. Glass y M. Oelgemöller, «Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review,» *Journal of Environmental Management*, vol. 219, pp. 189-207, 2018.
- [205] P. Nidheesh, M. Zhou y M. Oturan, «An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes,» *Chemosphere*, vol. 197, pp. 210-227, 2018.
- [206] M. Litter, «Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares,» de *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías*, Proyecto Solar Safe Water, 2006, pp. 73-90.
- [207] M. Oturan, «An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, pp. 475-482, 2000.
- [208] D. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. Linden, J. Drewes y U. Hübner, «Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review,» *Water Research*, vol. 139, pp. 118-131, 2018.
- [209] C. Quispe, L. Astudillo, J. Villaseñor y A. Delgadillo, «Degradación de compuestos farmacéuticos en agua por ozonización,» *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 74, nº 4, pp. 260-268, 2008.
- [210] R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola y R. Marotta, «Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery,» *Catalysis Today*, vol. 53, pp. 51-59, 1999.
- [211] M.-O. Buffle, J. Schumacher, S. Meylan, M. Jekel y U. von Gunten, «Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO•-Scavengers on Ozone Decomposition and HO• Generation,» *Ozone: Science & Engineering*, vol. 28, nº 4, pp. 247-259, 2006.
- [212] W. Clayton, B. Petri y S. Huling, «Chapter 5: Fundamentals of ISCO using Ozone,» de *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, Springer Science + Business Media, 2011, pp. 193-232.
- [213] S. a. m. f. chemistry, «Hydrogen peroxide GPS Safety Summary,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/8tG714>. [Último acceso: 22 enero 2019].
- [214] J. Nawrocki y B. Kasprzyk-Hordern, «The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, nº 1-2, pp. 27-42, 2010.
- [215] E. a. potable, «El factor CT,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/MkMhRv>. [Último acceso: 23 enero 2019].
- [216] J. Chen, S. Loeb y J.-H. Kim, «LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications,» *Environmental Science: Water Research & Technology*, vol. 3, pp. 188-202, 2017.
- [217] W. Tang, «Chapter 7 Ultraviolet/Hydrogen Peroxide,» de *Physicochemical treatment of hazardous wastes*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2003, pp. 229-282.
- [218] J. Mierzwa, E. Subtil y I. Hespanhol, «UV/H₂O₂ process performance improvement by ultrafiltration and physicochemical systems for industrial effluent pretreatment,» *Revista Ambiente & Agua*, vol. 7, nº 3, pp. 31-40, 2012.
- [219] J. Bolton y C. Cotton, *The Ultraviolet Disinfection Handbook*, American Water Works Association, 2008.

- [220] J. Chang, Z.-I. Chen, Z. Wang, J. Kang, Q. Chen, L. Yuan y J.-M. Shen, «Oxidation of microcystin-LR in water by ozone combined with UV radiation: The removal and degradation pathway,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 276, pp. 97-105, 2015.
- [221] S. E. Technologies, «Advanced Oxidation Ozone UV Processes,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/RxApDY>. [Último acceso: 28 enero 2019].
- [222] S. E. Technologies, «UV Water Treatment,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/3V4sZv>. [Último acceso: 28 enero 2019].
- [223] F. Benítez, F. Real, J. Acero y F. Casas, «Assessment of the UV/Cl₂ advanced oxidation process for the degradation of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol in water systems,» *Environmental Technology*, vol. 38, n° 20, pp. 2508-2516, 2017.
- [224] J. De Laat y M. Stefan, «Chapter 9: UV/Chlorine process,» de *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, IWA Publishing, 2018, pp. 383-428.
- [225] X. Zhang, J. He, S. Xiao y X. Yang, «Elimination kinetics and detoxification mechanisms of microcystin-LR during UV/Chlorine process,» *Chemosphere*, vol. 214, pp. 702-709, 2019.
- [226] M. Asami, N. Yoshida, K. Kosaka, K. Ohno y Y. Matsui, «Contribution of tap water to chlorate and perchlorate intake: A market basket study,» *Science of The Total Environment*, Vols. 463-464, pp. 199-208, 2013.
- [227] I. Sirés, E. O. M. Brillas, M. Rodrigo y M. Panizza, «Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, n° 14, pp. 8336-8367, 2014.
- [228] B. Chaplin, «Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications,» *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 16, pp. 1182-1203, 2014.
- [229] C. Martínez-Huitle, F. Hernández, S. Ferro, M. Quiroz Alfaro y A. De Battisti, «Oxidación electroquímica: Una alternativa para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos,» *Afinidad*, vol. 521, n° 26-34, p. 63, 2006.
- [230] F. Kiyoshi Tominaga, A. dos Santos Batista, A. Silva Costa Teixeira y S. Borrely, «Degradation of diclofenac by electron beam irradiation: Toxicity removal, by-products identification and effect of another pharmaceutical compound,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, n° 4, pp. 4605-4611, 2018.
- [231] M. Fiter Cirera y V. García Albiach, «Mejora de la digestión anaerobia de fangos de depuración mediante cavitación oxidativa: CAVITOX,» 2011. [En línea]. Available: <https://goo.gl/4dmhB4>. [Último acceso: 13 febrero 2019].
- [232] K. Paździor, L. Bilińska y S. Ledakowicz, «A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment,» *Chemical Engineering Journal*, In press, Corrected Proof, 2018.
- [233] N. Mahamuni y Y. Adewuyi, «Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation,» *Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation*, vol. 17, n° 6, pp. 990-1003, 2010.

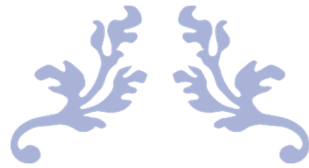
- [234] M. Gagol, A. Przyjazny y G. Boczkaj, «Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 338, pp. 599-627, 2018.
- [235] B. Jiang, J. Zheng, S. Qiu, M. Wu, Q. Zhang, Z. Yan y Q. Xue, «Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 236, pp. 348-368, 2014.
- [236] I. d. A. d. A. IAA-CSIC, «Plasmas,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/ZRKS2s>. [Último acceso: 16 febrero 2019].
- [237] M. Malik, A. Ghaffar y S. Malik, «Water purification by electrical discharges,» *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 10, pp. 82-91, 2001.
- [238] N. Remya y J.-G. Lin, «Current status of microwave application in wastewater treatment-A review,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 166, pp. 797-813, 2011.
- [239] L. Zhang, X. Guo, F. Yan, M. Su y Y. Li, «Study of the degradation behaviour of dimethoate under microwave irradiation,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, pp. 675-679, 2007.
- [240] N. Wang y P. Wang, «Study and application status of microwave in organic wastewater treatment – A review,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 193-214, 2016.
- [241] M. Ray, J. Chen, L. Wang y S. Pehkonen, «Advanced Oxidation Processes,» de *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, 2006.
- [242] N. Getoff, «Purification of drinking water by irradiation. A review,» *Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Chemical Sciences)*, vol. 105, nº 6, pp. 373-391, 1993.
- [243] D. Aljuboury, P. Palaniandy, H. Aziz y S. Feroz, «A Review on the Fenton Process for Wastewater Treatment,» *Journal of Innovative Engineering*, vol. 2(3), nº 4, pp. 1-21, 2014.
- [244] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta y R. Andreozzi, «Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 209, pp. 358-371, 2017.
- [245] J.-M. Hermann, «Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,» *Catalysis Today*, vol. 53, pp. 115-129, 1999.
- [246] J. Byrne, P. Morris Dunlop, J. Hamilton, P. Fernández-Ibáñez, I. Polo-López, P. Sharma y A. Vennard, «A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection,» *Molecules*, vol. 20, nº 4, pp. 5574-5615, 2015.
- [247] L. d. Electrónica, «Teoría del semiconductor: Introducción,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/5CwPTX>. [Último acceso: 27 febrero 2019].
- [248] S.-K. Lee y A. Mills, «Detoxification of water by semiconductor photocatalysis,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 10, nº 2, pp. 173-187, 2004.
- [249] J. Rodríguez, R. Candal, J. Solís, W. Estrada y M. Blesa, «El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones,» de *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías*, Proyecto Solar Safe Water, 2006, pp. 135-152.
- [250] R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran y I. Moon, «A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process,» *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, nº 1, pp. 64-72, 2008.

- [251] G. Z. M. Cacciato, F. Ruffino y M. Grimaldi, «TiO₂ Nanostructures and Nanocomposites for Sustainable Photocatalytic Water Purification,» de *Green Nanotechnology: Overview and Further Prospects*, IntechOpen, 2016, pp. 87-116.
- [252] S. Banerjee, D. Dionysiou y S. Pillai, «Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophobicity and photocatalysis,» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 176-177, pp. 396-428, 2015.
- [253] I. Ivanenko, T. Dontsova y Y. Fedenko, «Applications Perspectives of Nanodispersed Chalcogenides of Transition Metals in Photocatalysis,» de *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications*, Springer, pp. 99-114.
- [254] A. Hernández-Ramírez y I. Medina-Ramírez, «Semiconducting Materials,» de *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, Springer, 2015, pp. 1-40.
- [255] F. Benseeba, «Clean Energy,» de *Volume 19: Interface Science and Technology*, Elsevier, 2013, pp. 279-383.
- [256] Y. Lan, Y. Lu y Z. Ren, «Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications,» *Nano Energy*, vol. 2, pp. 1031-1045, 2013.
- [257] E. Rochow, Química inorgánica descriptiva, Reverté, S.A., 1981.
- [258] K. Hashimoto, H. Irie y A. Fujishima, «TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, nº 12, pp. 8269-8285, 2005.
- [259] D. Nunes, A. Pimentel, L. Santos, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato y R. Martins, Metal Oxide Nanostructures, Elsevier Inc., 2019.
- [260] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, Z. Ren, H. Fan y X. Yang, «Fundamental Processes in Surface Photocatalysis on TiO₂,» de *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*, Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg, 2016, pp. 361-415.
- [261] R. Riedel, «Handbook of Ceramic Hard Materials: Crystal Structures: Oxides: TiO₂,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/N434zS>. [Último acceso: 24 marzo 2019].
- [262] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sulter y M. Batzill, «Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO₂ films,» *Scientific Reports*, vol. 4, nº 4043, pp. 1-8, 2014.
- [263] A. Castedo-Rodríguez, *Tesis Doctoral*, Institut de Tècniques Energètiques, Universitat Politècnica de Catalunya, 2018.
- [264] U. o. Cambridge, «Direct and Indirect Band Gap Semiconductors,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/3kHw3N>. [Último acceso: 31 marzo 2019].
- [265] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu y J. Yu, «New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 20382-20386, 2014.
- [266] K. Kaur y C. Singh, «Amorphous TiO₂ as photocatalyst for hydrogen production: a DFT study of structural and electronic properties,» *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 291-299, 2012.
- [267] A. Mills y S.-K. Lee, «Semiconductor photocatalysis,» de *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2004, pp. 137-166.
- [268] Fernández-Rodríguez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 2015.

- [269] M. Polo-López, P. Fernández-Ibáñez y I. Oller-Alberola, Inactivación de fitopatógenos presentes en agua mediante fotocátalisis solar, Editorial CIEMAT, 2013.
- [270] Ó. Primo-Martínez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Cantabria, 2008.
- [271] A. Segneanu, C. Orbeci, C. Lazau, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. Bandas y I. Grozescu, «Waste Water Treatment Methods,» de *Water Treatment*, InTech, pp. 53-80.
- [272] C. Guillard, E. Puzenat, H. Lacheb, A. Houas y J.-M. Herrmann, «Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 7, pp. 1-9, 2005.
- [273] Y. Ye, H. Bruning, W. Liu, H. Rijnaarts y D. Yntema, «Effect of dissolved natural organic matter on the photocatalytic micropollutant removal performance of TiO₂ nanotube array,» *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, vol. 371, pp. 216-222, 2019.
- [274] A. Cavicchioli y G. Gutz, «Effect of Scavengers on the Photocatalytic Digestion of Organic Matter in Water Samples Assisted by TiO₂ in Suspension for the Voltammetric Determination of Heavy Metals,» *Journal of Brazilian Chemical Society*, vol. 13, nº 4, pp. 441-448, 2002.
- [275] M. Long, J. Brame, F. Qin, J. Bao, Q. Li y P. Álvarez, «Phosphate Changes Effect of Humic Acids on TiO₂ Photocatalysis: From Inhibition to Mitigation of Electron-Hole Recombination,» *Environmental Science & Technology*, vol. 51, pp. 514-521, 2017.
- [276] N. Ramos-Delgado, M. Gracia-Pinilla, R. Viswanathan Mangalaraja, K. O'Shea y D. Dionysiou, «Industrial synthesis and characterization of nanophotocatalysts materials: titania,» *Nanotechnology reviews*, vol. 5, nº 5, pp. 1-13, 2016.
- [277] Mapio, «Ilmenite mine in Sokndal, Rogaland, Norge.» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2Gj1jq6>. [Último acceso: 12 abril 2019].
- [278] R. Database, «Ilmenite,» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2ld7Fd3>. [Último acceso: 12 abril 2019].
- [279] R. S. o. Chemistry, «TiO₂: Manufacture of Titanium Dioxide,» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2P3VjUU>. [Último acceso: 12 abril 2019].
- [280] P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa y S. Zinya, «Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review,» de *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, IntechOpen, 2018, pp. 151-175.
- [281] A. Mamaghani, F. Haghghat y C. Lee, «Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance,» *Chemosphere*, vol. 219, pp. 804-825, 2019.
- [282] Indiamart, «Techinstro Hydrothermal Autoclave Reactor, Autoclave-TI050, Size: 50ml,» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2UVfUjD>. [Último acceso: 14 abril 2019].
- [283] C. I. L. i. L. a. I. Equipment, «Hydrothermal Autoclave Reactor CIT-HTC230-V50,» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2GIgo5J>. [Último acceso: 14 abril 2019].
- [284] M. Yahaya, M. Azam, M. Teridi, P. Singh y A. Mohamad, «Recent Characterisation of Sol-Gel Synthesised TiO₂ Nanoparticles,» de *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, IntechOpen, 2017.
- [285] I. Singh y B. Birajdar, «Novel TiO₂ Photocatalyst Using Nonaqueous Solvent- Controlled Sol-Gel Route,» de *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, IntechOpen, 2018, pp. 99-116.

- [286] L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M. Lillo-Ródenas y M. Román-Martínez, «Effect of the Preparation Method (Sol-Gel or Hydrothermal) and Conditions on the TiO₂ Properties and Activity for Propene Oxidation,» *Materials*, vol. 11, nº 2227, pp. 1-18, 2018.
- [287] J. Moma y J. Baloyi, «Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications,» de *Photocatalysts: Applications and Attributes*, IntechOpen, 2019, pp. 38-56.
- [288] W. Chaoyi, G. Zhenggang, G. Shanmin, W. Qingyao, X. Hui, W. Zeyan, H. Baibiao y D. Ying, «Ti³⁺ self-doped TiO₂ photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting and photoelectrocatalytic pollutant degradation,» *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, nº 4, pp. 726-733, 2016.
- [289] W. Fang, M. Xing y J. Zhang, «A new approach to prepare Ti³⁺ self-doped TiO₂ via NaBH₄ reduction and hydrochloric acid treatment,» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 160-161, pp. 240-246, 2014.
- [290] B. Roose, S. Pathak y U. Steiner, «Doping of TiO₂ for sensitized solar cells,» *Chemical Society Reviews*, vol. 44, nº 22, pp. 8326-8349, 2015.
- [291] R. Daghir, P. Drogui y D. Robert, «Modified TiO₂ for Environmental Photocatalytic Applications: A Review,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 3581-3599, 2013.
- [292] R. Del Ángel, J. Durán-Álvarez y R. Zanella, «TiO₂-Low Band Gap Semiconductor Heterostructures for Water Treatment Using Sunlight-Driven Photocatalysis,» de *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, IntechOpen, 2018, pp. 305-329.
- [293] M. Humayun, F. Raziq, A. Khan y W. Luo, «Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review,» *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 11, nº 2, pp. 86-102, 2018.
- [294] D. Behara, A. Upadhyay, G. Sharma, B. Kiran, S. Sivakumar y R. Pala, «Heterostructures Based on TiO₂ and Silicon for Solar Hydrogen Generation,» de *Advanced Functional Materials*, Scrivener Publishing LLC, 2015, pp. 219-282.
- [295] M. Névarez-Martínez, P. Espinoza-Montero, F. Quiroz-Chávez y B. Ohtani, «Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂,» *Avances en Química*, vol. 12, nº 2-3, pp. 45-59, 2017.
- [296] S. Moniz, S. Shevlin, D. Martin, Z.-X. Guo y J. Tang, «Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review,» *Energy & Environmental Science*, vol. 8, nº 3, pp. 731-759, 2015.
- [297] Z. Zheng, D. Li, X. Li, J. Chen, C. Cao, J. Fang, J. Wang, Y. He y Y. Zheng, «Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties,» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 168-169, pp. 408-415, 2015.
- [298] X. Li, H. Lin, X. Chen, H. Niu, J. Liu, T. Zhang y F. Qu, «Dendritic α-Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposites with improved visible light photocatalytic activity,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, pp. 9176-9185, 2016.
- [299] J. Leguizamón, C. Quiñones, H. Espinosa y V. Sarria, «Fotosensibilización de TiO₂ con un colorante comercial para fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua,» *Revista U.D.C.A. Actualidad & Divulgación Científica*, vol. 13, nº 2, pp. 185-190, 2010.
- [300] X. Li, J.-L. Shi, H. Hao y X. Lang, «Visible light-induced selective oxidation of alcohols with air by dye-sensitized TiO₂ photocatalysis,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 232, pp. 260-267, 2018.

- [301] M. Ge, J. Cai, J. Iocozzia, C. Cao, J. Huang, X. Zhang, J. Shen, S. Wang, S. Zhang, Z. K.-Q., Y. Lai y Z. Lin, «A review of TiO₂ nanostructured catalysts for sustainable H₂ generation,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, nº 12, pp. 8418-8449, 2017.
- [302] N. Allam, C.-W. Yen, R. Near y M. El-Sayed, «Energy & Environmental Science,» *Bacteriorhodopsin/TiO₂ nanotube arrays hybrid system for enhanced photoelectrochemical water splitting*, vol. 8, nº 4, pp. 2909-2914, 2011.
- [303] H. Xu, G. Li, G. Zhu, K. Zhu y S. Jin, «Enhanced photocatalytic degradation of rutile/anatase TiO₂ heterojunction nanoflowers,» *Catalysis Communications*, vol. 62, pp. 52-56, 2015.
- [304] H. Wahab y A. Hussain, «Photocatalytic oxidation of phenol red onto nanocrystalline TiO₂ particles,» *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 6, nº 3, pp. 261-274, 2016.
- [305] K. Naeem y O. Feng, «Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, pp. 527-533, 2009.
- [306] N. Aziz, P. Palaniandy, H. Aziz y I. Dahlan, «Review of the mechanism and operational factors influencing the degradation process of contaminants in heterogeneous photocatalysis,» *Journal of Chemical Research*, vol. 40, pp. 704-712, 2016.
- [307] L. Song, B. Zhu, V. Jegatheesan, S. Gray, M. Duke y S. Muthukumar, «Effect of Hybrid Photocatalysis and Ceramic Membrane Filtration Process for Humic Acid Degradation,» de *Water Scarcity and Ways to Reduce the Impact: Management Strategies and Technologies for Zero Liquid Discharge and Future Smart Cities*, Springer, 2019, pp. 95-114.
- [308] A. Kumar y P. G., «A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials,» *Material Science & Engineering International Journal*, vol. 1, nº 3, pp. 1-10, 2017.
- [309] K. Reza, A. Kurny y F. Gulshan, «Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review,» *Applied Water Science*, vol. 7, nº 4, pp. 1569-1578, 2017.
- [310] F. Hussein, «Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater,» de *Advances in Treating Textile Effluent*, IntechOpen, 2011, pp. 117-144.
- [311] I. El Saliby, A. McDonagh, L. Erdei y H. Shon, «Water reclamation by Heterogeneous Photocatalysis over TiO₂,» de *Green Technologies for Sustainable Water Management*, American Society of Civil Engineers, 2016, pp. 679-704.
- [312] R. Portela-Rodríguez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, 2008.



Capítulo 2

Síntesis de carbones activados a partir de restos de poda de palmera canaria. Caracterización y aplicación de carbones activados sintetizados y comerciales en la eliminación de Imazalil



“Ciencia es todo aquello sobre lo cual siempre cabe discusión”

José Ortega y Gasset (1883 – 1955)

Glosario

(O+N)/C	Relación de polaridad
[H ⁺]	Concentración del ion hidronio (mol·L ⁻¹)
[IMZ]	Concentración de IMZ (ng·L ⁻¹ o mg·L ⁻¹ , según contexto)
[IMZ] _e	Concentración de IMZ en disolución en el equilibrio (mg·L ⁻¹)
[IMZ] _i	Concentración inicial de IMZ (mg·L ⁻¹)
[IMZ] _t	Concentración instantánea de IMZ (mg·L ⁻¹)
[OH ⁻]	Concentración del ion hidroxilo (mol·L ⁻¹)
[PO ₄ ³⁻]	Concentración de fosfatos (mg·L ⁻¹)
ΔG	Variación de la energía libre de Gibbs (kJ·mol ⁻¹)
ΔG ⁰	Variación de la energía libre de Gibbs estándar (kJ·mol ⁻¹)
ΔH _{inm}	Entalpía de inmersión (J·g ⁻¹)
1-α	Fracción no disociada del IMZ
A	Energía de adsorción molar (J·mol ⁻¹)
Ar	Factor de frecuencia (en este capítulo, g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
ABS	Absorbancia (u.a.)
AR	Afinidad relativa (L·g ⁻¹)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials international</i>
BET	Modelo de Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Modelo de Barrett, Joyner y Halenda
C ₀	Concentración inicial de adsorbato (mg·L ⁻¹)
CAFMA	Grupo de Control Analítico de Fuentes Medioambientales de la ULPGC
calc	Subíndice que denota valor calculado con un modelo
CA-PalCan-X	Carbones activados sintetizados a partir de restos de poda de palmera canaria, siendo X el valor de la temperatura de activación-carbonización adoptado
carb	Carbonizado
C _{BET}	Constante adimensional del modelo BET
C _e	Concentración de adsorbato en disolución en el equilibrio (mg·L ⁻¹)
CE	Conductividad Eléctrica a 25 °C (μS·cm ⁻¹)
CIDIA	Centro Instrumental Químico-Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada de la ULPGC

Capítulo 2- Glosario

CypAlt	Adsorbente natural obtenido a partir del tallo de la especie <i>Cyperus alternifolius</i>
d(0.1)	Diámetro de partícula por debajo del cual se encuentra el 10 % de la población (μm)
d(0.5)	Diámetro de partícula por debajo del cual se encuentra el 50 % de la población (μm)
d(0.9)	Diámetro de partícula por debajo del cual se encuentra el 90 % de la población (μm)
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxígeno a los 5 días ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
D _p	Diámetro medio de poro o diámetro hidráulico (nm)
D _{p,m}	Promedio de 2 tamaños de poro consecutivos en la PSD (nm)
DQO	Demanda Química de Oxígeno ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
DR	Modelo de Dubinin y Radushkevich
DT ₅₀	Vida media de un plaguicida (d)
E	Módulo de desviación relativa media porcentual (%)
E ₀	Energía característica de adsorción ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
EA	Análisis Elemental
E _a	Energía de activación ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
E _{ads}	Energía media de adsorción ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
ENAC	Entidad Nacional de Acreditación
E _p	Eliminación porcentual de IMZ (%)
Est	Esterilización
exp	Subíndice que denota valor determinado experimentalmente o abreviatura que indica ajuste exponencial, según contexto
fh	Factor de hidrofobicidad
H/C	Relación de aromaticidad
h _{0,1}	Velocidad inicial de adsorción del modelo PPO ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
h _{0,2}	Velocidad inicial de adsorción del modelo PSO ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
IBR	Reactor Biológico Inmovilizado
IC	Cromatografía Iónica
IMZ	Imazalil
IMZH ⁺	Forma protonada de la molécula de IMZ

IMZ _m	Forma molecular del IMZ
IMZ _p	Forma protonada del IMZ
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
k	Constante cinética, en este capítulo k ₂
k ₁	Constante cinética del modelo PPO (min ⁻¹)
k ₂	Constante cinética del modelo PSO (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
K _a	Constante de disociación ácida
K _b	Constante de disociación básica
K _d	Coefficiente de distribución (mL·g ⁻¹)
K _F	Constante de Freundlich [(mg·g ⁻¹)·(L·mg ⁻¹) ^{1/n}]
K _L	Constante de Langmuir (L·mg ⁻¹)
K _{OC}	Coefficiente de adsorción de carbono orgánico (L·kg ⁻¹)
K _{OW}	Coefficiente de partición octanol-agua
K _w	Producto iónico del agua (1.01·10 ⁻¹⁴ a 25 °C)
L ₀	Tamaño medio de microporo (nm)
Lav	Lavado
Lig. com.	Lignina comercial
LMA	Laboratorio de Materiales Avanzados de la UA
m	Masa de adsorbente natural o de carbón activado (g)
m _{CA}	Masa obtenida de carbón activado (g)
m _P	Masa de precursor (g)
N	Número de datos experimentales sometidos a correlación matemática con el modelo correspondiente
n	Exponente de Freundlich
NA	Número de Avogadro (6.022·10 ²³)
n.c.	Dato no calculado
n.d.	Dato no disponible
n.dt.	Valor no detectado por la sonda EDX
n _a	Moles de N ₂ gas adsorbido (mol STP·g ⁻¹)
n _{mono}	Capacidad de adsorción monocapa del modelo BET (mol·g ⁻¹)
P	Contenido de fósforo superficial (%)
P/P ₀	Presión relativa
PalCan	Adsorbente natural obtenido a partir de restos de poda de palmera canaria

Capítulo 2- Glosario

PalCan/SL	Adsorbente natural obtenido a partir de restos de poda de palmera canaria sin lavar
pH _i	Valor de pH inicial
pH _{ZPC}	Valor del pH en el punto de carga cero
PlaCav	Adsorbente natural obtenido a partir de la hoja de platanera subgrupo <i>cavendish</i>
pol	Ajuste polinómico
PPO	Modelo cinético de pseudo-primer orden
PSD	Distribución de Tamaño de Poro
PSO	Modelo cinético de pseudo-segundo orden
P _{STP}	Presión estándar (1·10 ⁵ Pa)
q _e	Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg·g ⁻¹)
q _m	Capacidad máxima de adsorción en el modelo de Dubinin-Radushkevich en fase líquida (mg·g ⁻¹)
q _{mon}	Capacidad máxima de adsorción para completar la monocapa en el modelo de Langmuir (mg·g ⁻¹)
q _t	Capacidad de adsorción instantánea (mg·g ⁻¹)
R	Constante de los gases ideales (8.314 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
R ²	Coefficiente de determinación
R _a	Ratio de agua
Rep	Réplica
RI	Relación de impregnación
R _L	Factor de separación del modelo de Langmuir
RLS	Etapa Limitante de Velocidad
R _{mes}	Relación de mesoporosidad
R _{micr}	Relación de microporosidad
RMSE	Raíz del Error Cuadrático Medio
R _p	Rendimiento de producción (%)
S _{BET}	Área superficial específica (m ² ·g ⁻¹) determinada mediante el modelo BET
Sec	Secado
SEGAI	Servicio General de Apoyo a la Investigación de la ULL
SEM-EDX	Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a sonda de Análisis de Energías Dispersivas de rayos X
STP	Condiciones estándar de temperatura (0 °C) y presión (1·10 ⁵ Pa)

Capítulo 2- Glosario

T	Temperatura (°C o K, según contexto)
t	Tiempo de contacto adsorbato-adsorbente natural o carbón activado (min)
T _{a-c}	Temperatura de activación-carbonización (°C)
t _e	Tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio de adsorción (min)
TOC	Carbono Orgánico Total (mg·L ⁻¹)
T _{part}	Tamaño de partícula (μm)
Trit-tam	Trituración y tamizado
T _{STP}	Temperatura estándar (0 °C)
T _u	Turbidez (NTU)
UA	Universidad de Alicante
ULL	Universidad de La Laguna
ULPGC	Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
V	Volumen de disolución en el reactor en el instante previo a la extracción de la alícuota en las cinéticas de adsorción o volumen de muestra en las isotermas de adsorción (L)
V _a	Volumen adsorbido específico de N ₂ gas adsorbido (cm ³ STP·g ⁻¹)
V _c	Volumen de agua consumido en la etapa de lavado del carbonizado (L)
V _{mes}	Volumen de mesoporos (cm ³ ·g ⁻¹)
V _p	Volumen de poros (cm ³ ·g ⁻¹)
V _{part}	Volumen de partícula (%)
V _t	Volumen de agua contaminada que puede ser tratado con la cantidad de carbón activado obtenida (L)
W ₀	Volumen de microporos (cm ³ ·g ⁻¹)
W ₀ +V _{mes}	Volumen de microporos (cm ³ ·g ⁻¹) + volumen de mesoporos (cm ³ ·g ⁻¹)
y _{BET}	Ordenada del modelo BET (g·mol ⁻¹)
α	Fracción disociada del IMZ
β	Coefficiente de afinidad de Dubinin-Radushkevich (en modelo para fase gas, adimensional, 0.34 para el N ₂) y constante de Dubinin-Radushkevich (en modelo para fase líquida, mol·J ⁻¹) ² , según contexto
ε	Potencial de Polanyi (J·mol ⁻¹)
λ	Longitud de onda (nm)
σ _{N2}	Área de la sección transversal de la molécula de N (0.162 nm ²)

2.1 Introducción

2.1.1 La palmera y el aprovechamiento de sus desechos

La palmera canaria *Phoenix canariensis* es endémica de las Islas Canarias [1]. Su belleza y su fácil adaptación a diversos climas y terrenos hacen que sea una especie presente en multitud de lugares de la geografía mundial, en especial en la zona mediterránea [2]. De acuerdo con el Atlas Rural de Gran Canaria [3], esta palmera está presente en todas las islas del archipiélago canario y, en Gran Canaria, se localiza preferentemente en la zona baja de la isla y en medianías. En Gran Canaria, existen 250 palmerales silvestres no urbanos que ocupan una extensión de 52.9 km², lo que supone el 3.7 % de la superficie de la isla [4]. Algunos de estos palmerales se localizan en el Barranco Guiniguada, en el Barranco de Tirajana (Sorrueda-Ingenio), en el Barranco de Fataga (Arteara), en la desembocadura del Barranco de Maspalomas y en Tafira [3].



Fig. 2. 1- Palmeral en un paraje de las Islas Canarias. Fuente: [3].

La palmera canaria posee un único tronco, con un diámetro que oscila entre los 70 y 80 cm y con una altura media entre 12 y 15 m, aunque puede superar los 20 m [5]. Su copa es grande, frondosa y densa, con un número de hojas entre 70 y 100, con una longitud de 6 a 7 m [5]. Las hojas de esta especie son pinnadas y están constituidas por 100 folíolos,

aproximadamente [5]. Sus frutos se disponen en racimos espesos y ramificados y, a pesar de ser comestibles, su sabor es amargo y su textura áspera.

La poda de la palmera se realiza por motivos de seguridad, por adaptación del ejemplar al emplazamiento donde se encuentra ubicado o por motivos estéticos u ornamentales ya que, desde el punto de vista biológico, se aconseja no podarla, pues las hojas secas actúan como protección frente a agentes meteorológicos adversos y proporcionan materia orgánica al desprenderse [6]. La frecuencia de poda es función de la especie de palmera y de otros factores, pero, por lo general, se efectúa cuando hay exceso de hojas secas o bien cada 2 – 4 años [6].

De acuerdo con el Ayuntamiento de Las Palmas de Gran Canaria, los restos de poda no tienen la consideración de residuos domésticos, lo que implica que no pueden verterse en los contenedores de basura orgánica doméstica ni en los de recogida selectiva [7]. En el caso de las palmeras, las acciones de poda, retirada de restos o trasplantes requieren de un permiso del Servicio de Parques y Jardines, y dichas acciones deben ser realizadas por empresas o trabajadores acreditados por el Servicio de Sanidad Vegetal del Gobierno de Canarias [7]. El traslado de los restos de poda al Complejo Medioambiental del Salto del Negro requiere también de un permiso expedido por el Servicio de Parques y Jardines [7].

Según el Plan Integral de Residuos de Canarias, aprobado por el Decreto 161/2001 del 30 de julio, recogido en el Boletín Oficial de Canarias número 134 del 15 de octubre de 2001, los restos de poda de palmera se han aprovechado, tradicionalmente, en agricultura, artesanía y ganadería. Así, los agricultores distribuyen las hojas de palmera, enteras o troceadas, sobre el terreno con el propósito de retener la humedad y evitar pérdidas de agua por evaporación, lo que reduce el consumo de agua de riego. Los artesanos las utilizan para confeccionar cestas y esteras, y los ganaderos como forraje para el ganado. Paralelamente

a estos usos tradicionales, la comunidad científico-tecnológica se ha enfrascado en la búsqueda de usos alternativos que permitan valorizar los desechos de la palmera.

En esta línea, García-Otuño *et al.* [8] han fabricado aglomerados a partir de la base de las hojas de la palmera *Phoenix canariensis*, utilizando almidón de patata como agente aglutinante natural.

Por su parte, la empresa Eona Biomasa, en su planta de Santa Pola, Alicante, produce fertilizante orgánico natural y biocombustible en forma de astillas, *pellets* y briquetas para su uso en calderas de biomasa a partir de hojas de palmeras afectadas por la plaga conocida como *picudo rojo* [9].

Asimismo, Ferrer *et al.* [10] han producido celulosa nanofibrilada a partir de las fibras de los racimos vacíos de frutos de la especie *Elaeis guineensis* (palma africana o palma aceitera). Dal Prá *et al.* [11] han investigado la obtención de compuestos bioactivos, con propiedades antioxidantes y de protección solar, a partir de las fibras de la misma especie de palmera mediante extracción con CO₂ y gases licuados del petróleo.

Por otro lado, Al-Khasman *et al.* [12] han empleado las hojas de la especie *Phoenix dactylifera* (palma datilera) a modo de “biomonitores” para evaluar la polución aérea metálica producida por la presencia de hierro, plomo, zinc, níquel, cobre y cromo en regiones áridas y semi-áridas de Jordania.

Además de las alternativas de uso mencionadas, existen otras aplicaciones medioambientales que guardan mayor relación con esta Tesis. Es el caso del aprovechamiento de estos desechos como adsorbentes naturales o biosorbentes, y como precursores en la síntesis de carbones activados para la eliminación de contaminantes de diversa naturaleza. Según Fomina y Gadd [13], el término *biosorbente* engloba diferentes

tipos de materiales de origen biológico, tales como biomasa microbiana (arqueas, bacterias, hongos filamentosos, levaduras y microalgas), algas (macroalgas), residuos industriales (procedentes de fermentaciones, y lodos aerobios y anaerobios), residuos agrícolas (p.ej., cáscaras de frutas), residuos naturales (esencialmente, desechos de plantas) y otros materiales como el quitosano⁶².

En lo que respecta a su utilización como biosorbentes, Khelaifia *et al.* [14] emplearon huesos de fruto de palmera para eliminar Cr (VI) en matriz de agua destilada. Setiabudi *et al.* [15] utilizaron hojas de *Elaeis guineensis* para adsorber Azul de Metileno en agua desionizada. Sidik *et al.* [16] usaron hojas de la misma especie y las modificaron con ácido láurico para eliminar aceite del petróleo inmerso en agua destilada. Y Riahi *et al.* [17] aplicaron las fibras del tronco de *Phoenix dactylifera* para adsorber fosfatos en la misma matriz.

En cuanto al empleo de estos residuos como precursores de carbones activados, Soliman *et al.* [18] sintetizaron estos materiales mediante activación química con H₂SO₄ a partir de hojas de *Phoenix dactylifera* para eliminar Pb (II) en agua desionizada. El-Shafey *et al.* [19] fabricaron estos adsorbentes mediante impregnación con KOH a partir de folíolos de la misma especie para adsorber Azul de Metileno en agua desionizada. El-Shafey *et al.* [20] también produjeron carbones activados a partir del desecho anterior mediante tratamiento químico con H₂SO₄ para eliminar ciprofloxacina⁶³ en la misma matriz. Y Wirasnita *et al.* [21] obtuvieron estos adsorbentes a partir del racimo de frutos vacío de la especie *Elaeis guineensis* mediante activación química con ZnCl₂ para retirar bisfenol A de una disolución de agua destilada-etanol.

⁶² Polisacárido lineal compuesto de cadenas, con distribución aleatoria, de β -(1-4) D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina. Procede, principalmente, de los exoesqueletos de los crustáceos.

⁶³ Antibiótico de la familia de las quinolonas.

El Campus Universitario de Tafira Baja de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC) se encuentra a 10 km del centro de la ciudad. Dentro del Campus, se halla el Parque Científico-Tecnológico, en cuyo seno se localizan las instalaciones del Centro Instrumental químico-físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA), en el que se ha desarrollado el grueso del trabajo experimental de esta Tesis. En 2006, este Campus contaba con más de 2000 ejemplares de palmera distribuidas en los jardines y en el palmeral de Salvago [22]. El palmeral de Salvago es uno de los más antiguos de la isla y está constituido, fundamentalmente, por palmeras *Phoenix canariensis* [23]. En 2013, la ULPGC, en colaboración con el Cabildo de Gran Canaria y el Ayuntamiento de Las Palmas de Gran Canaria, retiraron 80000 kg de restos vegetales de este palmeral, mayoritariamente hojas secas de palmera, que trasladaron al vertedero [23].



Fig. 2. 2- Acumulación de hojas secas de palmera en el palmeral de Salvago, en el Campus Universitario de Tafira Baja. Fuente: [23].

La ingente cantidad de desechos de palmera que se genera en el Campus requiere la puesta en marcha de estrategias que permitan su aprovechamiento y valorización.

2.1.2 El Imazalil como contaminante de las aguas

El Imazalil (IMZ) o 1-[2-(2,4-diclorofenil)-2-(2-propenilo)etil] 1-H-imidazol es un fungicida

muy utilizado para proteger los cultivos de frutas y hortalizas, y para prevenir la pudrición post-cosecha, lo que permite prolongar la vida de estos productos en el mercado [24].

Pertenece al grupo de los derivados del imidazol y triazol, y su acción se basa en la inhibición de la síntesis de las paredes celulares fúngicas mediante interferencia con la enzima del citocromo P450 [24]. Algunas propiedades de este fungicida se recogen en la *tabla 2.1*. Su fórmula desarrollada y su estructura tridimensional se muestran en la *figura 2.3*.

Tabla 2. 1- Propiedades del IMZ. Fuentes: [25, 26].

K_{oc} ($L \cdot kg^{-1}$)	$\log K_{ow}$	Solubilidad en agua ($mg \cdot L^{-1}$)	Constante de Henry ($atm \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$)	pK_a	Masa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)
4753	4.10	1400	$2.6 \cdot 10^{-9}$	6.53	297.17976

K_{oc} : coeficiente de adsorción de carbono orgánico.

K_{ow} : coeficiente de partición octanol-agua.

Solubilidad a 20 °C.

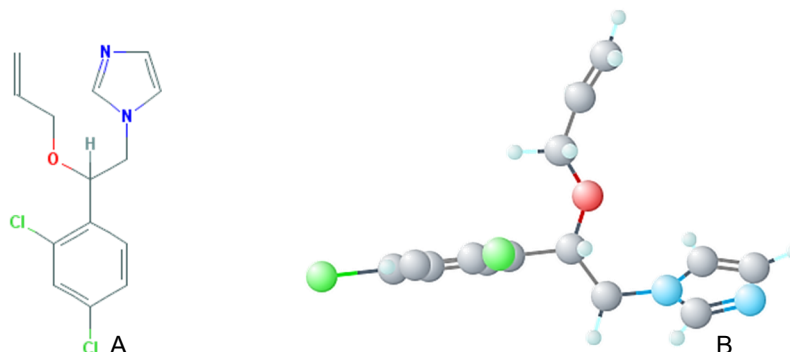


Fig. 2. 3- A) Fórmula desarrollada y B) estructura tridimensional del IMZ. Fuente: [26].

El Registro de Productos Fitosanitarios del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España [27] incluye 22 formulaciones diferentes para la sustancia activa IMZ. Una de estas formulaciones es el Imazalil 7.5 % (sulfato) [SL] P/V que, a su vez, incluye 5 productos comerciales: decozzil S-7.5, fecundal S-7.5, citrosol 7.5 LS, stock LS y fruitgard-IS-7.5. El fruitgard-IS-7.5, con número de registro 24335, comercializado por el titular Fomesa Fruitech S.L., se utiliza asiduamente en las empaquetadoras de plátanos de

Canarias para prevenir la enfermedad post-cosecha conocida como pudrición de corona (*figura 2.4*), causada por diversas especies fúngicas como *Acremonium* sp., *Alternaria alternata*, *Cladosporium* spp. y *Colletotrichum* sp., entre otras [28].



Fig. 2. 4- Manilla de plátanos afectada por pudrición de corona o *crown rot*. Fuente: [28].

La aplicación de este fungicida sobre los racimos de plátanos mediante el sistema cascada o el sistema de pulverización [29] genera agua contaminada que debe ser convenientemente depurada mediante sistemas homologados en las centrales hortofrutícolas, o bien retirada y gestionada por una entidad autorizada para su tratamiento [30]. Sin embargo, se tiene constancia de compañías hortofrutícolas que ni implementan la depuración *in-situ* ni la gestión mediante entidades especializadas, y vierten estos efluentes directamente a la red de saneamiento, lo que supone un problema medioambiental debido a la bioacumulación y a los efectos tóxicos que estos productos fitosanitarios producen en los diferentes organismos de la cadena trófica [31].

El IMZ es catalogado por la Organización Mundial de la Salud como “*moderadamente peligroso* (categoría II)” y como “*probablemente carcinógeno*” por la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos [32]. De acuerdo con Jin *et al.* [24], este fungicida está asociado a embriotoxicidad, malformación, disrupción endocrina, neurotoxicidad, genotoxicidad e incluso muerte en algunas especies. Estudios recientes han demostrado el

fuerte impacto negativo del IMZ en el desarrollo de diversas especies acuáticas como el *Danio rerio* (pez cebra) [24] (figura 2.5A), un organismo que se emplea como modelo en toxicología acuática, y de la ascidia⁶⁴ solitaria *Phallusia mammillata* [33] (figura 2.5B).

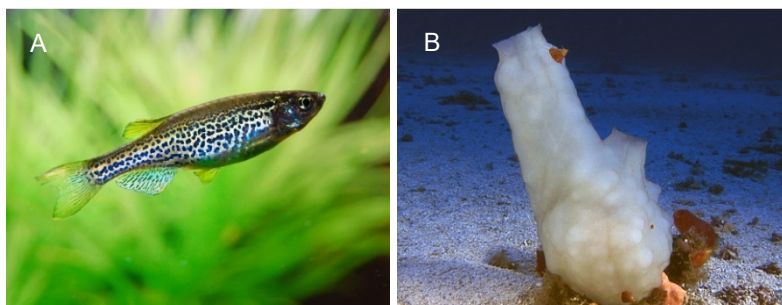


Fig. 2. 5- A) *Danio rerio* y B) *Phallusia mammillata*. Fuentes: [34, 35].

Debido a la reducida biodegradabilidad del IMZ, las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) convencionales son incapaces de eliminarlo de manera eficiente [36]. En 2013, se publicó un trabajo desarrollado por Campo *et al.* [37] en el cual se evaluó la eficiencia de eliminación de numerosos pesticidas en 15 EDARs localizadas en las cuencas del Ebro, Guadalquivir, Llobregat y Júcar, todas con tratamiento biológico como tratamiento secundario. La *tabla 2.2* incluye las concentraciones de IMZ a la entrada y a la salida de las EDARs, y los porcentajes de eliminación correspondientes para el año 2010.

Tabla 2. 2- Concentración de IMZ a la entrada y salida de las EDARs con tratamiento convencional.

Fuente: [37].

Ubicación de las EDARs (Cuenca)	[IMZ] entrada (ng·L ⁻¹)	[IMZ] salida (ng·L ⁻¹)	Eliminación (%)
Ebro	2121	1171	44.8
Guadalquivir	211	n.d.	n.c.
Júcar	676	629	7.0
Llobregat	87	99	-13.8

n.d.: dato no disponible, n.c.: dato no calculado.

⁶⁴ También conocida como *patata de mar*, es una clase de animal que se encuentra en los mares, anclada a conchas o rocas.

La mayor eliminación de IMZ se alcanzó en las EDARs ubicadas en la cuenca del Ebro, aunque no alcanzó el 50 %, mientras que en las EDARs localizadas en la cuenca del Júcar la eliminación no llegó al 10 %, y las EDARs situadas en la cuenca del Llobregat no lograron eliminar este fungicida como refleja el valor negativo obtenido para el porcentaje de eliminación. Esta eficiencia de remoción limitada requiere la puesta en marcha de técnicas alternativas que permitan reducir la concentración de IMZ hasta un nivel adecuado que posibilite el vertido de las aguas tratadas con garantía medioambiental. En esta línea, en los últimos años, se han desarrollado diversos estudios para eliminar este fungicida mediante diferentes tecnologías.

Hazime y colaboradores han publicado recientemente diversos trabajos [38, 39, 40] sobre la eliminación de IMZ mediante diferentes técnicas fotocatalíticas. En 2012 [38], estudiaron la eliminación de IMZ mediante el sistema UV/TiO₂ utilizando 2 alcoholes, metanol e isopropanol, como secuestradores del radical hidroxilo para evaluar el papel de esta especie en la degradación del fungicida. Pudieron determinar que la degradación transcurre, principalmente, por ataque de este radical, pues observaron una inhibición del 80 % en la degradación en presencia de isopropanol.

En 2013 [39], estos investigadores evaluaron la eliminación de IMZ mediante el sistema UV/TiO₂/K₂S₂O₈. La función del K₂S₂O₈ en este sistema era doble: secuestrar electrones y promover la formación de radicales sulfatos que aceleran la eliminación del fungicida. Estudiaron el efecto del pH, de la carga de fotocatalizador, de la concentración de IMZ y de la concentración de K₂S₂O₈ en la eficiencia de eliminación. Realizaron ensayos con *tert*-butanol, secuestrador de radicales hidroxilos, para discernir qué especie radicalaria, hidroxilo o sulfato, era la principal responsable de la degradación a diferentes valores de pH. Estos autores determinaron que, para conseguir una rápida eliminación de este fungicida a

una concentración inicial de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, se requieren valores de pH ácidos entre 3 y 4, una carga de TiO_2 de $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y una concentración de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en torno a $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Comprobaron que a pH ácido el radical sulfato es el que juega un papel primordial en la degradación del IMZ, mientras que a pH básico la especie hidroxilo es la principal responsable de la degradación.

En 2014 [40], estos autores compararon la eliminación de IMZ a diferentes valores de pH, mediante 3 sistemas: UV/ TiO_2 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, y utilizaron *tert*-butanol para determinar los radicales claves en cada uno de ellos. Para el sistema UV/ TiO_2 , observaron mayor eliminación a valores de pH básicos, a los cuales la velocidad de degradación está limitada por la adsorción del IMZ sobre las partículas de TiO_2 . Para el sistema UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, la máxima eliminación fue registrada a valores de pH ácidos, a los cuales la velocidad de degradación está determinada por la adsorción de las moléculas de persulfato en la superficie del fotocatalizador. Para el sistema UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, observaron que el pH no ejerce un papel relevante en la eliminación, y la concentración de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ parece ser el factor principal que gobierna la velocidad de degradación del IMZ. A valor de pH 6.5 y a una relación $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8:\text{IMZ}$ 100:1, el radical hidroxilo es el responsable del 67.6 % de la degradación en el sistema UV/ TiO_2 , del 3.1 % en UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y del 33.2 % en UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. De acuerdo con estos resultados, en el sistema UV/ TiO_2 la especie radicalaria hidroxilo es la principal responsable de la degradación, en el sistema UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ lo es el radical sulfato, y en el sistema UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ambas especies están involucradas en la eliminación de este fungicida.

Asimismo, Santiago y colaboradores han publicado en los últimos años varios trabajos [41, 31, 42, 36, 43] relacionados con la eliminación de este fungicida mediante distintos procesos fotocatalíticos. En 2011 [41], estudiaron la eliminación de IMZ, a una concentración inicial

de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mediante 3 técnicas: fotocátalisis heterogénea con TiO_2 en suspensión, fotocátalisis heterogénea con TiO_2 en combinación con carbón activado (en suspensión) y Fenton. En términos de degradación, el proceso Fenton resultó ser el más eficiente, logrando una reducción de la concentración de IMZ del 97.4 % tras el primer minuto de tratamiento. En términos de mineralización, el sistema UV/ TiO_2 con 7 % de carbón activado permitió alcanzar la mayor mineralización (próxima a la obtenida para el sistema exento de este adsorbente) a la mayor velocidad. En cuanto a la toxicidad, el mejor comportamiento fue registrado para el sistema con carbón activado. A los 60 min, en el caso del proceso Fenton, existía aún carácter tóxico. Estos autores achacaron dicha toxicidad a la presencia de H_2O_2 a nivel de trazas, pues optaron por no adicionar catalasa debido a la reducida concentración de H_2O_2 utilizada ($0.25 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$).

En 2013 [31], evaluaron la eliminación de IMZ mediante fotocátalisis heterogénea, utilizando fotocatalizadores comerciales y de síntesis propia, en suspensión. Estudiaron el efecto del pH, de la carga de fotocatalizador y de la concentración inicial de IMZ en la eliminación de este fungicida, e identificaron los principales fotoproductos generados en el proceso de degradación. Observaron una mayor mineralización a valor de pH 5 y pudieron comprobar el mejor comportamiento de su fotocatalizador, EST-1023, frente al comercial Evonik® TiO_2 P25 a cargas superiores a $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. También verificaron la formación de ácidos acéticos imidazólicos, aniones cloruros y nitratos, y cationes amonio como consecuencia de la degradación del IMZ mediante esta técnica fotocatalítica.

En 2014 [42], profundizaron en la eliminación de IMZ mediante la técnica anterior, y evaluaron el efecto de diferentes especies iónicas en la degradación y mineralización. En concreto, analizaron la influencia de los iones Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Al^{3+} y Ca^{2+} , detectados en un efluente real generado por una compañía hortofrutícola de la región. Comprobaron que

la adsorción de Cl^- y SO_4^{2-} sobre la superficie del fotocatalizador inhibe la mineralización a valores de pH ácidos, y detectaron un fenómeno similar para el HCO_3^- a un valor de pH neutro. Respecto a los cationes, observaron que el Al^{3+} dificulta sustancialmente la eliminación del IMZ debido a su adsorción sobre la superficie del fotocatalizador y la consiguiente modificación de su química superficial.

En 2015 [36], estudiaron la eliminación de IMZ mediante fotocatálisis heterogénea *soportada*, empleando fotocatalizadores comerciales y de síntesis propia depositados mediante *dip-coating* sobre 3 soportes diferentes: espuma de alúmina, ladrillo refractario y vidrio de borosilicato. Estos autores observaron una ralentización en la degradación del fungicida en los sistemas *soportados* en comparación con el fotocatalizador en suspensión. Comprobaron que el tratamiento térmico a 450 °C mejoró la adhesión del fotocatalizador a los soportes y aumentó la velocidad de degradación. El sistema TiO_2 -espuma de alúmina calcinado alcanzó la mayor degradación, y la mineralización lograda fue similar a la obtenida por la configuración TiO_2 -vidrio de borosilicato. El sistema TiO_2 -ladrillo refractario calcinado exhibió el peor comportamiento en términos de degradación y mineralización. En cuanto a la reutilización, detectaron una desactivación sustancial en el sistema TiO_2 -espuma de alúmina calcinado a partir del tercer ciclo de uso, mientras que la degradación se mantuvo estable y la mineralización decayó progresivamente, y no tan acusadamente, para la configuración TiO_2 -vidrio de borosilicato. En los ensayos de regeneración, aplicados al sistema con vidrio, verificaron que el lavado con agua permitió restaurar la tasa de mineralización.

En 2016 [43], investigaron la eliminación de IMZ a una concentración de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en diferentes matrices de agua (desionizada, sintética y efluente real) mediante los procesos Fenton y foto-Fenton. En matriz de agua desionizada, comprobaron que las cantidades

óptimas de Fe (II) y H₂O₂ fueron notablemente inferiores para el proceso foto-Fenton ([Fe (II)] = 2.5 mg·L⁻¹ y [H₂O₂] = 77 mg·L⁻¹) respecto al Fenton ([Fe (II)] = 60 mg·L⁻¹ y [H₂O₂] = 153 mg·L⁻¹). En matriz sintética (con iones Cl⁻, SO₄²⁻ y Ca²⁺), para el proceso foto-Fenton, fue necesario aumentar la concentración de Fe (II) desde 2.5 hasta 10 mg·L⁻¹, pues la presencia de los aniones Cl⁻ y SO₄²⁻ inhibe el proceso al reducir la concentración de Fe (II) y Fe (III) disponible, debido a la formación de diferentes complejos como Fe(Cl)₂²⁺, Fe(Cl)₂⁺ y FeSO₄⁺. Los ensayos realizados a escala semi-piloto con efluente real permitieron determinar que la técnica foto-Fenton es apropiada para la correcta eliminación del IMZ, logrando detoxificación completa para una energía acumulada de 20 kJ·L⁻¹.

Los trabajos de Hazime y colaboradores [38, 39, 40] y de Santiago y su equipo [41, 31, 42, 36, 43] se basan en la aplicación de técnicas fotocatalíticas (fotocatálisis homogénea y heterogénea) para la remoción de IMZ en fase acuosa. No obstante, otras tecnologías también han sido aplicadas con la misma finalidad como recoge la literatura.

En 2015, Jiménez-Tototznintle *et al.* [44] publicaron un trabajo en el que estudiaron la eliminación de IMZ, acetamiprid y tiabendazol presentes en un efluente real procedente de una planta de procesamiento de cítricos, mediante un sistema constituido por un Reactor Biológico Inmovilizado (IBR) y una planta piloto solar con TiO₂ depositado sobre perlas de vidrio como tratamiento terciario. En particular para el IMZ, estos investigadores observaron una reducción de su concentración desde 86.1 hasta 9.0 µg·L⁻¹ debido al tratamiento en continuo en el IBR, donde no detectaron adsorción de este fungicida en la biomasa. El tratamiento en planta piloto solar con TiO₂ fijado sobre perlas de vidrio y con una adición inicial de 500 mg·L⁻¹ de H₂O₂ permitió lograr la degradación completa del IMZ a una energía acumulada UV de solo 4 kJ·L⁻¹. No obstante, a dicha energía acumulada, la concentración de H₂O₂ residual fue elevada, próxima a 400 mg·L⁻¹.

En el mismo año, Karas *et al.* [45] divulgaron un estudio en el que evaluaron la disipación y sorción⁶⁵ de IMZ, tiabendazol, *orto*-fenilfenol, difenilamina y etoxiquina, productos empleados en empaquetadoras de frutas, en lodo de digestión anaerobia, lodo de digestión aerobia y en biofiltros compuestos por terreno, paja y sustrato agotado empleado en el crecimiento del hongo comestible *Pleurotus ostreatus* (seta ostra). Respecto a la disipación, la *vida media* o DT50 de un plaguicida se define como el tiempo en días requerido para transformar el 50 % del mismo en otras sustancias en los compartimentos suelo y agua [46]. En el caso del IMZ, estos investigadores observaron la siguiente tendencia para el parámetro DT50: lodo de digestión aerobia (257.6 d) > lodo de digestión anaerobia (108.3 d) > biofiltro 100 % terreno (79.3 d) > biofiltro 50 % terreno-50 % paja (58.3 d) > biofiltro 25 % terreno-25 % sustrato hongo-50 % paja (46 d) > biofiltro 25 % terreno-50 % sustrato hongo-25 % paja (28.6 d) > biofiltro 50 % terreno-50 % sustrato hongo (19.9 d). La disipación del IMZ en los biofiltros resultó más efectiva en comparación con los lodos, obteniéndose el menor DT50 para el biofiltro constituido por una proporción terreno:sustrato de hongo 1:1. En comparación con el *orto*-fenilfenol, la difenilamina y la etoxiquina, el IMZ y el tiabendazol exhibieron los mayores valores de DT50, indicativo de su mayor persistencia en estos medios. Estos autores atribuyeron esta elevada permanencia a la moderada sorción observada para ambos compuestos sobre los diferentes lechos evaluados.

En 2016, Lv *et al.* [25] publicaron un trabajo en *Water Research* en el que incluyeron los resultados obtenidos en la eliminación de IMZ y tebuconazol mediante mesocosmos⁶⁶ (figura 2.6) constituidos por diferentes especies de plantas utilizadas en humedales: *Typha latifolia* (espadaña), *Phragmites australis* (carrizo), *Iris pseudacorus* (lirio amarillo), *Juncus effusus* (junco de esteras) y *Berula erecta* (arsafraga). El sustrato de estos mesocosmos

⁶⁵ Proceso concomitante de absorción y adsorción.

⁶⁶ Sistemas experimentales, al aire libre, que examinan el ambiente natural bajo condiciones controladas.

estaba constituido por una capa de 4 cm de grava en el fondo, un material geotextil, 10 cm de arena y 4 cm de grava en la superficie. Estos autores evaluaron el efecto de la carga hidráulica, de la concentración de entrada de pesticida y de la estación (verano e invierno) en la eliminación de ambos fungicidas. *Grosso modo*, pudieron determinar que los fenómenos de sorción en el sustrato y fitoacumulación contribuyen, en escasa medida, a la eliminación de estos pesticidas, siendo la degradación microbiana y la fitodegradación los mecanismos principales responsables de la remoción.

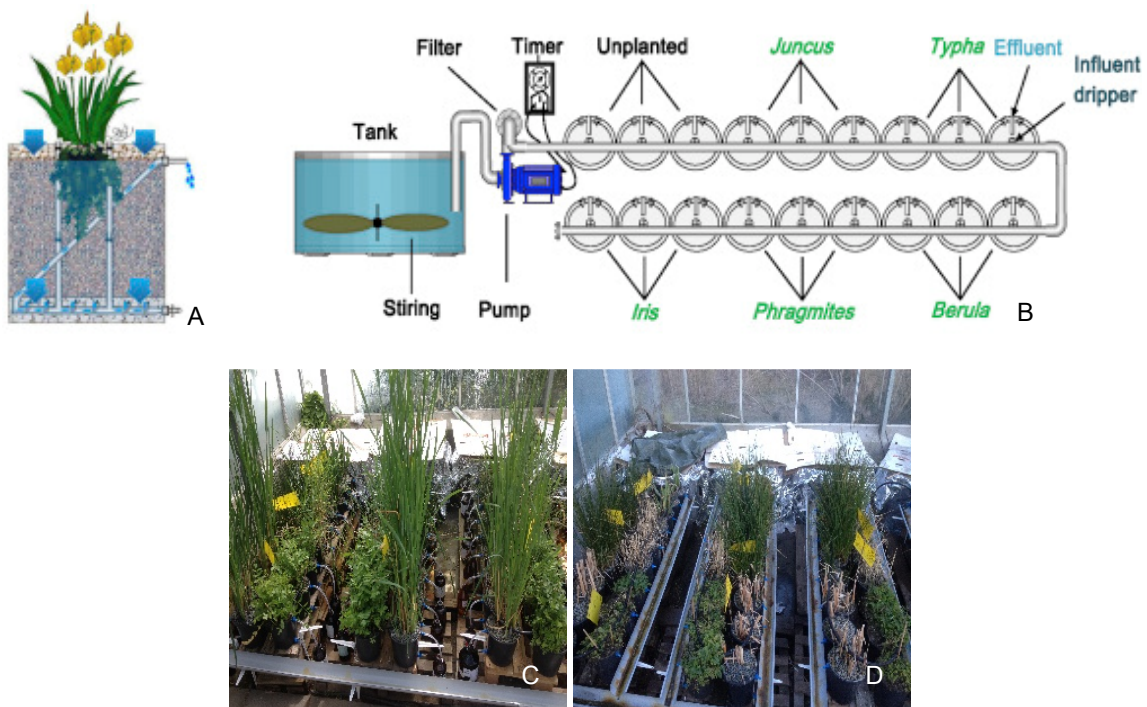


Fig. 2. 6- A) Esquema de un mesocosmo individual, B) diagrama del sistema global, C) aspecto de los mesocosmos en verano y D) apariencia en invierno. Fuente: [25].

La revisión bibliográfica realizada ha permitido conocer la existencia de trabajos previos relacionados con la eliminación de IMZ en fase acuosa mediante fotocatalisis heterogénea en suspensión y *soportada*, procesos Fenton y foto-Fenton, sistema combinado IBR + fotocatalisis heterogénea *soportada*, disipación y sorción en lechos de diferente naturaleza, y degradación microbiana y fitodegradación en mesocosmos con diferentes

macrófitas⁶⁷. Además, esta búsqueda también ha permitido detectar una escasez de trabajos relacionados con la eliminación de este fungicida mediante la técnica de adsorción. De hecho, se han localizado tan solo 2 trabajos.

El primero fue publicado en 1998 por Hu *et al.* [47], y su objetivo era desarrollar un modelo matemático que correlacionara el Log K_{ow} , corregido por el pH, y el logaritmo de la constante de Freundlich con la dosis de carbón activado en polvo, para dosificar correctamente este adsorbente en el agua destinada al consumo humano, con la finalidad de retirar los residuos de pesticidas presentes en ella. Para la obtención de este modelo, estos investigadores emplearon un carbón activado comercial y el ácido 4-(4-cloro-*o*-toliloxi) butírico e IMZ como modelos de pesticidas ácido y básico, respectivamente.

El segundo fue publicado en 2015 por Gamba *et al.* [48], quienes estudiaron la adsorción de IMZ sobre 1 montmorillonita⁶⁸ patagónica y 4 organo-montmorillonitas con diferente carga de octadeciltrimetilamonio. La finalidad del tratamiento con bromuro de octadeciltrimetilamonio era conferir carácter hidrofóbico a la montmorillonita para aumentar su afinidad por el IMZ. Estos autores comprobaron que, para concentraciones de IMZ inferiores a 50 mg·L⁻¹, la montmorillonita presentó mayor capacidad de adsorción, mientras que, para concentraciones superiores, las organo-montmorillonitas exhibieron mejor comportamiento. Además, observaron un detrimento en la capacidad de adsorción con el aumento de la carga de octadeciltrimetilamonio. De acuerdo con estos investigadores, la organo-montmorillonita, con la cantidad adecuada de octadeciltrimetilamonio, constituye un adsorbente apropiado para la eliminación de IMZ de efluentes generados por plantas empaquetadoras hortofrutícolas, en los que se ha llegado a detectar una concentración de

⁶⁷ Formas macroscópicas de vegetación acuática.

⁶⁸ Mineral perteneciente al grupo de los silicatos, subgrupo filosilicatos (arcilla).

este fungicida de hasta 100 mg·L⁻¹.

En concreto, la adsorción de pesticidas sobre carbón activado se posiciona como uno de los tratamientos más efectivos y utilizados en la eliminación de esta familia de contaminantes de las aguas. Así lo refleja el *review* publicado por Foo y Hameed en 2010, titulado *Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process* [49], en el que se recogen numerosos trabajos en los que se ha investigado la adsorción sobre carbón activado de multitud de pesticidas, tales como ácido 2,4-diclorofenoxiacético, aldicarb, bentazona, carbofurano, dicloruro de paraquat, diurón, isoproturón, lindano, simazina y triadimenol, entre muchos otros.

Las ventajas de la adsorción sobre carbón activado, comentadas en el capítulo 1, unidas a los excelentes resultados obtenidos por numerosos investigadores con esta técnica para otros pesticidas, y a la carencia de información existente en cuanto a su aplicación en el caso particular del IMZ motivan a profundizar en esta línea de trabajo para tratar de dar solución a un problema medioambiental actual, real y de alcance mundial.

2.2 Objetivos generales y específicos

El objetivo general de este capítulo es doble:

- 1) Por un lado, se pretende convertir un desecho vegetal de nulo valor, los restos de poda de la palmera canaria, en carbones activados, materiales de gran utilidad en el sector de la remediación medioambiental. La consecución de este objetivo permitiría conferir valor industrial a este residuo agrícola, abundante en las Islas Canarias y en otras regiones de la geografía mundial.

- 2) Y, por otro, se desea estudiar la eliminación de IMZ en fase acuosa mediante adsorción, utilizando, estos carbones activados de origen vegetal y de síntesis propia, y carbones activados comerciales, a fin de determinar si esta técnica puede ser adecuada para el tratamiento de efluentes reales que contengan dicho fungicida.

A su vez, los objetivos específicos pueden desglosarse de la siguiente manera:

- 1) Caracterizar este residuo agrícola mediante diferentes técnicas.
- 2) Sintetizar 3 carbones activados en polvo a partir de este desecho mediante impregnación química con H_3PO_4 y activación-carbonización bajo atmósfera autogenerada. La única variable de síntesis que se someterá a modificación es la temperatura de activación-carbonización. En el proceso de síntesis, se prestará especial atención a la etapa de lavado de los carbonizados, a fin de reducir el consumo de agua y procurar la sostenibilidad del proceso.
- 3) Caracterizar los 3 carbones activados sintetizados mediante varias técnicas, así como un carbón activado comercial, de elevada área superficial específica, que se empleará con fines comparativos.
- 4) Analizar la influencia de la concentración inicial de IMZ, del pH inicial y de la temperatura en la cinética de adsorción de este fungicida para los 4 carbones activados sometidos a evaluación.
- 5) Estudiar el efecto del pH inicial en la cinética de adsorción de IMZ para este residuo vegetal acondicionado, sin tratar con H_3PO_4 y sin activar-carbonizar, para evaluar su posible uso como biosorbente.

- 6) Obtener las isothermas de adsorción de IMZ a 25 °C para los 4 carbones activados objeto de estudio y para el desecho derivado de la palmera. También, comparar la capacidad de adsorción de IMZ de este desecho con la de otros residuos vegetales disponibles y fácilmente accesibles, como la hoja de platanera subgrupo *cavendish* y el tallo de *Cyperus alternifolius* (paragüitas).
- 7) Correlacionar la capacidad y la velocidad de adsorción de IMZ de los 4 carbones activados con sus propiedades químicas y texturales, a fin de identificar las características deseables en este tipo de adsorbente para la eliminación de este fungicida.
- 8) Y, por último, caracterizar diferentes carbones activados comerciales, en formatos polvo y tela, y aplicarlos para eliminar IMZ de un efluente real, obteniendo las cinéticas y las isothermas de adsorción, y estudiando su posible reutilización directa, sin someterlos a regeneración.

Se desea hacer constar, que los restos de poda de palmera canaria utilizados en esta Tesis fueron empleados, previamente, como lecho en biofiltros verticales, utilizados en el tratamiento de agua residual del Campus Universitario de Tafira Baja por el Dr. D. José Alberto Herrera Melián.

2.3 Metodología

2.3.1 Preparación del biosorbente y síntesis de los carbones activados

En la presente sección, se describen las diferentes etapas realizadas para preparar el biosorbente y obtener los carbones activados.

Los restos de poda de palmera canaria facilitados se muestran en la *figura 2.7* e incluyen, principalmente, hojas secas. Como se aprecia en la figura, este desecho muestra un elevado grado de compactación, debido a su uso previo en los mencionados biofiltros verticales. El material facilitado se sometió a inspección, para eliminar cuerpos extraños e impurezas de gran tamaño que pudieran interferir en su posterior uso como biosorbente y como precursor de carbones activados.



Fig. 2. 7- Aspecto de los restos de poda de palmera canaria en el momento de su recepción.

Seguidamente, este desecho se dividió, de forma manual, en fragmentos de menores dimensiones y se sometió a esterilización con vapor de agua en autoclave (AE75, Raypa) bajo las siguientes condiciones: 121 °C, 1.1 bares y 15 min. La esterilización se llevó a cabo con el objetivo de eliminar posibles microorganismos que pudieran estar presentes en este desecho.

Posteriormente, se secó en estufa (2000208, JP Selecta) a 105 °C durante 7 días consecutivos para retirar la humedad. Se aplicó un largo período de secado con la intención de facilitar la posterior etapa de trituración.

Tras el secado y una vez alcanzada la temperatura ambiente, este material se trituró utilizando una trituradora doméstica (minipimer). Se clasificó el material triturado en función de su tamaño de partícula con una tamizadora (Octagon Digital, Endecotts) y se formaron

3 fracciones, con dimensiones diferentes:

- 1) Fracción A: tamaño inferior a 106 μm ,
- 2) fracción B: tamaño comprendido entre 106 y 250 μm ,
- 3) y fracción C: tamaño superior a 250 μm .

La fracción B fue seleccionada por su homogeneidad y por encontrarse las partículas acotadas entre 2 tamaños conocidos. El aspecto de esta fracción se muestra en la *figura 2.8*. Dimensiones similares han sido utilizadas por otros autores en la obtención de carbones activados a partir de desechos lignocelulósicos, como es el caso de Lacerda *et al.* [50], quienes emplearon un tamaño inferior a 250 μm de diferentes precursores.



Fig. 2. 8- Aspecto de la fracción B, con tamaño de partícula comprendido entre 106 y 250 μm .

Esta fracción se sometió a un proceso de lavado con agua calidad Milli-Q®, para eliminar suciedad e impurezas de naturaleza hidrosoluble [51]. El lavado se realizó mediante filtración al vacío, utilizando un kitasatos, un embudo Büchner, una bomba de vacío portátil de diafragma (GM-1.00, Optic Ivymen System) y disco filtrante de celulosa con tamaño de poro de 2.5 μm (grado 5, Whatman) como medio filtrante. Durante el lavado se generó un líquido de color marrón, cuya intensidad fue atenuándose con el avance del proceso, adquiriendo tonalidad amarilla como muestra la *figura 2.9*. Esta coloración podría atribuirse a la lixiviación

de lignina y taninos, los cuales forman parte de este desecho vegetal [52, 53]. El lavado se prolongó hasta obtener un líquido prácticamente incoloro.

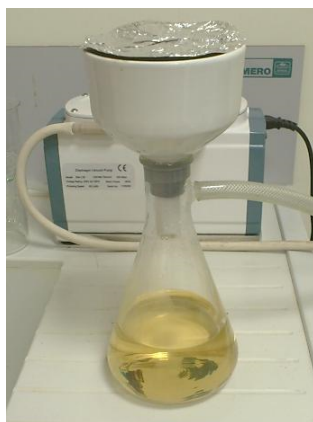


Fig. 2. 9- Lavado de la fracción B mediante filtración al vacío: apariencia del líquido generado.

Concluido el lavado, la humedad fue retirada mediante secado a 105 °C durante 24 h. Condiciones similares han sido aplicadas por Xu y su equipo [51]. El material seco obtenido se dividió en 2 fracciones: una se emplearía, de forma directa, como biosorbente y la otra se utilizaría como materia prima en el proceso de síntesis de los carbones activados. La fracción reservada para su uso como adsorbente natural será referida, en adelante, como PalCan.

La fracción reservada como precursor de carbones activados fue sometida a impregnación con H_3PO_4 . Se utilizó una única relación de impregnación: 4 g $H_3PO_4 \cdot g^{-1}$ precursor. Se determinó que 2.8 mL de H_3PO_4 (Puriss. p.a. ACS, $\geq 85\%$ m/m, Sigma Aldrich) más 8.2 mL de agua Milli-Q® eran suficientes para impregnar, adecuadamente, 1 g de la fracción B acondicionada. En consecuencia, se prepararon en matraces Erlenmeyer 3 muestras constituidas por 10 g de precursor, 28 mL de H_3PO_4 y 82 mL de agua Milli-Q®, y se agitaron en un agitador orbital (KS 130 Basic, Ika) a 160 r.p.m. durante 2 h a temperatura ambiente. Concluida la agitación, los preparados se dejaron *macerar* durante 7 días, a la misma temperatura, para garantizar la correcta penetración del ácido en el interior de las partículas

del desecho acondicionado. Olawale *et al.* [54] también aplicaron una fase de agitación seguida de una de reposo durante la impregnación del fruto del árbol Elemí africano con el mismo activante, si bien es cierto que su etapa de reposo fue de inferior duración (12 h) en comparación con la aplicada en esta Tesis.

Luego, para separar las fracciones sólidas impregnadas de la disolución activante residual, los preparados se sometieron a filtración por gravedad. Las fracciones recuperadas se transfirieron a recipientes de vidrio de borosilicato refractario y se secaron en estufa, en 2 fases: en la primera, se mantuvo una temperatura de 105 °C durante 24 h y, en la segunda, se elevó la temperatura hasta 170 °C y se mantuvo durante el mismo período de tiempo. La fase de secado a temperaturas moderadas, en torno a 170 – 200 °C, en el proceso de síntesis de carbones activados mediante impregnación con H_3PO_4 se considera un proceso de *semicarbonización* [55, 56, 57]. De acuerdo con Asadullah y su equipo [58], durante la semicarbonización, la celulosa, la hemicelulosa y la lignina del precursor se degradan, dando lugar a una masa plástica, y el H_3PO_4 existente en el material impregnado se deshidrata, convirtiéndose en ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$). Finalizada la semicarbonización, se pudo observar que las muestras adquirieron coloración oscura y consistencia viscosa, como se puede apreciar en la *figura 2.10*. Esta modificación de color y textura ha sido observada también por otros investigadores, como es el caso de Kriaa *et al.* [59].



Fig. 2. 10- Aspecto de la fracción B tras los procesos de acondicionamiento, impregnación con H_3PO_4 y doble secado.

Seguidamente, las muestras se sometieron a la etapa de activación-carbonización, la cual se desarrolló en crisoles cerámicos cerrados, en un horno mufla (ELF 11/14B, Carbolite), bajo atmósfera autogenerada⁶⁹. Se aplicó una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ y un tiempo de tratamiento isotérmico de 2 h, y se emplearon 3 temperaturas: 450, 550 y 650 °C. Condiciones similares han sido aplicadas por Quin *et al.* [60] en la fabricación de carbones activados a partir de tallos de *Tagetes erecta* L (flor de difuntos) mediante impregnación con H₃PO₄. Finalizada la fase isotérmica, las muestras se dejaron enfriar, gradualmente, en el interior del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Posteriormente, los carbonizados se sometieron a la fase de lavado para eliminar activante residual y otros productos generados en la etapa anterior. Se optó por desarrollar el lavado en extractores Soxhlet [61, 62], empleando exclusivamente agua Milli-Q®. De este modo, se prepararon 3 unidades de extracción constituidas por un balón de destilación de 1000 mL, un extractor Soxhlet de 500 mL, un condensador y un calefactor, como muestra la *figura 2.11*. La refrigeración de los condensadores se realizó con agua de la red de abastecimiento, en serie y en circuito cerrado, a fin de minimizar el consumo de agua. El sistema de refrigeración estaba compuesto por un tanque de polipropileno, una bomba periférica (PKm 60, Pedrollo), una unidad de refrigeración externa (Frigedor, JP Selecta) y los correspondientes conductos de distribución.

Para lavar cada carbonizado, se introdujeron 800 mL de agua Milli-Q® en el balón de destilación correspondiente y se inició la extracción, la cual se mantuvo durante 5 días consecutivos que, en esta Tesis, se consideran 1 etapa de lavado. Al finalizar esta etapa, se extrajo una alícuota del líquido que se almacenó refrigerada a 4 °C para su posterior análisis. Se renovó el contenido del balón de destilación con 800 mL de agua Milli-Q® fresca

⁶⁹ Atmósfera generada durante el proceso térmico más aire existente en el horno en el momento de inserción.

y se inició una nueva etapa. En total, cada carbonizado se sometió a 7 etapas de lavado, lo que supone una duración de 35 días. Se desea matizar que, durante la extracción, los carbonizados se introdujeron en unos recipientes de vidrio ideados y contruidos por el Dr. D. Pedro Susial Badajoz, Codirector de esta Tesis, los cuales se situaron en el interior de las cámaras de los extractores. De esta manera, se evitó la posible desintegración del tradicional cartucho de celulosa debido a su uso prolongado, y la consiguiente contaminación de los materiales sintetizados.



Fig. 2. 11- Lavado de los carbonizados mediante extracción Soxhlet, con agua Milli-Q®, en el Laboratorio de Tecnología Química General. Al fondo, ejemplares de palmera canaria.

Con el objeto de evaluar la evolución del lavado, las alícuotas extraídas fueron sometidas a medición de pH (pH-metro Basic 20, Crison) y conductividad eléctrica (conductivímetro LF90, WTW). Además, para cuantificar la concentración de fosfatos, se recurrió a Cromatografía Iónica (IC). El cromatógrafo iónico estaba constituido por un automuestreador (AS40, Dionex), una bomba de gradiente (GP50, Dionex), un detector electroquímico en modo conductividad (ED50, Dionex), un horno para columna (LC25, Dionex) que se mantuvo a 40 °C, y un módulo de supresión (ASRS 300 4-mm, Dionex). La columna utilizada fue de intercambio aniónico hidróxido selectiva (IonPac AS11-HC, Dionex), y se empleó una

precolumna específica para esta IonPac. La composición de la fase móvil empleada fue 60 % agua Milli-Q®:40 % hidróxido de sodio 60 mM (50 %, J.T. Baker). Se aplicó una corriente de supresión de 110 mA, un flujo de 1.5 mL·min⁻¹ y un volumen de inyección de 25 µL. El cromatógrafo iónico empleado se muestra en la *figura 2.12*.

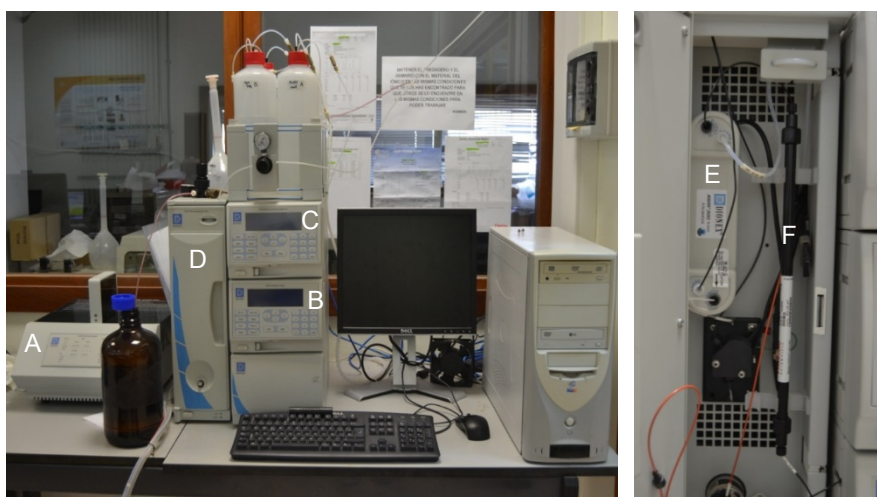


Fig. 2. 12- Cromatógrafo iónico empleado para la cuantificación de la concentración de fosfatos: A) automuestreador, B) bomba, C) detector, D) horno, E) módulo de supresión y F) columna.

Antes del análisis de las alícuotas mediante IC, se confeccionó una recta de calibrado de fosfatos, en un rango de concentración de 0.33 a 33.35 mg·L⁻¹, utilizando como patrón di-sodio hidrógeno fosfato anhidro (PA-ACS, Panreac). Las alícuotas se diluyeron, según necesidad, con agua Milli-Q®.

Tras el lavado, los carbonizados se secaron en estufa a 105 °C durante 24 h [60] y, tras su enfriamiento, se registraron sus masas (balanza analítica, HR-200, A&D Instruments Ltd.) para calcular los rendimientos de producción, R_p (%), de acuerdo con la siguiente expresión:

$$R_p = \frac{m_{CA}}{m_P} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde m_{CA} (g) corresponde con la masa obtenida de carbón activado y m_P (g) con la masa utilizada de precursor acondicionado.

Posteriormente, se trituraron con un mortero de vidrio para reducir el tamaño de partícula y las fracciones trituradas se sometieron a tamizado. Las porciones con tamaño inferior a 65 μm constituyeron los carbones activados en polvo sintetizados, a los que se asignó la siguiente notación: CA-PalCan-450, CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650 (serie CA-PalCan-X). La última cifra indica la temperatura de activación-carbonización empleada en su síntesis.

Respecto al carbón activado comercial empleado con fines comparativos es el Darco® KB-G (Norit), producido mediante impregnación química con H_3PO_4 a partir de madera, y con un área superficial específica de $1700 \text{ m}^2\text{-g}^{-1}$, según su ficha técnica.

2.3.2 Caracterización del biosorbente y de los carbones activados

Los materiales PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit) se sometieron a las siguientes técnicas de caracterización, a fin de determinar sus propiedades más relevantes:

- 1) Adsorción física de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 2) Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a sonda de análisis de Energías Dispersivas de Rayos X.
- 3) Determinación del valor del pH en el punto de carga cero.
- 4) Análisis Elemental.
- 5) Determinación del contenido en cenizas y composición de las mismas.
- 6) Determinación de entalpías de inmersión en agua y benceno.

2.3.2.1 Adsorción física de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$

La técnica de fisisorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ tiene como objetivo determinar los parámetros de la estructura porosa (o parámetros texturales) de la muestra sometida a análisis en el rango

de tamaño de poro comprendido entre 0.3 y 300 nm [63]. Atendiendo a este intervalo, teóricamente, mediante esta técnica sería posible evaluar los microporos (tamaño < 2 nm), los mesoporos (tamaño: 2 – 50 nm) y los macroporos (tamaño > 50 nm) de la región entre 50 y 300 nm. Sin embargo, en la práctica, la fisisorción de N₂ se emplea para la caracterización de la región micro-mesoporosa, recurriendo a otras técnicas como la porosimetría de mercurio para el estudio de las macroporosidades.

La fisisorción de N₂ consiste en medir la cantidad adsorbida de N₂ en equilibrio por una muestra sólida a la temperatura del N₂ líquido (-196 °C) en función de la presión relativa (P/P₀) [64]. Generalmente, el análisis comienza en vacío y, posteriormente, para cada punto de medida, una cantidad conocida de N₂ se introduce en el recipiente de la muestra y, tras alcanzar el equilibrio, se determina la presión. La presión esperada para el volumen libre dado, si no hubiese interacción entre las moléculas de N₂ y la muestra, es conocida. La diferencia entre este valor de referencia y la presión medida experimentalmente permite cuantificar la cantidad de N₂ adsorbida por el sólido. Diferentes puntos de medida se registran incrementando la P/P₀ hasta la condición de saturación (P₀ = 1 bar para N₂ a -196 °C) [64]. Posteriormente, la desorción de N₂ se evalúa mediante el descenso escalonado de la presión de vapor de N₂ y la monitorización de las presiones de equilibrio correspondientes. De esta manera, se obtiene una serie de parejas de datos experimentales (P/P₀, cantidad adsorbida de N₂) cuya representación gráfica da lugar a la denominada isoterma de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C [65].

El análisis visual de la geometría de la isoterma obtenida y, en su caso, de la forma del lazo de histéresis (diferencia observada entre las ramas de adsorción y desorción) permite extraer información preliminar sobre el tipo de porosidad presente en la muestra [64]. Asimismo, la aplicación de reglas y de diferentes modelos matemáticos a los datos

experimentales adquiridos permite estimar los parámetros texturales del material [65].

La clasificación de las isothermas de adsorción-desorción en función de su geometría, establecida por la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), se muestra en la *figura 2.13* e incluye 6 tipos [66]:

- 1) Tipo I: Reversible, cóncava respecto al eje P/P_0 , con una elevada cantidad adsorbida de gas a bajas P/P_0 y con una cantidad adsorbida que alcanza un valor límite cuando P/P_0 tiende a 1. Es típica de materiales microporosos.
- 2) Tipo II: Habitual en materiales no porosos o macroporosos en los cuales puede existir adsorción monocapa-multicapa, sin restricciones. El punto de inflexión es conocido como codo, rodilla o punto B. Este punto representa la finalización de la formación de una monocapa y el inicio de la formación de multicapas de moléculas adsorbidas de gas.
- 3) Tipo III: Reversible, convexa respecto al eje de abscisas en el intervalo completo de P/P_0 por lo cual no presenta punto B. Se asocia a materiales en los cuales las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles y las interacciones adsorbato-adsorbato son importantes. No es frecuente.
- 4) Tipo IV: Propia de materiales mesoporosos. Su característica fundamental es la presencia de lazo de histéresis debido a la condensación del adsorbato en los mesoporos. La cantidad de gas adsorbida describe una meseta a elevada P/P_0 , indicativa de un llenado completo de los poros. Su parte inicial se puede atribuir a la adsorción monocapa-multicapa (como en el tipo II).

- 5) Tipo V: Al igual que el tipo IV presenta lazo de histéresis; sin embargo, la parte inicial es análoga a la propia del tipo III, lo cual indica la existencia de interacciones débiles adsorbato-adsorbente.
- 6) Tipo VI: Representa una adsorción multicapa escalonada en superficies uniformes y no porosas.

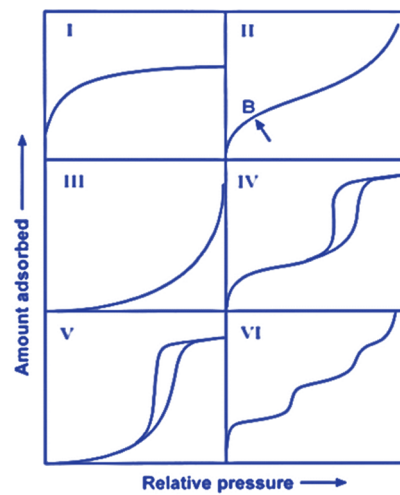


Fig. 2. 13- Clasificación de la IUPAC para las isothermas de adsorción-desorción. Fuente: [66].

Rouquerol *et al.* [67] afirman que, en la práctica, es habitual encontrar isothermas con otras geometrías, las cuales son resultado de la combinación de 2 o más tipos de los incluidos en la clasificación de la IUPAC. En este caso, la isoterma se cataloga como una isoterma compuesta o híbrida.

Respecto a la geometría de los lazos de histéresis, la clasificación de la IUPAC se muestra en la *figura 2.14* e incluye 4 tipos [66, 68]:

- 1) Tipo H1: Asociado a materiales porosos con una Distribución de Tamaño de Poro (PSD) estrecha y relativamente uniforme (poros cilíndricos).

- 2) Tipo H2: Frecuente en materiales con una estructura más compleja y desordenada, y con una PSD y un tamaño de poro no bien definidos.
- 3) Tipo H3: Las isothermas con este tipo de lazo no muestran una meseta a elevada P/P_0 . Es típico de materiales con agregados no rígidos de partículas tipo placa, que dan lugar a poros tipo rendija.
- 4) Tipo H4: Similar al tipo H3, la isoterma tampoco describe meseta a P/P_0 próximas a 1. Indica la presencia de poros estrechos tipo rendija, con una importante contribución de microporos.

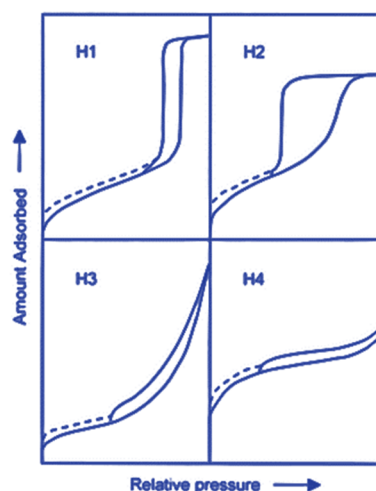


Fig. 2. 14- Clasificación de la IUPAC para los lazos de histéresis. Fuente: [66].

Las isothermas de fisisorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para el biosorbente, los carbones activados sintetizados y el comercial de referencia fueron obtenidas por personal de la Unidad de Análisis Térmico y Sólidos Porosos de la Universidad de Alicante (UA). El equipo empleado fue un sistema volumétrico de adsorción física de gases Autosorb-6 (Quantachrome Instruments) (figura 2.15). Las muestras fueron desgasificadas previamente (Autosorb Degasser, Quantachrome Instruments, figura 2.15) a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h en vacío para eliminar productos adsorbidos que pudieran interferir en los análisis.



Fig. 2. 15- Miembros de la Unidad de Análisis Térmico y Sólidos Porosos de la UA. Delante: sistema Autosorb-6, detrás: sistema Autosorb Degasser, ambos de la firma Quantachrome Instruments. Fuente: [69].

Para la determinación de los parámetros texturales y obtención de las PSDs, se aplicaron la regla de Gurvich y los modelos de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Radushkevich (DR) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Se desea destacar que, en esta Tesis, la aplicación de la mencionada regla y de los citados modelos fue llevada a cabo por la Doctoranda. Es práctica habitual utilizar directamente los parámetros texturales proporcionados por el *software* del equipo de medida, lo cual puede conducir a interpretaciones y conclusiones erróneas acerca del material analizado, en algunos casos.

2.3.2.1.1 Procedimientos de estimación de parámetros texturales y obtención de Distribución de Tamaño de Poro

Los parámetros texturales determinados se indican a continuación: suma volumen de microporos+volumen de mesoporos⁷⁰, volumen de microporos, tamaño medio de microporo, volumen de mesoporos, grados o ratios de microporosidad y mesoporosidad, área superficial específica y tamaño medio de poro. Las PSDs también fueron obtenidas.

⁷⁰ En la literatura, referido como volumen total de poros.

La suma volumen de microporos+volumen de mesoporos, W_0+V_{mes} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), se determinó mediante la regla de Gurvich. Esta regla consiste en transformar el volumen específico adsorbido de N_2 gas en condiciones STP ($0\text{ }^\circ\text{C}$, $1\cdot 10^5\text{ Pa}$), V_a ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), a una P/P_0 próxima a la unidad, en volumen de N_2 líquido por medio de la siguiente ecuación [70]:

$$W_0+V_{mes}=0.001547\cdot V_a (P/P_0 \approx 1) \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde 0.001547 ($\text{cm}^3\text{ STP}\cdot\text{cm}^{-3}$ líquido) es el factor de conversión del volumen de N_2 gas en condiciones STP en volumen de N_2 líquido. Diferentes P/P_0 han sido empleadas por diversos autores para la determinación de este parámetro, en concreto: 0.95 [55, 71, 72, 73], 0.98 [74, 75] y 0.99 [61, 76, 77, 78, 79]. Kaneko [80] indica que la anchura de poro de 50 nm (límite entre las regiones meso y macroporosa) corresponde a una $P/P_0 = 0.96$. En consecuencia, en esta Tesis, se tomaron los valores de V_a correspondientes a dicha P/P_0 para el cálculo de W_0+V_{mes} .

El volumen de microporos, W_0 ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), se calculó mediante el modelo DR, basado en la teoría del potencial de Polanyi y Goldman [81]. Su ecuación linealizada es la siguiente [82]:

$$\text{Ln}(V_a)=\text{Ln}(W_0)-\left(\frac{1}{\beta\cdot E_0}\right)^2 \cdot A^2 \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde β es el coeficiente de afinidad del adsorbato (para el N_2 , $\beta = 0.34$), E_0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) es la energía característica de adsorción para el vapor estándar (benceno) y A ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) es la energía de adsorción molar que viene dada por la siguiente ecuación [82]:

$$A=-\Delta G=R\cdot T\cdot \text{Ln}\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde ΔG es la variación de energía libre de Gibbs ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R ($8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta (77.4 K). La representación

del $\ln(V_a)$ vs. A^2 (gráfica DR) debe dar lugar a una línea recta, al menos en el rango de P/P_0 entre $1 \cdot 10^{-4}$ – 0.1 para materiales microporosos, mesoporosos y micro-mesoporosos [81]. El ajuste lineal de los datos localizados en la región lineal permite obtener los valores de W_0 y E_0 a partir de la ordenada en el origen y la pendiente, respectivamente.

Con frecuencia, la gráfica DR exhibe una desviación respecto a la linealidad, la cual puede tener origen en varias circunstancias. Martín-Martínez describe en uno de sus trabajos [83] las desviaciones más comunes, las cuales se presentan en la *figura 2.16*. En carbones activados, las desviaciones tipo II y IV suelen ser habituales. La desviación tipo II tiene lugar a P/P_0 cercanas a la condición de saturación y está relacionada con los fenómenos de adsorción multicapa y condensación capilar en los mesoporos [83]. La desviación tipo IV es convexa respecto al eje de abscisas a valores elevados de P/P_0 y es típica de carbones activados con una amplia distribución de microporosidad [83].

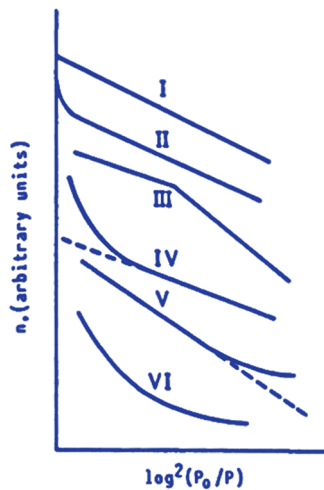


Fig. 2. 16- Desviaciones de la linealidad frecuentes en la gráfica DR. Fuente: [83].

Conocida E_0 a partir del modelo DR, se puede estimar el tamaño medio de microporo, L_0 (nm), mediante las ecuaciones empíricas de Dubinin (*ecuación 2.5*) y Stoeckli y colaboradores (*ecuación 2.6*), las cuales se muestran a continuación [84]:

$$L_0 = \frac{24}{E_0} \quad (E_0 < 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (E_0 > 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad \text{Ec. 2.6}$$

Por otra parte, el volumen de mesoporos, V_{mes} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), puede estimarse fácilmente mediante la diferencia entre los valores de $W_0 + V_{\text{mes}}$ y W_0 calculados mediante la regla de Gurvich y el modelo DR, respectivamente.

Asimismo, el conocimiento de $W_0 + V_{\text{mes}}$, W_0 y V_{mes} permite calcular los grados o ratios de microporosidad (R_{mic}) y mesoporosidad (R_{mes}) a través de las siguientes expresiones:

$$R_{\text{mic}} = \frac{W_0}{W_0 + V_{\text{mes}}} \quad \text{Ec. 2.7}$$

$$R_{\text{mes}} = \frac{V_{\text{mes}}}{W_0 + V_{\text{mes}}} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Estas relaciones informan sobre la naturaleza porosa de la muestra, reflejando su carácter predominantemente microporoso si $R_{\text{mic}} \gg R_{\text{mes}}$, eminentemente mesoporoso si $R_{\text{mes}} \gg R_{\text{mic}}$ o micro-mesoporoso si ambos cocientes presentan valores significativos.

Respecto al área superficial específica, S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), se determinó mediante el modelo BET, como recogen las recomendaciones de la IUPAC de 1984 y la norma ISO 9277:2010 [85]. Inicialmente, la aplicación de este modelo se limitaba a materiales con isothermas tipo II (no porosos o macroporosos) o IV (mesoporosos). En la actualidad, su aplicación se ha extendido a sólidos con isothermas tipo I (microporosos) [85]. La aplicación de este modelo requiere la transformación de V_a a las diferentes P/P_0 (rama de adsorción) en moles adsorbidos, n_a ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), mediante la siguiente expresión [85]:

$$n_a = \frac{P_{\text{STP}} \cdot V_a}{T_{\text{STP}} \cdot R} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde P_{STP} y T_{STP} corresponden con la presión y la temperatura estándar.

Expresado V_a como n_a , se debe establecer el rango de P/P_0 en el que se puede aplicar, con garantías, la ecuación linealizada de este modelo. Para materiales mesoporosos, el rango habitual es $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$; sin embargo, para sólidos microporosos, en este rango de P/P_0 , no se suele obtener una línea recta y es habitual obtener valores negativos del parámetro C_{BET} , lo cual carece de sentido físico [85]. En consecuencia, para establecer el rango apropiado de P/P_0 para la aplicación de la ecuación BET linealizada en materiales microporosos, se debe verificar el cumplimiento de los siguientes criterios de consistencia [85]:

- 1) Criterio I: El rango de P/P_0 correcto es aquel en el que el producto $n_a \cdot (1-P/P_0)$ aumenta con el incremento de P/P_0 . La representación de $n_a \cdot (1-P/P_0)$ vs. P/P_0 es conocida como gráfica de Rouquerol.
- 2) Criterio II: En el rango de P/P_0 adecuado, la línea recta obtenida del ajuste lineal de los datos experimentales a la ecuación linealizada de BET debe proporcionar un intercepto positivo que asegure un valor positivo de C_{BET} .
- 3) Criterio III: El valor de P/P_0 correspondiente a la capacidad monocapa calculada debe localizarse dentro del rango de P/P_0 seleccionado de acuerdo con los criterios I y II.

Establecido el rango de P/P_0 correcto mediante la construcción de la gráfica de Rouquerol y la verificación de los criterios anteriores, se recurre a la ecuación BET linealizada que se muestra a continuación [85]:

$$y_{BET} = \frac{P/P_0}{n_a \cdot (1-P/P_0)} = \frac{C_{BET}-1}{n_{mono} \cdot C_{BET}} \cdot (P/P_0) + \frac{1}{n_{mono} \cdot C_{BET}} \quad Ec. 2.10$$

Donde y_{BET} ($g \cdot mol^{-1}$) es la denominada ordenada BET y n_{mono} ($mol \cdot g^{-1}$) es la capacidad

monocapa, que es la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa completa de moléculas sobre la superficie externa y la superficie interna accesible de los poros del material. La representación de y_{BET} vs. P/P_0 (gráfica BET) y el posterior ajuste lineal permite calcular n_{mono} y C_{BET} a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. El parámetro C_{BET} está relacionado con la energía del proceso de adsorción [86]. Valores de $C_{BET} < 150$ son típicos de carbones no porosos, mientras que $C_{BET} \gg 200$ están asociados a una adsorción más energética en carbones microporosos [86].

Determinado el valor de n_{mono} , es posible calcular el valor de S_{BET} por medio de la siguiente expresión [85]:

$$S_{BET} = N_A \cdot \sigma_{N_2} \cdot n_{mono} \quad \text{Ec. 2.11}$$

Donde N_A ($6.022 \cdot 10^{23}$) es el número de Avogadro y σ_{N_2} (0.162 nm^2) es el área de la sección transversal de la molécula de N_2 .

Calculados los valores de $W_0 + V_{mes}$ y S_{BET} puede realizarse una estimación aproximada del tamaño medio de poro. Si se asume que los poros presentan geometría cilíndrica, extremos abiertos y no están interconectados, el diámetro medio de poro o diámetro hidráulico, D_p (nm), puede calcularse mediante la siguiente ecuación [87]:

$$D_p = \frac{4 \cdot (W_0 + V_{mes})}{S_{BET}} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Finalmente, si se tiene en cuenta que la activación química con H_3PO_4 favorece el desarrollo de la mesoporosidad, tal y como se indicó en el capítulo 1, cabe esperar una importante contribución de este tipo de poro tanto en los carbones activados sintetizados como en el comercial. Lowell *et al.* [66] consideran el modelo BJH como el método más popular para el estudio de la región mesoporosa, motivo por el cual fue aplicado en esta Tesis para la

obtención de las PSDs de estos materiales. Para ello, se siguió el procedimiento de cálculo detallado en el libro de estos autores, el cual se invita a consultar (páginas 101 – 109)⁷¹.

2.3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a sonda de análisis de Energías Dispersivas de Rayos X (SEM-EDX)

La Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a sonda de análisis de Energías Dispersivas de Rayos X (SEM-EDX) permite la evaluación simultánea de la morfología y composición elemental superficiales de la muestra objeto de estudio [88]. No obstante, no debe pasarse por alto la naturaleza semicuantitativa del análisis EDX.

El microscopio SEM barre, mediante un rastreo programado, la superficie de la muestra con un haz de electrones de elevada energía, lo cual da lugar a la generación de diversos tipos de señales sobre la superficie [89]. Estas señales incluyen: electrones retrodispersados, secundarios y Auger, así como fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías [89]. El microscopio SEM se basa en el uso de los electrones retrodispersados o secundarios, mientras que la sonda EDX aprovecha la emisión de rayos X [89].

En esta Tesis, se utilizó un microscopio SEM Tabletop Microscope TM3030 acoplado a una sonda EDX Quantax70, ambos de la firma Hitachi High-Tech (*figura 2.17A*). El microscopio emplea electrones retrodispersados para la generación de las imágenes. El voltaje de aceleración utilizado para la obtención de las micrografías SEM y para el análisis EDX fue 15 kV. En cuanto a la preparación de las muestras, el biosorbente y los carbones activados

⁷¹ En este caso, se ha considerado conveniente remitir al texto original, donde se explica, paso a paso, la aplicación del modelo BJH con un ejemplo numérico que incluye tablas y gráficos.

se colocaron sobre adhesivos de doble cara conductores de carbono (PELCO Tabs™ 16084, Ted Pella Inc.), mostrados en la *figura 2.17B*.



Fig. 2. 17- A) Microscopio SEM Tabletop TM3030 con sonda EDX Quantax 70 (Hitachi High-Tech) y B) adhesivos de carbono PELCO Tabs™ 16084 (Ted Pella Inc.). Fuentes: [90, 91].

2.3.2.3 Determinación del valor del pH en el punto de carga cero (pH_{ZPC})

El concepto de valor del pH en el punto de carga cero (pH_{ZPC}) se introdujo en el capítulo 1. Para su determinación, se optó por aplicar un procedimiento similar al descrito por Jia *et al.* [92], conocido como método *drift*.

Así, para cada material, se prepararon en matraces Erlenmeyer muestras de 25 mL de una disolución de NaCl 0.01 M (Purum., Fluka Analytical). El pH inicial de estas muestras se ajustó entre 2 y 12 mediante adición de HCl (PA-ACS-ISO, 37 %, Panreac) o NaOH (50 %, J.T. Baker) 0.1 M. Posteriormente, se adicionó a cada una de ellas 0.075 g del material objeto de estudio, se cubrieron y se agitaron en un agitador orbital a 160 r.p.m. a temperatura ambiente durante 24 h como muestra la *figura 2.18*. Transcurrido este tiempo, se determinó el pH final de cada muestra. Los valores de pH iniciales y finales se midieron con un pH-metro Basic 20 (Crison).



Fig. 2. 18- Ensayo para la determinación del pH_{ZPC} de PalCan mediante el método *drift*.

La representación gráfica de los valores de pH finales frente a los correspondientes valores iniciales permitió determinar el valor del pH_{ZPC} , que corresponde con la intersección de esta curva con la bisectriz.

En el caso del adsorbente natural PalCan, se pudo observar como aquellas muestras con valor de pH inicial básico, especialmente aquellas con pH entre 10 y 12, adquirieron una coloración marrón moderadamente intensa como se puede apreciar en la *figura 2. 19*, la cual puede atribuirse a la hidrólisis de la lignina, que se ve favorecida en condiciones alcalinas como indican Keane y Ghoshal [93]. En las muestras con valor de pH inicial ácido o neutro, se detectó una coloración ligeramente amarilla y translúcida como se puede observar en la misma figura, la cual puede achacarse a la hidrólisis de este biopolímero que tiene lugar, en menor extensión, en tales condiciones.



Fig. 2. 19- Aspecto final de las muestras con valor de pH inicial 2 (A) y 12 (B) para PalCan.

El método *drift*, así como otros procedimientos similares para la cuantificación del pH_{ZPC} de un material, presentan inconvenientes, algunos de los cuales se indican a continuación:

- 1) Consumo de tiempo: El proceso de ajuste y estabilización del pH inicial de las diferentes muestras puede ser tedioso, especialmente, en la región cercana a la neutralidad.
- 2) Gasto de reactivos: Se consume NaCl para mantener la fuerza iónica del medio, y HCl y NaOH para ajustar el pH inicial.
- 3) Desecho de carbón activado: Se necesita una determinada masa de carbón activado por muestra. La inmersión del carbón activado en NaCl y la adición de NaOH y HCl para ajustar el pH inicial puede alterar su química superficial, por lo que la reutilización del carbón activado empleado en la determinación del pH_{ZPC} en un posterior proceso de adsorción no es aconsejable.

La revisión bibliográfica realizada ha permitido localizar un método más económico, rápido y sencillo, el cual permitiría la reutilización del carbón activado utilizado tras un simple secado. Este método ha sido empleado por diversos investigadores [94, 95] y consiste en:

- 1) Introducir 0.25 [94] o 0.5 g [95] de carbón activado en 10 mL de agua destilada o Milli-Q®, libre de CO_2 .
- 2) Cubrir la muestra y agitar durante 48 h a temperatura ambiente.
- 3) Medir el pH final de la suspensión que correspondería con el pH_{ZPC} .

Este método también fue aplicado en la segunda parte experimental de este capítulo (adsorción de IMZ de efluente real con carbones comerciales) para comparar sus resultados con los correspondientes al método *drift*.

2.3.2.4 Análisis Elemental (EA)

El Análisis Elemental (EA) es una técnica que permite cuantificar el contenido total de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre presentes en una muestra sólida o líquida [96].

Se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra, mediante la cual todos sus componentes se transforman en productos de combustión [96]. Los gases generados se conducen hacia un tubo de reducción mediante una corriente de gas portador, normalmente helio [96]. Posteriormente, se separan en columnas específicas, se desorben térmicamente y se conducen al detector de conductividad térmica que genera una señal proporcional a la concentración de cada componente, haciendo posible su cuantificación [96].

La proporción de oxígeno puede determinarse por diferencia a partir de la siguiente expresión:

$$\% O = 100 - \% C - \% N - \% H - \% S$$

Ec. 2.13

De acuerdo con Chen *et al.* [97], el conocimiento de las proporciones de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y carbono permite realizar una estimación de la aromaticidad y polaridad de las muestras por medio de las siguientes relaciones atómicas: H/C y (O+N)/C, respectivamente. De esta manera, un elevado valor de H/C indica una aromaticidad reducida, mientras que un elevado valor de (O+N)/C manifiesta una alta polaridad [97].

En este capítulo, para estas muestras, esta técnica fue desarrollada en el Servicio de Análisis Elemental del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna (ULL). El equipo utilizado fue un analizador elemental CNHS FlashEA® 1112 (Thermo Fisher Scientific).

2.3.2.5 Determinación del contenido en cenizas y composición de las mismas

El contenido en cenizas es una medida de las impurezas minerales presentes en el carbón activado derivadas, principalmente, del precursor empleado en su síntesis [98]. De acuerdo con Abdullah *et al.* [99], un elevado contenido en cenizas en un carbón activado afecta negativamente a su resistencia mecánica y a su capacidad de adsorción.

La determinación del contenido en cenizas se realizó por triplicado y se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito por Silgado *et al.* [100], basado en la norma ASTM D2866-11 *Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon*. Para ello, el crisol cerámico se introdujo en un horno mufla (180B, Nabertherm) a 650 °C durante 1 h, se dejó enfriar en el interior de un desecador y se determinó su masa. A continuación, se introdujo en el crisol una masa determinada del material objeto de análisis, se transfirió al interior del horno precalentado a 650 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 h. Finalizado este tiempo, se enfrió en desecador y, nuevamente, se registró su masa. El contenido en cenizas se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Cenizas} = \left(\frac{\text{Masa crisol con cenizas} - \text{masa crisol vacío}}{\text{Masa crisol con muestra seca} - \text{masa crisol vacío}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.14}$$

Antes del tratamiento térmico a 650 °C, las muestras se secaron en estufa a 105 °C durante 1 – 2 h para eliminar humedad.

Las cenizas procedentes del biosorbente y de los carbones activados sintetizados se analizaron mediante SEM-EDX para extraer información acerca de su composición química superficial. El reducido contenido en cenizas de Darco® KB-G (Norit) impidió el análisis de las mismas mediante la citada técnica. La *figura 2.20* muestra el residuo resultante tras el tratamiento térmico de este carbón activado comercial.



Fig. 2. 20- Cenizas de Darco® KB-G (Norit) tras tratamiento térmico a 650 °C durante 3 h en atmósfera autogenerada.

2.3.2.6 Determinación de las entalpías de inmersión en agua y benceno

La entalpía de inmersión, ΔH_{inm} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$), se define como la variación de entalpía, a temperatura constante, que tiene lugar cuando un sólido se sumerge en un líquido con el que no reacciona y en el que no se disuelve [101]. La determinación de la ΔH_{inm} de un sólido en un solvente apolar, como el benceno, y en agua (polar) permite calcular el denominado factor de hidrofobicidad (fh) [102] mediante la siguiente expresión [103]:

$$\text{fh} = \frac{\Delta H_{\text{inm}}(\text{H}_2\text{O})}{\Delta H_{\text{inm}}(\text{C}_6\text{H}_6)} \quad \text{Ec. 2.15}$$

De acuerdo con Pastrana-Martínez [103], un reducido valor de este cociente es indicativo de una elevada hidrofobicidad, y viceversa.

En esta Tesis, las determinaciones de las ΔH_{inm} en agua y benceno fueron realizadas por el personal del Laboratorio de Materiales Avanzados (LMA) de la UA. Las medidas se realizaron a 30 °C, en un calorímetro de inmersión tipo Tian-Calvet (C80D, Setaram), el cual se muestra en la *figura 2.21*. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron en vacío a 250 °C durante 4 h.



Fig. 2. 21- Calorímetro de inmersión tipo Tian-Calvet (C80D, Setaram). Fuente: [104].

2.3.3 Ensayos de adsorción de Imazalil

El producto fitosanitario utilizado en esta Tesis es el fruitgard-IS-7.5 (Fomesa Fruitech S.L.), cuyo envase se muestra en la *figura 2.22*. Se trata de un concentrado soluble de IMZ, en forma de sulfato, con una concentración de $75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [105]. Las disoluciones necesarias de este fungicida se prepararon con agua Milli-Q®.



Fig. 2. 22- Producto fitosanitario empleado: fruitgard-IS-7.5 (Fomesa Fruitech S.L.).

2.3.3.1 Obtención de las cinéticas de adsorción

Cuando se desea estudiar la adsorción de un determinado adsorbato en un adsorbente

concreto se llevan a cabo los denominados ensayos de adsorción, los cuales se dividen en 2 fases: 1) obtención de las cinéticas de adsorción y 2) extracción de las isothermas de adsorción.

En particular, los ensayos cinéticos tienen como *output* parejas de datos experimentales (tiempo de contacto adsorbato-adsorbente, concentración de adsorbato remanente en la fase líquida). La transformación de estas concentraciones en capacidades de adsorción instantáneas y la aplicación de diferentes modelos cinéticos recogidos en la literatura permiten extraer información relevante sobre el fenómeno de adsorción para el sistema adsorbato-adsorbente objeto de estudio. De esta manera, se puede tener idea de la velocidad del proceso, del tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio y del mecanismo mediante el cual se produce la adsorción, entre otros aspectos.

La revisión bibliográfica realizada ha permitido identificar 2 procedimientos diferentes para la obtención de las cinéticas de adsorción, en régimen estático:

- 1) Procedimiento multimuestra: Se prepara una serie de muestras en idénticas condiciones (misma dosis de adsorbente, igual concentración de adsorbato, mismo valor de pH, ...). A cada muestra, se le asigna un tiempo de contacto adsorbato-adsorbente diferente. Alcanzado un tiempo concreto, se extrae una alícuota de la muestra correspondiente [106, 107].
- 2) Procedimiento de muestra única: Se prepara una única muestra y se extraen de la misma alícuotas a diferentes tiempos de contacto [108, 109].

El primer procedimiento implica la preparación de varias muestras, lo que conlleva mayor probabilidad de error experimental, debido a las diversas medidas de masa y volumen a realizar. Por esta razón, en esta Tesis, se optó por el segundo procedimiento y se aplicó una

metodología análoga a las empleadas por Chen *et al.* [108] y Tseng *et al.* [109].

Para ello, se utilizó un reactor de vidrio de 500 mL con encamisado exterior (MR-T-500, Trallero & Schlee), a través del cual se circuló agua a la temperatura de trabajo deseada, suministrada por una unidad de termostatación y bombeo (21 DT-1, Heto). Se introdujeron 250 mL de disolución de IMZ a la concentración y al valor de pH deseados, y este volumen se sometió a agitación magnética a 500 r.p.m. (Agimatic-S, JP Selecta). Cuando la disolución alcanzó la temperatura de consigna, lo cual se verificó con un sensor tipo Pt-100 (Temp 6, XS), se extrajo una alícuota de 1.5 mL que constituyó el blanco. Se incorporaron 0.05 g del material a evaluar (dosis: $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y se activó el temporizador. A tiempos de contacto preestablecidos (1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 min), se extrajeron alícuotas del mismo volumen. Las muestras extraídas se filtraron con filtros de jeringa con tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ (Millex-HA, Merck Millipore) y los filtrados se recogieron en viales de vidrio ámbar de 2 mL. El volumen total extraído del reactor no superó el 8 % del volumen inicial. La *figura 2.23* muestra el montaje empleado.

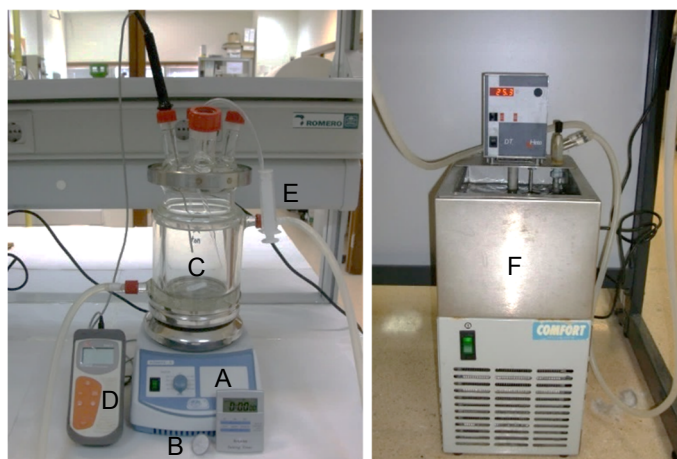


Fig. 2. 23- Montaje utilizado en los ensayos cinéticos: A) agitador magnético, B) filtro de jeringa, C) reactor, D) sensor de temperatura, E) jeringa para extracción de alícuotas y F) unidad de termostatación y bombeo.

La concentración de IMZ en las muestras extraídas se determinó mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), empleando un cromatógrafo modelo 1260 Infinity (Agilent Technologies), equipado con una bomba cuaternaria (1260 Quat Pump VL), un automuestreador (1260 ALS) y un detector UV-Vis (1260 MWD VL). Como fase estacionaria se utilizó una columna de 25 cm de longitud, 4.6 mm de diámetro interno y 5 μm de tamaño de partícula (C18 Discovery, Supelco Analytical), provista de guarda-columna. El eluyente empleado fue una fase móvil tamponada con composición 45 % acetonitrilo (PAI ACS, Panreac):55 % tampón, con 0.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de sodio 1-octanosulfonato monohidratado ($\geq 99\%$, Fluka Analytical). Para la preparación del tampón, se utilizó agua Milli-Q® con 1.38 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KH_2PO_4 (PA ACS, Panreac) a pH 3 ajustado con H_3PO_4 ($\geq 85\%$, Sigma Aldrich). La longitud de onda, el flujo y el volumen de inyección utilizados fueron 225 nm, 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y 10 μL , respectivamente. El sistema HPLC empleado se muestra en la *figura 2.24*.



Fig. 2. 24- Cromatógrafo HPLC Infinity 1260 (Agilent Technologies): A) módulo de distribución de fase móvil, B) automuestreador, C) módulo de columna y D) detector.

Antes de analizar mediante HPLC las alícuotas extraídas, se confeccionó una recta de calibrado en el rango de concentración de 0.5 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizando como patrón el propio producto comercial.

Para los 4 carbones activados [serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit)], se decidió estudiar el efecto de la concentración inicial de IMZ, $[IMZ]_i$ ($mg \cdot L^{-1}$), del pH inicial, pH_i , y de la temperatura, T ($^{\circ}C$), en la cinética de adsorción. Para el adsorbente natural, se estudió únicamente la influencia del pH_i . La *tabla 2.3* recoge los valores de las diferentes variables en los ensayos cinéticos realizados.

Tabla 2. 3- Valores de las variables en los ensayos cinéticos realizados.

Ensayos	$[IMZ]_i$ ($mg \cdot L^{-1}$)	pH_i	T ($^{\circ}C$)
<i>Grupo 1:</i> Efecto de la concentración inicial de IMZ	25, 50 y 100	5	25
<i>Grupo 2:</i> Efecto del pH inicial	100	3.4, 5 y 7	25
<i>Grupo 3:</i> Efecto de la temperatura	100	4.3	10, 25 y 40

Las concentraciones de 25 y 50 $mg \cdot L^{-1}$ se seleccionaron por ser coherentes con los valores detectados en efluentes generados por compañías plataneras ubicadas en Gran Canaria (1.32 – 38.19 $mg \cdot L^{-1}$ [31], 42.35 $mg \cdot L^{-1}$ [42] y 45.20 $mg \cdot L^{-1}$ [43]), mientras que la concentración de 100 $mg \cdot L^{-1}$ se escogió por ser un valor detectado en efluentes generados por empaquetadoras hortofrutícolas de acuerdo con lo informado por Gamba *et al.* [48].

El valor de pH 3.4 se seleccionó por ser el valor natural para una disolución acuosa de IMZ de 100 $mg \cdot L^{-1}$. Los valores de pH 4.3, 5 y 7 se eligieron por ser próximos a los informados para efluentes reales contaminados con IMZ (4.02 [43], 4.34 [42], 5.22 [41] y 7.60 [43]).

La temperatura de 25 $^{\circ}C$ se escogió por ser cercana al valor ambiental, mientras que 10 y 40 $^{\circ}C$ se eligieron por ser valores próximos a los utilizados por Al Bahri *et al.* [110], quienes estudiaron el efecto de la temperatura (15, 25, 35 y 45 $^{\circ}C$) en la cinética de adsorción del herbicida diurón sobre carbones activados sintetizados a partir de semillas de uvas mediante impregnación con H_3PO_4 .

Respecto al tratamiento de los datos experimentales obtenidos en los ensayos cinéticos, el primer paso consiste en transformar las concentraciones remanentes de IMZ en la fase líquida, $[IMZ]_t$ ($mg \cdot L^{-1}$), en capacidades de adsorción instantáneas, q_t ($mg \cdot g^{-1}$), por medio de la siguiente expresión:

$$q_t = \left(\frac{[IMZ]_i - [IMZ]_t}{m} \right) \cdot V \quad \text{Ec. 2.16}$$

Donde m (g) es la masa de adsorbente natural o de carbón activado y V (L) es el volumen de disolución de IMZ existente en el reactor en el instante previo a la extracción de la alícuota.

El siguiente paso consiste en ajustar las parejas de datos (t , q_t), siendo t (min) el tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente, a los modelos cinéticos existentes en la literatura. En esta Tesis, se seleccionaron los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO) por ser los empleados frecuentemente en el estudio de la cinética de adsorción de pesticidas sobre carbones activados [111, 112]. Ambos modelos se aplicaron en sus formas no linealizadas por su mejor capacidad de predicción de los parámetros cinéticos en comparación con las expresiones linealizadas correspondientes [113, 114]. Estos ajustes no lineales se realizaron con el *software* SigmaPlot® 11.0.

El modelo PPO, propuesto por Lagergren [114], parece ajustar adecuadamente los datos cinéticos de sistemas de adsorción en los que las interacciones entre las moléculas de adsorbato pueden considerarse despreciables [113]. Por lo general, este modelo no suele ajustar correctamente todos los datos del período completo de adsorción y, cuando lo consigue, puede cometer error en la predicción de la capacidad de adsorción en el equilibrio, q_e ($mg \cdot L^{-1}$) [113]. La expresión no linealizada de este modelo es la siguiente [114]:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad \text{Ec. 2.17}$$

Donde k_1 (min^{-1}) es la constante cinética.

Para este modelo, la velocidad inicial de adsorción, $h_{0,1}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), definida como la rapidez de adsorción cuando $t \rightarrow 0$, puede calcularse por medio de la siguiente expresión [115]:

$$h_{0,1} = k_1 \cdot q_e \quad \text{Ec. 2.18}$$

El modelo PSO, propuesto por Blanchard, desarrollado por Ho y derivado teóricamente por Azizian [114], suele ajustar satisfactoriamente los datos del período completo de adsorción [113]. De acuerdo con Ho y McKay [116], este modelo correlaciona adecuadamente los datos cinéticos de los sistemas de adsorción en los que la quimisorción, con compartición o intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente, constituye la etapa limitante de velocidad (RLS). La forma no linealizada de este modelo se muestra a continuación [114]:

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad \text{Ec. 2.19}$$

Donde k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante cinética.

La velocidad inicial de adsorción para el modelo PSO, $h_{0,2}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), puede determinarse por medio de la siguiente expresión [115]:

$$h_{0,2} = k_2 \cdot q_e^2 \quad \text{Ec. 2.20}$$

La bondad del ajuste de los datos experimentales a ambos modelos cinéticos fue evaluada por medio de 3 estadísticos: coeficiente de determinación (R^2), Raíz del Error Cuadrático Medio (RMSE) y módulo de desviación relativa media porcentual (E). RMSE y E fueron

calculados con las siguientes ecuaciones [117, 118]:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (q_{t,exp} - q_{t,calc})^2}{N}} \quad Ec. 2.21$$

$$E = \left(\sum \frac{|q_{t,exp} - q_{t,calc}|}{q_{t,exp}} \right) \cdot \frac{100}{N} \quad Ec. 2.22$$

Donde los subíndices “exp” y “calc” hacen referencia a las capacidades de adsorción instantáneas obtenidas experimentalmente y calculadas con el modelo cinético, respectivamente, y N corresponde con el número de datos experimentales ajustados.

Un elevado valor de R^2 , un reducido valor de RMSE y un valor de E inferior al 10 % son indicativo de un buen ajuste de los datos experimentales al modelo evaluado [118].

2.3.3.2 Extracción de las isotermas de adsorción

Tras los ensayos de obtención de las cinéticas de adsorción, se realizaron experiencias para obtener las isotermas de adsorción. La isoterma de adsorción es una curva que relaciona la capacidad de adsorción de adsorbato sobre el adsorbente con la concentración de adsorbato residual en la fase líquida, ambas magnitudes en el equilibrio, a una temperatura determinada.

Para obtener una isoterma de adsorción en fase líquida, se preparan diversas muestras con diferente proporción adsorbato-adsorbente, las cuales se someten a agitación durante un mismo tiempo de contacto, suficiente para alcanzar el estado de equilibrio. Alcanzado este estado, cada muestra presenta una concentración de adsorbato en disolución diferente, que debe transformarse en capacidad de adsorción en el equilibrio. La correlación de las parejas de datos experimentales (concentración de adsorbato en disolución en el equilibrio,

capacidad de adsorción en el equilibrio) con los modelos recogidos en la literatura permite determinar la capacidad máxima de adsorción, y conocer información relevante acerca del adsorbente y de las interacciones adsorbato-adsorbente, entre otros aspectos.

De acuerdo con Vasanth Kumar y Sivanesan [119], existen 3 metodologías posibles para la obtención de las isothermas de adsorción, en fase líquida:

- 1) Mediante modificación de la concentración inicial de adsorbato, manteniendo constantes la masa de adsorbente y el volumen de disolución,
- 2) mediante modificación del volumen de disolución, manteniendo invariables la concentración inicial de adsorbato y la masa de adsorbente,
- 3) y mediante modificación de la masa de adsorbente, sin alterar la concentración inicial de adsorbato y el volumen de disolución.

La norma ASTM D3860-98 *Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique* se basa en el método de modificación de la masa de adsorbente, razón por la cual este procedimiento fue el escogido en esta Tesis. La *tabla 2.4* recoge las dosis correspondientes al volumen de disolución de adsorbato y a las masas de adsorbente sugeridos en la citada norma en función de la concentración inicial de adsorbato.

Tabla 2. 4- Dosis de adsorbente derivadas de la norma ASTM D3860-90 en función de la concentración inicial de adsorbato.

Concentración de adsorbato (mg·L ⁻¹)	Dosis de carbón activado (g·L ⁻¹)
≤ 10	0.002, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.05, 0.1
> 10; 100	0.1, 0.2, 0.4, 1, 2, 4, 10, 20, 40
> 100	0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100

En este capítulo, se seleccionó $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ como concentración inicial de fungicida y se utilizó el pH natural propio de esta concentración (3.4). Se prepararon 6 muestras en botellas de vidrio con el mismo volumen de disolución, la misma concentración de IMZ y con dosis crecientes de biosorbente o carbón activado, concretamente: 0.04, 0.08, 0.1, 0.2, 0.4 y $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Estas dosis son coherentes con el rango inferior del intervalo indicado en la tabla para la concentración de adsorbato elegida. Las muestras se sometieron a agitación orbital a 240 r.p.m. durante 24 h en una sala con temperatura regulada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se filtraron y analizaron mediante HPLC siguiendo las indicaciones descritas en el epígrafe *2.3.3.1 Obtención de las cinéticas de adsorción*.

En el caso particular del adsorbente natural, la isoterma obtenida mediante este procedimiento presentó acumulación de datos experimentales en la región de elevadas concentraciones de adsorbato en disolución en el equilibrio y escasez de puntos en la zona de bajas concentraciones. Por este motivo, para este material, se optó por obtener la isoterma de adsorción por modificación de la concentración inicial de fungicida. De este modo, se prepararon 5 muestras en botellas de vidrio constituidas por la misma dosis de biosorbente ($0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y concentraciones crecientes de IMZ, en concreto: 12.5, 25, 50, 75 y $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, cada una con su pH natural correspondiente (desde 4.4 para $12.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta 3.4 para $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Las muestras se agitaron a 240 r.p.m. durante 24 h a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y, posteriormente, se filtraron y analizaron mediante HPLC.

En lo que concierne al procesamiento de los datos experimentales, el primer paso consiste en transformar las concentraciones de IMZ en disolución en el equilibrio, $[\text{IMZ}]_e$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), en capacidades de adsorción en el equilibrio por medio de la siguiente expresión:

$$q_e = \left(\frac{[\text{IMZ}]_i - [\text{IMZ}]_e}{m} \right) \cdot V \quad \text{Ec. 2.23}$$

Donde $[IMZ]_i$ y m conservan las definiciones y unidades indicadas anteriormente, y $V (L)$, en este caso, es el volumen de la muestra.

A continuación, se deben correlacionar las parejas de datos ($[IMZ]_e, q_e$) con los modelos de equilibrio recogidos en la bibliografía. En esta Tesis, se seleccionaron los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich. Los modelos de Langmuir y Freundlich se escogieron por ser los de aplicación habitual en el ajuste de datos de isothermas de adsorción en fase líquida [120]. El modelo de Dubinin-Radushkevich se utilizó con el objetivo de determinar el tipo de unión entre adsorbato y adsorbente (física o química) [121, 122]. Análogamente a Dural *et al.* [122], los modelos de Langmuir y Freundlich se aplicaron en sus formas no linealizadas, mientras que el modelo de Dubinin-Radushkevich se utilizó en su versión linealizada. Nuevamente, los ajustes se realizaron con el *software* SigmaPlot® 11.0.

El modelo desarrollado por Langmuir en 1918 asume que la adsorción tiene lugar mediante la formación de una monocapa de moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente (quimisorción) y que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas [121]. La expresión no linealizada de este modelo se muestra a continuación [122]:

$$q_e = \frac{q_{mon} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Ec. 2.24}$$

C_e ($mg \cdot L^{-1}$) es la concentración de adsorbato en disolución en el equilibrio, q_{mon} ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción para completar la monocapa, y K_L ($L \cdot mg^{-1}$) es la constante de Langmuir.

Otra constante del modelo de Langmuir, definida según Foo y Hameed [123] por Webber y Chakkravorti, es el factor de separación, R_L (adimensional), que provee información sobre

la naturaleza del proceso de adsorción y que viene dado por la siguiente expresión [123]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{Ec. 2.25}$$

Donde C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es la concentración inicial de adsorbato. Un valor de R_L superior a 1 informa que la adsorción es desfavorable, igual a 1 indica que es lineal, igual a 0 que es irreversible, y entre 0 y 1 que es favorable [121]. En este último caso, cuanto menor sea el valor de R_L , más favorable será la adsorción [123].

El modelo desarrollado por Freundlich en 1906 se ajusta satisfactoriamente a datos procedentes de sistemas de adsorción en los cuales el número de centros de adsorción es notablemente superior al número de moléculas de adsorbato [121]. Este modelo sugiere adsorción física, con posible formación de multicapas, sobre una superficie heterogénea y su expresión no linealizada es la siguiente [121]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec. 2.26}$$

Donde K_F [$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$] y n (adimensional) son la constante y el exponente de Freundlich, respectivamente. La constante K_F es referida por diversos autores [121, 122, 124] como la capacidad de adsorción relativa del adsorbente, mientras que el exponente n guarda relación con la intensidad del proceso de adsorción [122]. Khan *et al.* [121] indican que un valor de n entre 1 y 10 es propio de un proceso de adsorción favorable, un valor de $1/n$ inferior a 1 es típico de quimisorción, y un valor de $1/n$ superior a la unidad es indicativo de adsorción cooperativa, con fuertes interacciones entre moléculas de adsorbato retenidas sobre la superficie del adsorbente.

El modelo de Dubinin-Radushkevich fue inicialmente concebido para la adsorción de vapores subcríticos en sólidos microporosos mediante el mecanismo de llenado de poros

[123]. Normalmente, este modelo se emplea en fase líquida para determinar si la retención del adsorbato por parte del adsorbente tiene lugar mediante fisisorción o quimisorción [122, 123]. La expresión linealizada de este modelo se muestra a continuación [122]:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \left[R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad \text{Ec. 2.27}$$

Donde q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) representa la capacidad máxima de adsorción, β ($\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$)² es la constante de Dubinin-Radushkevich relacionada con la energía media de adsorción, T (K) es la temperatura y ε ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) es el potencial de Polanyi. La energía media de adsorción, E_{ads} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), puede calcularse a través de la siguiente relación [122]:

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \beta}} \quad \text{Ec. 2.28}$$

Un valor de E_{ads} entre 1 y 8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ es indicativo de fisisorción, mientras que entre 8 y 16 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ es propio de quimisorción [121].

De forma similar a los ensayos cinéticos, la bondad del ajuste de los datos experimentales a los modelos de equilibrio seleccionados fue evaluada por medio de los parámetros estadísticos R^2 , RMSE y E. Los 2 últimos se calcularon con las *ecuaciones 2.21 y 2.22*, sustituyendo las capacidades de adsorción instantáneas experimental y calculada ($q_{t,\text{exp}}$ y $q_{t,\text{calc}}$) por las correspondientes magnitudes en el equilibrio ($q_{e,\text{exp}}$ y $q_{e,\text{calc}}$).

2.3.3.3 Comparativa de biosorbentes

Con el objetivo de comparar la capacidad de adsorción de IMZ de diferentes biosorbentes, se llevó a cabo un ensayo de equilibrio sencillo, de 1 punto experimental. Así, para cada adsorbente natural, se preparó, por duplicado, una muestra constituida por 0.01 g de

biosorbente y 0.05 L de disolución de IMZ de 100 mg·L⁻¹ a pH natural (3.4) (dosis: 0.2 g·L⁻¹). Los preparados se agitaron orbitalmente a 240 r.p.m. durante 24 h en una sala con temperatura regulada a 25 °C. Seguidamente, las muestras se filtraron y analizaron mediante HPLC siguiendo las indicaciones descritas en la sección 2.3.3.1 *Obtención de las cinéticas de adsorción*. Las capacidades de adsorción en el equilibrio se calcularon con la ecuación 2.23. Los biosorbentes evaluados se recogen en la *tabla 2.5*.

Tabla 2. 5- Biosorbentes evaluados.

Biosorbente	Secuencia de acondicionamiento	Tamaño de partícula (µm)
PalCan	Est → Sec → Trit-tam → Lav → Sec	106 – 250
PalCan/SL	Est → Sec → Trit-tam → Sec	106 – 250
PlaCav	Trit-tam → Lav → Sec	< 300
CypAlt	Trit-tam → Sec	106 – 250

PalCan/SL: restos de poda de *Phoenix canariensis* sin lavar.

PlaCav: hoja de platanera, subgrupo *cavendish*.

CypAlt: tallo de *Cyperus alternifolius*.

Est: esterilización, Sec: secado, Trit-tam: trituración y tamizado, Lav: lavado.

Se decidió evaluar la capacidad de adsorción de los restos de poda de palmera canaria sin lavar, a fin de determinar si esta fase del acondicionamiento puede suprimirse, al menos en cuanto al uso de este desecho como adsorbente natural. Además de los restos de poda de palmera canaria, se evaluó la capacidad de adsorción de la hoja de platanera subgrupo *cavendish* (*figura 2.25A*), abundante en nuestra comunidad autónoma, y del tallo de la especie *Cyperus alternifolius* (paragüitas) (*figura 2.25B*), planta acuática presente en la depuradora natural del Campus Universitario de Tafira Baja. De acuerdo con el Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España [125], *Cyperus alternifolius* es considerada una especie alóctona invasiva, que tiende a naturalizarse con facilidad en enclaves húmedos, tales como humedales y acequias.



Fig. 2. 25- A) Platanera *Dwarf cavendish* (Pequeña Enana) y B) planta *Cyperus alternifolius* (paragüitas). Fuentes: [126, 127].

2.3.3.4 Eliminación de Imazalil de un efluente real con carbones activados comerciales

Tras estudiar la eliminación de IMZ, en matriz pura, mediante adsorción sobre los restos de poda de palmera canaria, los carbones activados sintetizados a partir de este desecho y el carbón activado comercial Darco® KB-G (Norit), se decidió dar un paso más y evaluar la eliminación de este pesticida de un efluente real, utilizando, para ello, diversos carbones activados comerciales, en formatos polvo y tela. En esta ocasión, se optó por carbones comerciales por su inmediata disponibilidad.

El efluente real procede de una de las principales cooperativas hortofrutícolas de la isla de Gran Canaria, dedicada a una gran variedad de productos agrícolas, tales como aguacates, cítricos, hortalizas, mangos, papayas y plátanos. En el caso del plátano, para prevenir la aparición de la enfermedad post-cosecha conocida como pudrición de corona o *crown rot* (consultar sección 2.1.2 *El Imazalil como contaminante de las aguas*), esta compañía aplica IMZ (en concreto, fruitgard IS-7.5), para lo cual dispone de 2 líneas con diferente sistema de aplicación del fungicida:

- 1) Línea con sistema cascada o *drencher*,
- 2) y línea con sistema de pulverización.

En la línea con sistema cascada, el caldo fungicida es preparado por el operario, quien mezcla la cantidad requerida de fruitgard-IS-7.5 con agua de la red de abastecimiento. Las manos de plátanos se sitúan sobre bandejas, que se deslizan con la ayuda de un transportador de rodillos, y el caldo fungicida cae sobre las mismas en forma de ducha. El caldo sobrante se recoge en una cuba inferior, y se recircula para su reutilización. En esta compañía, la tasa de renovación del caldo fungicida de esta línea es de 2 veces por semana. De acuerdo con nuestras mediciones, la concentración de IMZ en este caldo oscila entre 10 y 20 mg·L⁻¹ (consultar capítulo 3).

En la línea con sistema de pulverización, el propio sistema genera el caldo fungicida por mezcla directa de fruitgard-IS-7.5 con agua de la red, y lo rocía sobre las manillas de plátanos. En este caso, la solución de pesticida no se recircula para su reutilización: se desecha. Según nuestras mediciones, la concentración de IMZ en este caldo fluctúa entre 400 y 450 mg·L⁻¹.

Conforme a la información facilitada por el responsable técnico de esta cooperativa, la primera línea se utiliza para tratar los plátanos a comercializar en el mercado local, mientras que la segunda se emplea para tratar los frutos a distribuir en el mercado exterior.

El efluente procedente de la línea con sistema *drencher* ha sido tratado con éxito en esta Tesis mediante fotocátalisis heterogénea con TiO₂ inmovilizado sobre filtros macroporosos reticulados, como se recoge, posteriormente, en el capítulo 3. Por su parte, el efluente generado en la línea con sistema de pulverización ha sido el seleccionado para ser tratado mediante adsorción en el presente capítulo.

Para ello, se recolectaron muestras de este efluente en botellas de vidrio ámbar de 2.5 L de capacidad, y se dividieron en 2 fracciones: una se destinó a su caracterización y la otra se reservó para los ensayos de adsorción de este pesticida.

La mayor parte de la fracción destinada a caracterización se remitió al laboratorio del grupo de Control Analítico de Fuentes Medioambientales (CAFMA) de la ULPGC, el cual cuenta con la acreditación para el análisis de aguas de la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC). Los parámetros cuantificados en dicho laboratorio fueron: amonio, bicarbonatos, calcio, carbonatos, cloruros, conductividad a 20 °C, Demanda Biológica de Oxígeno a los 5 días (DBO₅), Demanda Química de Oxígeno (DQO), magnesio, nitratos, nitritos, pH, sólidos disueltos, sólidos en suspensión y sulfatos. En el laboratorio del CIDIA, se analizó el resto de esta fracción para determinar la concentración de IMZ, el contenido en Carbono Orgánico Total (TOC), la toxicidad y la turbidez. Los procedimientos aplicados para la cuantificación de estos últimos parámetros se describen en la sección *3.3.6.1 Descripción, muestreo, caracterización y acondicionamiento del efluente real* del capítulo 3, en la cual se detalla también el proceso de acondicionamiento realizado.

En lo que respecta a los carbones activados comerciales utilizados, se seleccionaron 3 en formato polvo y 5 en formato tela. El carbón activado en polvo presenta como ventajas un bajo coste de procesamiento y flexibilidad de operación (fácil dosificación), si bien es cierto que tiene como principal inconveniente una reutilización y regeneración complejas [128]. Por su parte, la tela de carbón activado cuenta con varios aspectos positivos en comparación con los formatos tradicionales (polvo y gránulos), entre los que cabe destacar: una rápida cinética de adsorción, una elevada área superficial específica, una red de microporos bien desarrollada y fácil manejo, aunque su coste es superior [129].

Los carbones en polvo elegidos fueron el Darco® KB-G (Norit), utilizado previamente en

este capítulo, el *Coconut Activated Charcoal Powder-Ultra fine* (en adelante, *Coconut*) y el *Hardwood Activated Charcoal Powder-Highest activity* (en adelante, *Hardwood*), estos últimos de la firma Charcoal House, LLC. La *tabla 2.6* recoge información relevante sobre estos adsorbentes, la cual ha sido recabada en sus fichas técnicas. Como se puede observar en dicha tabla, estos 3 materiales tienen una densidad aparente similar. Darco y *Coconut* presentan áreas superficiales específicas próximas, pero su pH es diferente, siendo ácido en el caso de Darco y entre neutro y ligeramente básico para *Coconut*. Por su parte, *Hardwood* dispone de un área superficial específica superior y su pH es moderadamente ácido.

Tabla 2. 6- Carbones activados comerciales en polvo empleados en la eliminación de IMZ del efluente real.

Dato/característica	Carbón activado en polvo		
	Darco® KB-G (Norit)	<i>Coconut Activated Charcoal Powder-Ultra fine</i> (Charcoal House, LLC)	<i>Hardwood Activated Charcoal Powder-Highest activity</i> (Charcoal House, LLC)
Precursor	Madera	Cáscara de coco	Madera
Método de síntesis	Impregnación con H ₃ PO ₄	Activación con vapor	Impregnación con H ₃ PO ₄
Área superficial específica (m ² ·g ⁻¹)	1700	1500	2000 – 2400
Cenizas (%)	2	< 1	3 – 6
Densidad aparente (g·mL ⁻¹)	0.31	0.38	0.34 – 0.37
pH	2.0 – 3.5	7 – 9	4 – 6

Respecto a las telas de carbón activado seleccionadas fueron las Zorflex® ACC, de la firma Chemviron Carbon. De acuerdo con el fabricante, estas telas presentan un área superficial

específica elevada, entre 1000 y 2000 m²·g⁻¹, son predominantemente microporosas y están constituidas por 100 % carbón activado [130]. Resultan adecuadas para trabajar en ambientes húmedos, por lo que una de sus aplicaciones es la purificación de aguas [130]. Existen 2 clases, *knitted* y *woven*, las cuales se diferencian entre sí en la forma en la que se entrecruzan sus fibras, como puede apreciarse en la *figura 2.26*. En particular, las telas *knitted* presentan cierta elasticidad, y no experimentan desprendimientos ni se deshilachan [131]. La *tabla 2.7* recopila información de interés sobre estos materiales, la cual ha sido extraída de sus fichas técnicas. Como se observa en dicha tabla, las telas FM30K, FM50K, FM10 y FM70 presentan una densidad superficial y un espesor similares, mientras que FM100 exhibe la mayor densidad y el mayor espesor. La menor y la mayor permeabilidad al aire corresponden a FM100 y FM10, respectivamente.

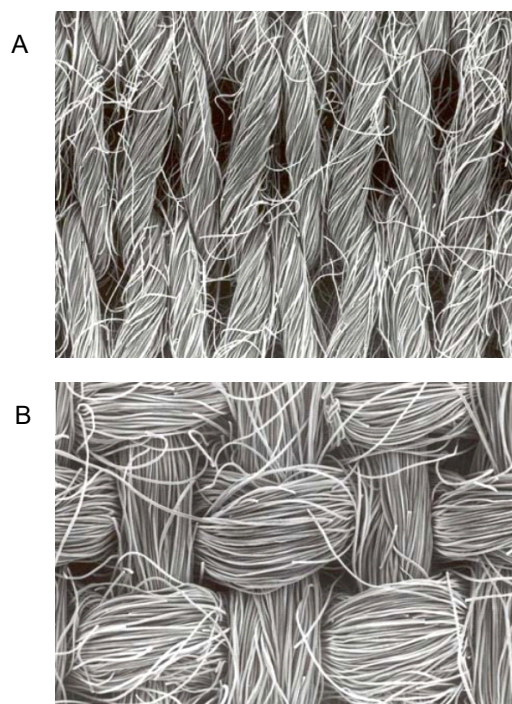


Fig. 2. 26- Entrecruzamiento de las fibras en las telas de las clases *knitted* (A) y *woven* (B).

Fuentes: [130, 132].

Tabla 2. 7- Telas comerciales de carbón activado usadas en la eliminación de IMZ del efluente real.

Dato/característica	Tela de carbón activado (Chemviron Carbon)				
	Clase <i>knitted</i>		Clase <i>woven</i>		
	Zorflex® FM30K	Zorflex® FM50K	Zorflex® FM10	Zorflex® FM70	Zorflex® FM100
Tipo de entrecruzamiento	<i>Double jersey</i>	<i>Double jersey</i>	<i>1/1 plain weave</i>	<i>Compound weave</i>	<i>1/1 double weave</i>
Densidad superficial (g·m ⁻²)	110	130	120	160	220
Espesor (mm)	0.4	0.5	0.5	0.6	1.0
Permeabilidad al aire (cm ³ ·cm ⁻² ·s ⁻¹ a 10 mm ca)	75	75	100	70	60

Estos materiales se sometieron a las técnicas de caracterización indicadas en la sección 2.3.2 *Caracterización del biosorbente y de los carbones activados* del presente capítulo. No obstante, a tal respecto, deben hacerse algunas puntualizaciones. La cantidad disponible de las telas Zorflex® ACC era limitada, puesto que se trabajó con las muestras suministradas gratuitamente por Chemviron Carbon, ya que estos materiales se comercializan, normalmente, en grandes cantidades. Por este motivo, para aprovechar adecuadamente estas muestras, sus valores de pH_{ZPC} se determinaron mediante el método no destructivo. Para los carbones comerciales en polvo, este parámetro se cuantificó por medio del método no destructivo y mediante el método *drift* para su comparación. En relación con el EA, los carbones en polvo *Coconut* y *Hardwood* fueron analizados en el Servicio de Análisis Elemental del SEGAI de la ULL, al igual que PalCan, la serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G; sin embargo, en el caso de las telas, este análisis se realizó en la Unidad de Rayos X de la UA con un microanalizador elemental Flash 1112 (Thermo Finnigan), donde fueron previamente trituradas con un molino mezclador criogénico (CryoMill, Restch®). En lo que se refiere a la determinación del contenido en cenizas, este ensayo no se llevó a cabo para los carbones en polvo, puesto que los fabricantes proporcionan dicho dato en las fichas

técnicas (ver *tabla 2.6*), mientras que para las telas sí se realizó. Por último, para los 3 carbones comerciales en polvo, se decidió realizar un ensayo de caracterización adicional con el fin de determinar su distribución de tamaño de partícula. Dicho análisis fue desarrollado en el Laboratorio de Caracterización de Partículas y Microsuperficies del SEGAI, empleando un analizador de tamaño de partícula Mastersizer 2000 (Malvern), con una unidad de dispersión Scirocco 2000 (Malvern) para determinación en vía seca.

En lo que respecta a los ensayos de eliminación de IMZ en efluente real, con estos 8 materiales, se realizaron experiencias para estudiar la cinética de adsorción, extraer las correspondientes isothermas y analizar la posibilidad de reutilización de estos adsorbentes (sin regeneración). Para estudiar la cinética de adsorción, se aplicó una metodología experimental similar a la descrita en el apartado *2.3.3.1 Obtención de las cinéticas de adsorción*, aunque con las siguientes modificaciones:

- 1) Como reactor, se utilizó un vaso de precipitado de 250 mL de capacidad, en sustitución del reactor de 500 mL con encamisado para el control de la temperatura.
- 2) Se trabajó a temperatura ambiente (y no controlada como en la citada sección), para mayor proximidad a las condiciones de una posible aplicación real de esta técnica. No se realizó ajuste del pH inicial: se trabajó al valor natural del efluente real (3 ~ 4).
- 3) La dosis empleada fue $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, notablemente superior a la utilizada en la sección indicada ($0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Esta dosis se seleccionó arbitrariamente, y se escogió debido a la mayor concentración de IMZ existente en el efluente real ($400 - 450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) respecto a las utilizadas en los ensayos cinéticos realizados en matriz pura ($25 - 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). En la literatura, se han localizado varios trabajos en los que se han aplicado dosis similares, e incluso superiores, para eliminar contaminantes de naturaleza diversa mediante adsorción sobre carbones activados. En este sentido,

Geethakarathi y Phanikumar [133] aplicaron dosis de carbón activado, procedente de lodos de curtiduría, de entre 5 y 25 g·L⁻¹ para eliminar 2 colorantes, Rojo Reactivo 2 y Rojo Reactivo 31, disueltos en agua desionizada, a una concentración de 40 mg·L⁻¹. Asimismo, Mohammad y Ahmed [134] emplearon dosis de carbón activado, sintetizado a partir de heces del gusano de seda, de entre 1 y 15 g·L⁻¹ para eliminar el pesticida oxamil, en medio acuoso, a una concentración de 500 mg·L⁻¹.

- 4) Para las telas Zorflex® ACC, se evaluaron también tiempos de contacto adsorbato-adsorbente superiores, de hasta 1440 min (24 h).
- 5) Y tanto para los carbones comerciales en polvo como en telas, los ensayos cinéticos en efluente real se llevaron a cabo por duplicado.

Cabe mencionar que estos ensayos cinéticos se realizaron también en matriz pura, con el objetivo de evaluar el efecto matriz en la adsorción de IMZ. Para ello, se preparó una disolución de fruitgard-IS-7.5 en agua calidad Milli-Q®, a una concentración inicial próxima a 425 mg·L⁻¹, y se ajustó el pH inicial al valor natural del efluente real.

En lo que concierne a las isotermas de adsorción a 25 °C, para su obtención, se reprodujo el procedimiento detallado en la sección 2.3.3.2 *Extracción de las isotermas de adsorción* para los carbones de la serie CA-PalCan-X y el carbón comercial Darco® KB-G (Norit). En este caso, puesto que la concentración inicial de adsorbato es superior a 100 mg·L⁻¹, de acuerdo con la norma ASTM D3860-90, el rango de dosis de carbón activado a emplear oscila entre 0.5 y 100 g·L⁻¹ (consultar *tabla 2.4*). En consecuencia, para los carbones comerciales en polvo y en tela, se utilizaron las dosis que se especifican a continuación: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 3.0 y 4.0 g·L⁻¹, coherentes con el rango inferior del intervalo recomendado por la ASTM. Se seleccionó este rango de dosis conservador con el propósito de economizar las muestras. El número de datos experimentales seleccionado

posibilitó evaluar el efecto de la dosis de carbón activado en la eliminación de IMZ. Para cada adsorbente, la isoterma en efluente real se obtuvo por duplicado.

Finalmente, para evaluar la posibilidad de reutilización de estos 8 materiales en matriz real, lo cual en caso de ser factible sería muy positivo desde el punto de vista económico y medioambiental, se llevó a cabo el ensayo que se describe a continuación. Para cada material, se preparó 1 muestra con una dosis de adsorbente de $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, en efluente real, a su pH natural. Los preparados se sometieron a agitación orbital a 240 r.p.m. durante 24 h a temperatura ambiente. Seguidamente, en el caso de los carbones en polvo, las muestras se filtraron al vacío con el sistema de filtración descrito en la sección *3.3.6.1 Descripción, muestreo, caracterización y acondicionamiento del efluente real* del capítulo 3. Como medio filtrante, se utilizaron discos de nitrocelulosa con tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ (HAWP04700, Merck Millipore). El filtrado fue analizado mediante HPLC, a fin de cuantificar la concentración de IMZ remanente en la fase líquida tras el contacto con el adsorbente. La torta filtrante generada fue retirada, suavemente, con la ayuda de una espátula y trasvasada a un vidrio de reloj. En el caso de los carbones en tela, el fragmento de material fue extraído con una pinza y depositado en un vidrio de reloj, mientras que una alícuota de la fase líquida fue filtrada con filtro de jeringa y analizada mediante HPLC. En ambos casos, los sólidos recuperados se secaron en estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Los materiales recuperados fueron empleados en el siguiente ciclo de uso, así sucesivamente hasta completar un total de 5 usos. Para discernir si la reutilización es o no viable, se calculó la eliminación porcentual de IMZ, E_p (%), a través de la siguiente expresión:

$$E_p = \left(\frac{[\text{IMZ}]_i - [\text{IMZ}]_e}{[\text{IMZ}]_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.29}$$

Donde $[\text{IMZ}]_i$ y $[\text{IMZ}]_e$ mantienen las definiciones y unidades indicadas anteriormente.

2.4 Resultados

2.4.1 Evolución del proceso de lavado de los carbonizados y rendimientos de producción

El lavado de los carbonizados es una de las etapas más relevantes en la síntesis de carbones activados mediante activación química, pues permite arrastrar gran parte de las impurezas del carbonizado. Sin embargo, a pesar de la indiscutible importancia de esta etapa, la mayoría de los investigadores no hace énfasis en el estudio de la misma. De hecho, en la mayor parte de las publicaciones, como en [110] y [120], lo habitual es encontrar, únicamente, una breve descripción del proceso de lavado llevado a cabo. La revisión bibliográfica realizada no ha permitido localizar referencias en las que se profundice en esta fase con el objeto de minimizarla u optimizarla. Es por ello por lo que uno de los objetivos específicos de este capítulo es ahondar en esta cuestión.

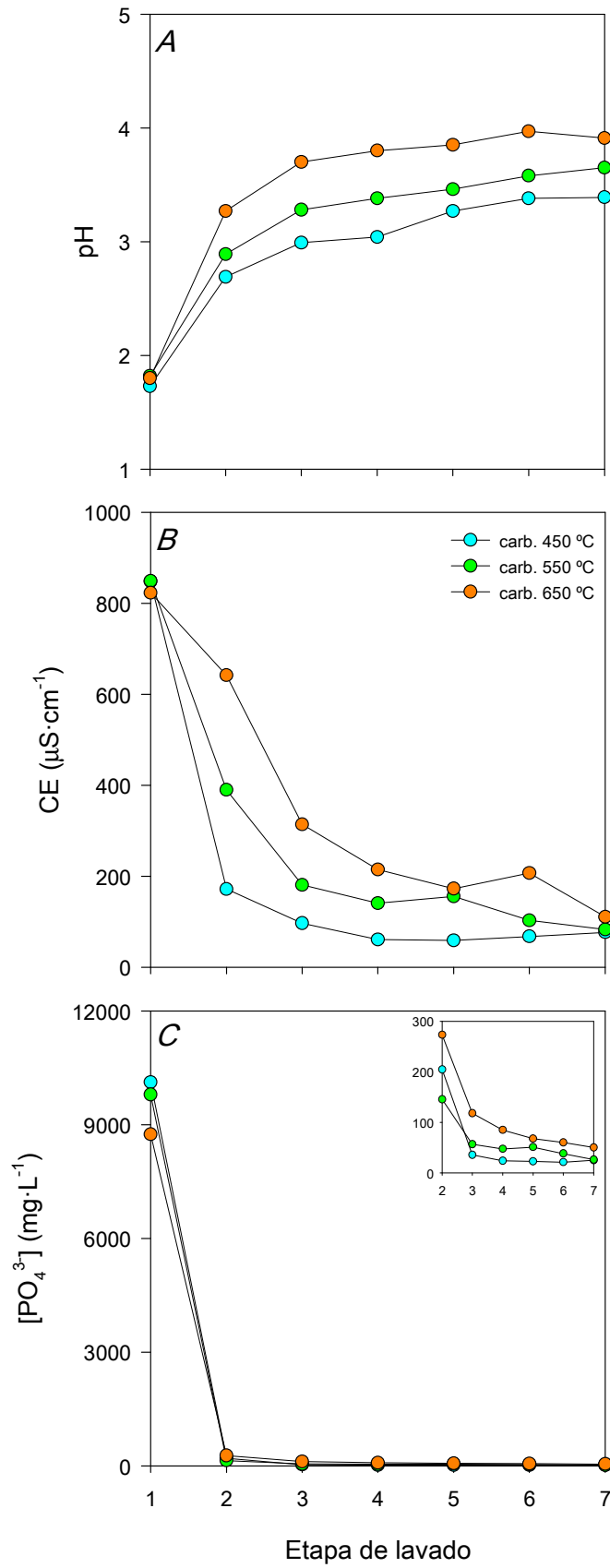
El *gráfico 2.1* muestra la evolución del pH, de la conductividad eléctrica y de la concentración de fosfatos en los líquidos generados durante el lavado de los carbonizados mediante extracción Soxhlet con agua calidad Milli-Q®.

Para el pH, se observa un aumento gradual seguido de una estabilización con el avance del lavado. Tras la primera etapa, se obtiene un pH similar para los 3 carbonizados (1.7 – 1.8), mientras que para etapas posteriores se verifica la siguiente tendencia: pH del carbonizado generado a 450 °C < pH del obtenido a 550 °C < pH del producido a 650 °C. A partir de la quinta etapa, el pH se mantiene prácticamente constante para los 3 carbonizados. Los valores de pH registrados se estabilizan por debajo de 4, lo que demuestra la naturaleza ácida de los materiales obtenidos, coherente con el proceso de impregnación con H₃PO₄ llevado a cabo. Este comportamiento podría ser compatible con el concepto de

carbón tipo L, el cual presenta grupos oxigenados ácidos sobre su superficie y retiene iones OH^- cuando se sumerge en agua, provocando la acidificación del medio [135].

Respecto a la conductividad, se visualiza un descenso pronunciado desde la primera hasta la tercera etapa, seguido de una estabilización para el carbonizado generado a 450 °C y de una ligera disminución para los obtenidos a 550 y 650 °C. Tras la primera etapa, se obtiene una conductividad análoga para los 3 carbonizados ($820 - 850 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), mientras que para etapas sucesivas se comprueba la siguiente tendencia: conductividad del carbonizado generado a 450 °C < del obtenido a 550 °C < del sintetizado a 650 °C. A pesar de la fuerte disminución lograda para esta magnitud con el proceso de lavado desarrollado, los valores correspondientes a la séptima etapa de lavado siguen siendo elevados: $77 - 111 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. De acuerdo con lo publicado por Qureshi *et al.* [136], estas elevadas conductividades podrían ser indicativo de altos contenidos en cenizas en la serie CA-PalCan-X.

En relación con la concentración de fosfatos, tras la primera etapa de lavado, se registran valores muy elevados para los 3 carbonizados: entre 8740 y $10120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de este anión. La segunda etapa permite reducir considerablemente dichas concentraciones desde los valores indicados hasta $145 - 273 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A partir de la tercera etapa, esta concentración se estabiliza para el carbonizado generado a 450 °C y desciende suavemente para aquellos obtenidos a 550 y 650 °C, verificándose la siguiente tendencia: concentración de fosfatos del carbonizado sintetizado a 450 °C < del producido a 550 °C < del fabricado a 650 °C. Las concentraciones obtenidas tras la séptima etapa son, en orden creciente de temperatura de activación-carbonización: 25, 26 y $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Gráf. 2. 1-Evolución de las variables monitorizadas durante el proceso de lavado de los carbonizados:

A) pH, B) conductividad eléctrica a 25 °C y C) concentración de fosfatos.

A la vista del *gráfico 2.1*, y tomando en consideración la discusión anterior, para los carbonizados obtenidos, se puede afirmar que al menos 4 etapas de extracción Soxhlet con agua Milli-Q® son necesarias para prácticamente estabilizar las 3 magnitudes sometidas a monitorización. Prolongar el lavado más allá de 4 etapas no logra aumentar significativamente el pH ni disminuir sensiblemente la conductividad y la concentración de fosfatos, y supone un mayor consumo de agua, energía y tiempo, por lo que no es recomendable.

Se debe aclarar que, a pesar del intenso lavado desarrollado, no se ha alcanzado el valor de neutralidad para el pH y ausencia de fosfatos en los líquidos generados, como sí aseguran otros autores [61, 62, 137, 138] que han obtenido carbones activados mediante impregnación con H_3PO_4 y han implementado un proceso de lavado de los carbonizados similar al realizado en esta Tesis.

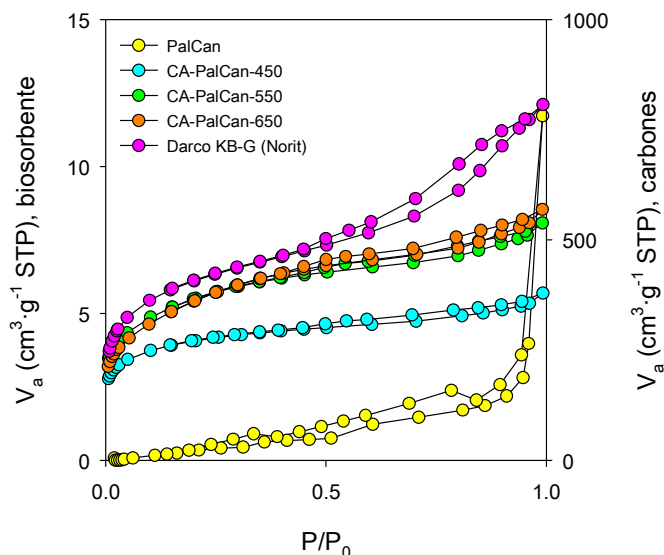
Por otra parte, los rendimientos de producción obtenidos para CA-PalCan-450, CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650 son 33, 38 y 33 %, respectivamente. No se ha observado una dependencia de este parámetro con la temperatura de activación-carbonización. Los rendimientos obtenidos son similares a los reportados por otros autores [61, 139] para la síntesis de carbones activados a partir de residuos agrícolas mediante impregnación con H_3PO_4 .

2.4.2 Características del biosorbente y de los carbones activados

La capacidad de adsorción de un material respecto a un adsorbato específico se encuentra fuertemente condicionada por el binomio textura porosa-química superficial del adsorbente. Es por ello por lo que su caracterización es de suma importancia.

2.4.2.1 Parámetros texturales

Como se indicó anteriormente en este capítulo, la geometría de la isoterma de fisisorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ permite extraer información acerca de la textura porosa del material. El gráfico 2.2 recoge estas isothermas para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).



Gráf. 2. 2- Isothermas de fisisorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

La geometría de la isoterma de PalCan no está incluida en la clasificación de la IUPAC (ver figura 2.13), pero es similar a la exhibida por otros desechos agrícolas utilizados a modo de adsorbentes naturales, como es el caso de la cáscara de la yuca [140]. El volumen de gas adsorbido a una P/P_0 próxima a la unidad es reducido ($11.7\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP), indicativo de una estructura porosa escasamente desarrollada en la región micro-mesoporosa.

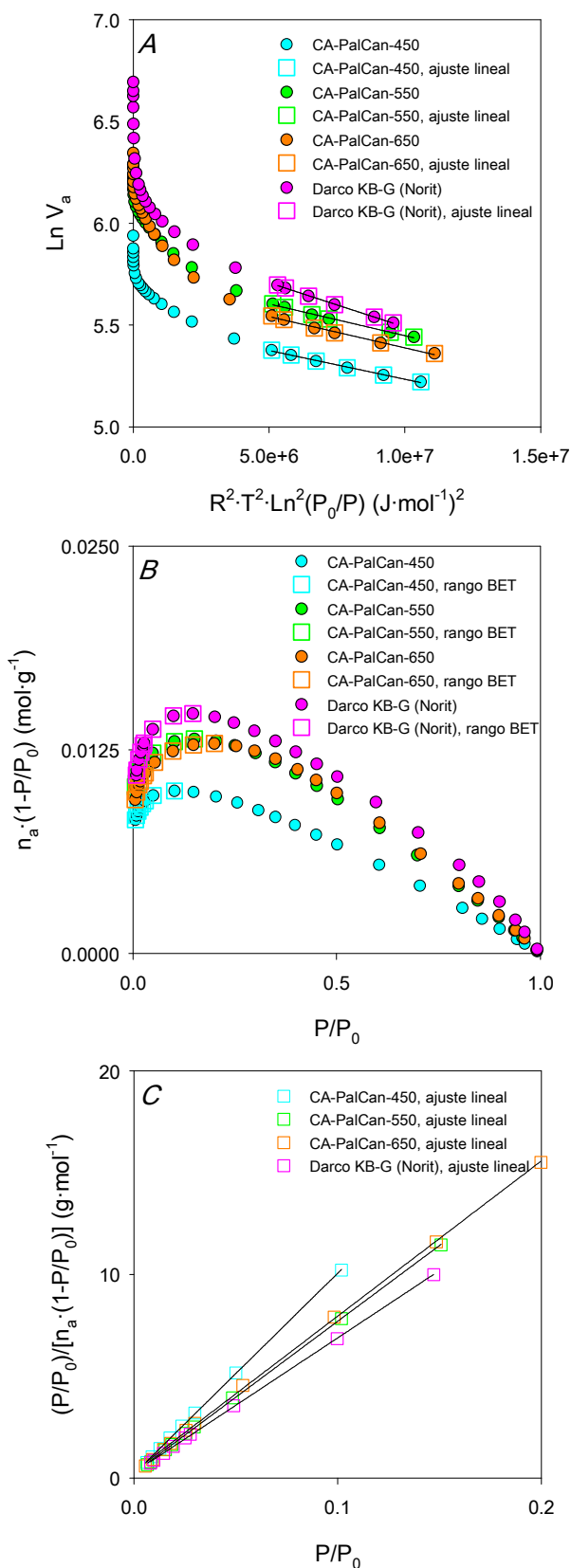
Respecto a los carbones sintetizados, sus isothermas presentan geometrías semejantes entre ellas, describiendo trayectorias casi paralelas; de hecho, las isothermas de CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650 son prácticamente coincidentes. Esta geometría puede considerarse híbrida de los tipos I y IV de la clasificación de la IUPAC, pues presenta codo

(tipo I y IV), lazo de histéresis (tipo IV) y un comportamiento casi horizontal en la región de medias-altas P/P_0 (tipo I). Los lazos de histéresis coinciden con el tipo H4 de la mencionada clasificación (ver *figura 2.14*). Por tanto, estos materiales presentan naturaleza micro-mesoporosa, con una importante contribución de microporos y con presencia de poros tipo rendija. Los volúmenes de gas adsorbido a P/P_0 próxima a 1 son notablemente superiores al obtenido para el biosorbente ($379.6 - 569.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP para la serie CA-PalCan-X frente a $11.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP para PalCan). Para el citado volumen, se observa la siguiente tendencia respecto a la temperatura de activación-carbonización: CA-PalCan-450 < CA-PalCan-550 \approx CA-PalCan-650.

En cuanto al carbón activado comercial, su isoterma presenta geometría tipo IV, con lazo de histéresis tipo H3, por lo que se trata de un material predominantemente mesoporoso con poros tipo rendija. A $P/P_0 < 0.5$, las isotermas de Darco® KB-G (Norit), CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650 son similares, por lo que cabe esperar que estos adsorbentes presenten valores de área superficial específica y volumen de microporo de similar orden de magnitud. Sin embargo, a $P/P_0 > 0.5$, la isoterma del carbón comercial adquiere verticalidad, alcanzando un volumen adsorbido sensiblemente mayor ($807.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP), por lo que es de esperar que este adsorbente presente valores mayores para los parámetros volumen de microporo+volumen de mesoporo y volumen de mesoporo.

Profundizando en la caracterización textural, el *gráfico 2.3* muestra las representaciones correspondientes a los modelos de Dubinin-Radushkevich y de Brunauer-Emmett-Teller, incluidas las gráficas de Rouquerol, para los 4 carbones activados. Los parámetros texturales para estos adsorbentes y para el biosorbente PalCan se recogen en la *tabla 2.8*.

Capítulo 2- Resultados



Gráf. 2. 3- A) Representación del modelo de Dubinin-Radushkevich, B) representación de Rouquerol para determinar el rango de P/P_0 válido para la aplicación del modelo de Brunauer-Emmett-Teller, y C) representación del modelo de Brunauer-Emmett-Teller para CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Tabla 2. 8- Parámetros texturales de PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Modelo de Dubinin-Radushkevich					
Material	Rango de P/P ₀	R ²	W ₀ (cm ³ ·g ⁻¹)	E ₀ (kJ·mol ⁻¹)	L ₀ [*] (nm)
CA-PalCan-450	≤ 0.03	0.997	0.38	17.5	1.37
CA-PalCan-550	≤ 0.03	0.996	0.49	16.7	1.44
CA-PalCan-650	≤ 0.03	0.994	0.46	16.8	1.43
Darco® KB-G (Norit)	≤ 0.03	0.999	0.58	14.1	1.70
Modelo de Brunauer-Emmett-Teller					
Material	Rango de P/P ₀	R ²	n _{mono} (mol·g ⁻¹)	C _{BET}	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)
CA-PalCan-450	≤ 0.10	0.999	0.010	480	988
CA-PalCan-550	≤ 0.15	0.999	0.013	301	1305
CA-PalCan-650	≤ 0.20	0.999	0.013	234	1274
Darco® KB-G (Norit)	≤ 0.15	0.999	0.015	248	1469
PalCan	0.1 – 0.35 **	0.999	3.044 ·10 ⁻⁵	2	3
Otros parámetros texturales					
Material	W ₀ +V _{mes} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{mes} (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p (nm)	R _{mic}	R _{mes}
CA-PalCan-450	0.59	0.20	2.38	0.66	0.34
CA-PalCan-550	0.83	0.34	2.55	0.59	0.41
CA-PalCan-650	0.88	0.42	2.77	0.52	0.48
Darco® KB-G (Norit)	1.25	0.67	3.40	0.46	0.54
PalCan	0.02		24.43		

* L₀ calculado mediante la ecuación de Dubinin (ver *ecuación 2.5*), válida para E₀ < 20 kJ·mol⁻¹.

** Rango de P/P₀ típico para sólidos no porosos [141].

En lo referente a la representación del modelo de Dubinin-Radushkevich, para los 4 carbones activados, se observa una desviación de la linealidad similar al tipo IV descrito en el trabajo de Martín-Martínez [83] (ver *figura 2.16*). Como indica este autor, esta desviación suele presentarse en carbones muy activados, es decir, con una amplia distribución de

microporosidad. Los volúmenes de microporo de los carbones activados sintetizados oscilan entre 0.38 y 0.49 cm³·g⁻¹. Al Bahri *et al.* [110] y Yang *et al.* [142] reportan valores similares para carbones activados generados por impregnación con H₃PO₄ a partir de semillas de uva y fibras de *Cannabis sativa* L. (cáñamo): 0.28 – 0.54 y 0.4240 – 0.4755 cm³·g⁻¹, respectivamente. En cuanto al efecto de la temperatura de activación-carbonización en este parámetro, se observa un aumento apreciable al incrementar esta temperatura desde 450 a 550 °C, mientras que el incremento desde 550 a 650 °C parece no producir modificación. El mismo comportamiento se reproduce para el tamaño medio de microporo. El volumen de microporo del carbón comercial es superior al obtenido para CA-PalCan-450 y ligeramente mayor al obtenido para CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650. Su tamaño medio de microporo es ligeramente superior a los tamaños de la serie CA-PalCan-X. Para los 4 carbones activados, este tamaño se encuentra en el intervalo de 0.7 a 2 nm, lo que indica la presencia de supermicroporos [143].

En relación al modelo de Brunauer-Emmet-Teller, para los carbones activados, la constante adimensional C_{BET} adopta valores superiores a 200, lo que ratifica la presencia de microporos en estos materiales [86]. Los carbones sintetizados presentan elevadas áreas superficiales específicas, entre 988 y 1305 m²·g⁻¹. Estos valores son similares a los reportados por Yang *et al.* [142] (986.3 – 1142.4 m²·g⁻¹) y superiores a los informados por El-Sayed *et al.* [144] (600 – 700 m²·g⁻¹) para carbones activados generados mediante impregnación con H₃PO₄ a partir de fibras de *Cannabis sativa* L. y mazorca de maíz, respectivamente. En lo que concierne a la influencia de la temperatura de activación-carbonización en este parámetro, se observa un comportamiento semejante al comentado previamente para el volumen de microporo y el tamaño medio de microporo. El área superficial específica de Darco® KB-G (Norit) es ligeramente inferior al valor señalado en su ficha técnica [145] (1700 m²·g⁻¹), si bien es cierto que es superior al valor de

CA-PalCan-450 y próximo a los valores de CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650. En cuanto al biosorbente presenta una reducida área superficial específica, de tan solo $3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Valores equiparables han sido localizados en la literatura para otros residuos agrícolas utilizados como adsorbentes naturales, como son los frutos de *Elaeagnus angustifolia* (cinamomo) ($2.2656 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [146] y las cáscaras de *Zizania caduciflora Turcz.*, una especie de bambú ($1.87 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [147].

En relación al parámetro volumen de microporo+volumen de mesoporo, los carbones sintetizados presentan valores considerables, entre 0.59 y $0.88 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, coherentes con los publicados para otros carbones activados generados mediante una ruta de síntesis similar ($0.583 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ [148] y $0.84 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ [149]). Para este parámetro, se observa un patrón idéntico al descrito anteriormente para el volumen de microporo, el tamaño medio de microporo y el área superficial específica respecto a la temperatura de activación-carbonización. Como se adelantó en el análisis de la geometría de las isotermas de fisisorción de N_2 , el carbón comercial presenta un valor superior para este parámetro en comparación con los carbones de la serie CA-PalCan-X. El valor obtenido para PalCan es irrisorio, reflejo de su estructura porosa poco desarrollada en la región micro-mesoporosa. Esta característica es común a otros desechos agrícolas empleados como adsorbentes naturales [146, 150].

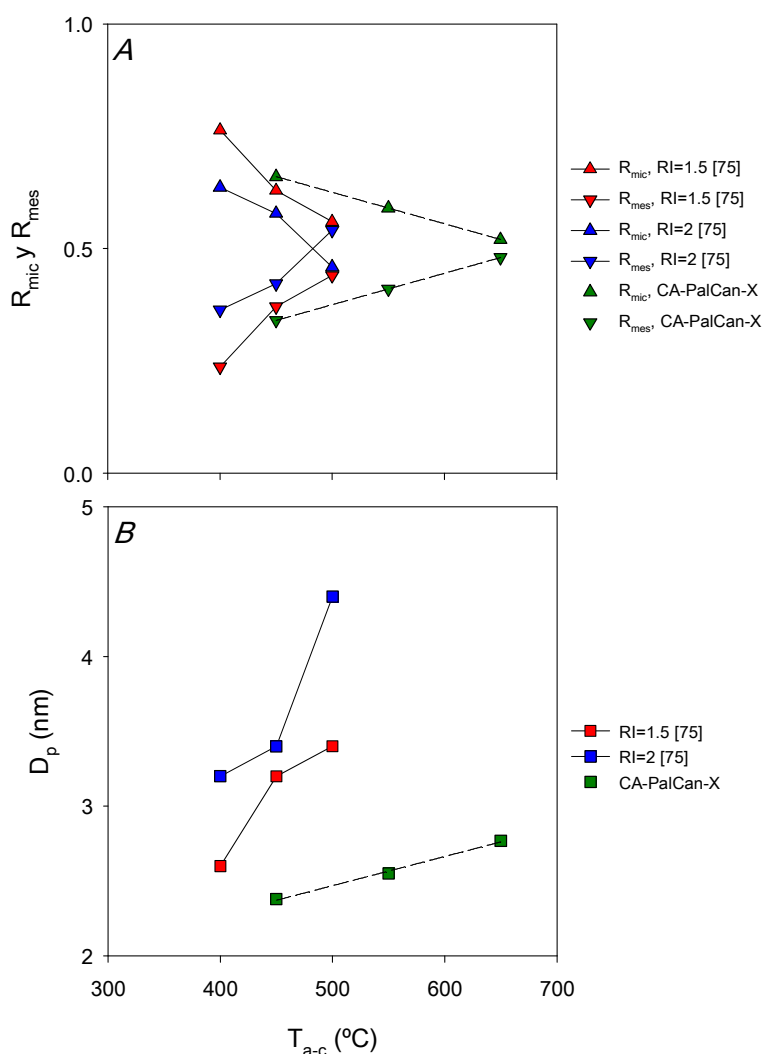
Respecto a los volúmenes de mesoporo de los carbones activados generados oscilan entre 0.20 y $0.42 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, siendo el valor correspondiente al carbón comercial superior e igual a $0.67 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Los volúmenes de mesoporo, al igual que los parámetros precedentes, se mantienen en sintonía con los informados por otros investigadores para carbones activados generados a partir de este tipo de residuos mediante activación química con el mismo agente activante, ejemplo de ello son los valores obtenidos por Sych *et al.* [62] para carbones obtenidos a partir de mazorca de maíz: $0.11 - 0.35 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. En esta ocasión, se observa un

incremento del volumen de mesoporo con el aumento de la temperatura de activación-carbonización, tendencia que también han visualizado Dizbay-Onat *et al.* [151].

En cuanto al diámetro medio de poro (asumiendo geometría cilíndrica), los carbones producidos presentan valores entre 2.38 y 2.77 nm, siendo el valor correspondiente al carbón Darco® KB-G (Norit) superior: 3.40 nm. Al igual que para el volumen de mesoporo, para el diámetro medio de poro, se visualiza un ascenso con el incremento de la temperatura de activación-carbonización, aspecto que también ha sido observado por Liu *et al.* [152] para carbones derivados de caña de bambú mediante tratamiento químico con H_3PO_4 (desde 2.08 ± 0.01 nm para 350 °C hasta 2.54 ± 0.09 nm para 500 °C). Este comportamiento puede atribuirse al ensanchamiento de los microporos al elevar esta temperatura [151]. El diámetro medio de poro para PalCan es considerablemente mayor, próximo a 25 nm. Para los 5 materiales, los valores obtenidos para este parámetro se hallan en el intervalo de 2 a 50 nm, lo que corrobora la presencia de mesoporos en sus entramados texturales [143].

Atendiendo a las relaciones de micro y mesoporosidad, los 4 carbones activados pueden considerarse materiales micro-mesoporosos, con ligera predominancia de microporos en CA-PalCan-450 y CA-PalCan-550, con un contenido más equitativo en ambos tipos de poros en CA-PalCan-650 y con sutil predominio de mesoporos en Darco® KB-G (Norit). La relación de microporosidad desciende con el incremento de la temperatura de activación-carbonización, mientras que el grado de mesoporosidad experimenta el proceso inverso. El aumento de la mesoporosidad unido al incremento del diámetro medio de poro y al descenso de la microporosidad al elevar esta temperatura constituye un comportamiento que se ha podido observar en diversas publicaciones relacionadas con la síntesis de carbones activados a partir de desechos agrícolas mediante tratamiento con H_3PO_4 . Uno de estos trabajos es el publicado por Vernersson *et al.* [75] en el cual, para las 2 relaciones de

impregnación estudiadas, se detecta la mencionada tendencia al elevar esta temperatura desde 400 a 500 °C como muestra el *gráfico 2.4*. El ascenso de esta temperatura puede provocar el colapso de las paredes de los microporos, dando lugar a porosidades de mayores dimensiones [153]. En este capítulo, el descenso de la relación de microporosidad, el aumento del grado de mesoporosidad y el incremento del diámetro medio de poro al elevar esta temperatura describen comportamientos lineales, con valores de R^2 de 1.000, 1.000 y 0.995, respectivamente.



Gráf. 2. 4 A) Evolución de las relaciones de micro y mesoporosidad y B) del diámetro medio de poro en función de la temperatura de activación-carbonización (T_{a-c}) para la serie CA-PalCan-X y los carbones activados sintetizados por Vernersson *et al.* [75].

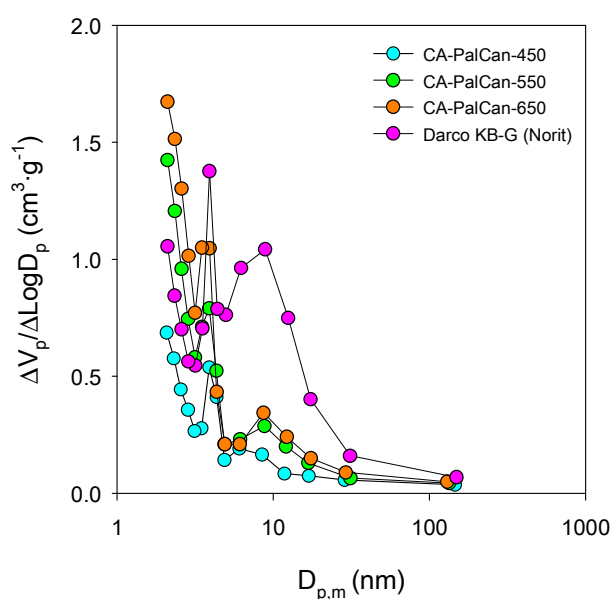
Analizando globalmente los parámetros texturales evaluados, el aumento de la temperatura de activación-carbonización desde 450 a 550 °C provoca el aumento del volumen y tamaño medio de microporo, del área superficial específica, de la suma volumen de microporo+volumen de mesoporo, del volumen de mesoporo y del diámetro medio de poro, mientras que el incremento desde 550 a 650 °C solamente produce el incremento de los 2 últimos parámetros mencionados.

Asimismo, es interesante destacar el importante desarrollo de la textura porosa logrado mediante el proceso de síntesis llevado a cabo, pues se ha conseguido obtener carbones activados con parámetros texturales satisfactorios a partir de un desecho con una porosidad extremadamente limitada en la región micro-mesoporosa.

Para finalizar con el análisis textural, el *gráfico 2.5* incluye las PSDs de la serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit), que fueron obtenidas mediante el modelo BJH, el cual se aplicó a las ramas de desorción de las correspondientes isotermas de fisisorción de N₂ a -196 °C. Como se comentó previamente, los 4 carbones activados presentan naturaleza micro-mesoporosa, sin embargo, se optó por este modelo, el cual abarca fundamentalmente la región mesoporosa, ya que los mesoporos constituyen el tipo de porosidad clave en la eliminación de moléculas de tamaño considerable inmersas en fase líquida [75], como es el caso de la aplicación que se aborda en esta Tesis.

Las PSDs de los 4 adsorbentes exhiben un elevado valor de $\Delta V_p/\Delta \text{Log}D_p$ a un diámetro medio de poro próximo a 2 nm, aspecto que corroboraría la gran contribución de microporos en estos materiales comentada anteriormente. Para diámetros medios de poro superiores a 3 nm, para la serie CA-PalCan-X, las PSDs podrían parecer bimodales, localizándose el pico principal en torno a 3.9 nm para los 3 adsorbentes y el pico secundario próximo a 6 nm para CA-PalCan-450 y a 8.7 nm para CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650. Sin embargo, el pico

ubicado en torno a 3.9 nm parece constituir un *artefacto*, ocasionado por el cierre repentino del lazo de histéresis a $P/P_0 = 0.42$ [154]. Las PSDs de los carbones sintetizados pueden considerarse relativamente estrechas, si bien es cierto que se observa un ligero ensanchamiento en la región de 5 a 30 nm al elevar la temperatura de activación-carbonización desde 450 a 550 °C. Este aumento de temperatura provoca también un ligero desplazamiento del pico ubicado a 6 nm hacia 8.7 nm, como se apuntó previamente. Las distribuciones de CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650 son prácticamente coincidentes. Respecto a la distribución del carbón comercial por encima de 3 nm, se observa el *artefacto* ya mencionado en torno a 3.9 nm y un segundo pico ubicado a un valor de diámetro medio de poro análogo a los correspondientes a CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650. La distribución de Darco® KB-G (Norit) es más ancha y alcanza una mayor intensidad en el intervalo de 5 a 30 nm.



Gráf. 2. 5- PSDs en la región mesoporosa para la serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit), obtenidas a partir del modelo BJH, aplicado a las ramas de desorción de las isothermas de fisisorción de N_2 a -196 °C.

2.4.2.2 Morfología y composición química superficial

El conocimiento de la morfología y la composición química en el plano superficial es fundamental en la caracterización de un adsorbente, pues es en su superficie donde tienen lugar las primeras interacciones con la sustancia a retener.

En cuanto a la morfología, las *micrografías 2.1A – 2.1F* corresponden al biosorbente. Como se observa en la *micrografía 2.1A*, PalCan está constituido por partículas con geometría diversa y tamaño heterogéneo. La superficie de estas partículas es accidentada como se aprecia en la *micrografía 2.1B*, esta rugosidad podría favorecer la retención de las moléculas de IMZ en el empleo de este material como adsorbente natural. Cabe destacar la coexistencia de 3 texturas bien definidas como muestra la *micrografía 2.1C*: una de ellas con cuencas redondeadas (textura 1), otra con canales con disposición paralela (textura 2) y la última con cavidades ovaladas, organizadas de forma similar a un panal de abejas (textura 3). Las texturas 2 y 3 pueden apreciarse con mayor claridad en las *micrografías 2.1D* y *2.1E*. Este desecho contiene granos de polen (*micrografía 2.1F*), aspecto acorde con su procedencia agrícola.

Las *micrografías 2.2A – 2.2E* corresponden a CA-PalCan-450. En la *micrografía 2.2A*, se observa que sus partículas presentan tamaño dispar y geometría irregular, apreciándose la existencia de partículas blanquecinas que podrían constituir impurezas. Las partículas de este carbón exhiben gran rugosidad, la cual puede visualizarse en las *micrografías 2.2B* y *2.2C*. La *micrografía 2.2D* permite observar en detalle su textura, con oquedades que podrían facilitar la difusión de las moléculas de IMZ hacia la porosidad interna de este material. En la *micrografía 2.2E*, se observa la existencia de numerosos granos de polen insertados en una de las partículas de este adsorbente. En términos anecdóticos, resulta llamativa la persistencia de estos granos, con su estructura externa aparentemente intacta,

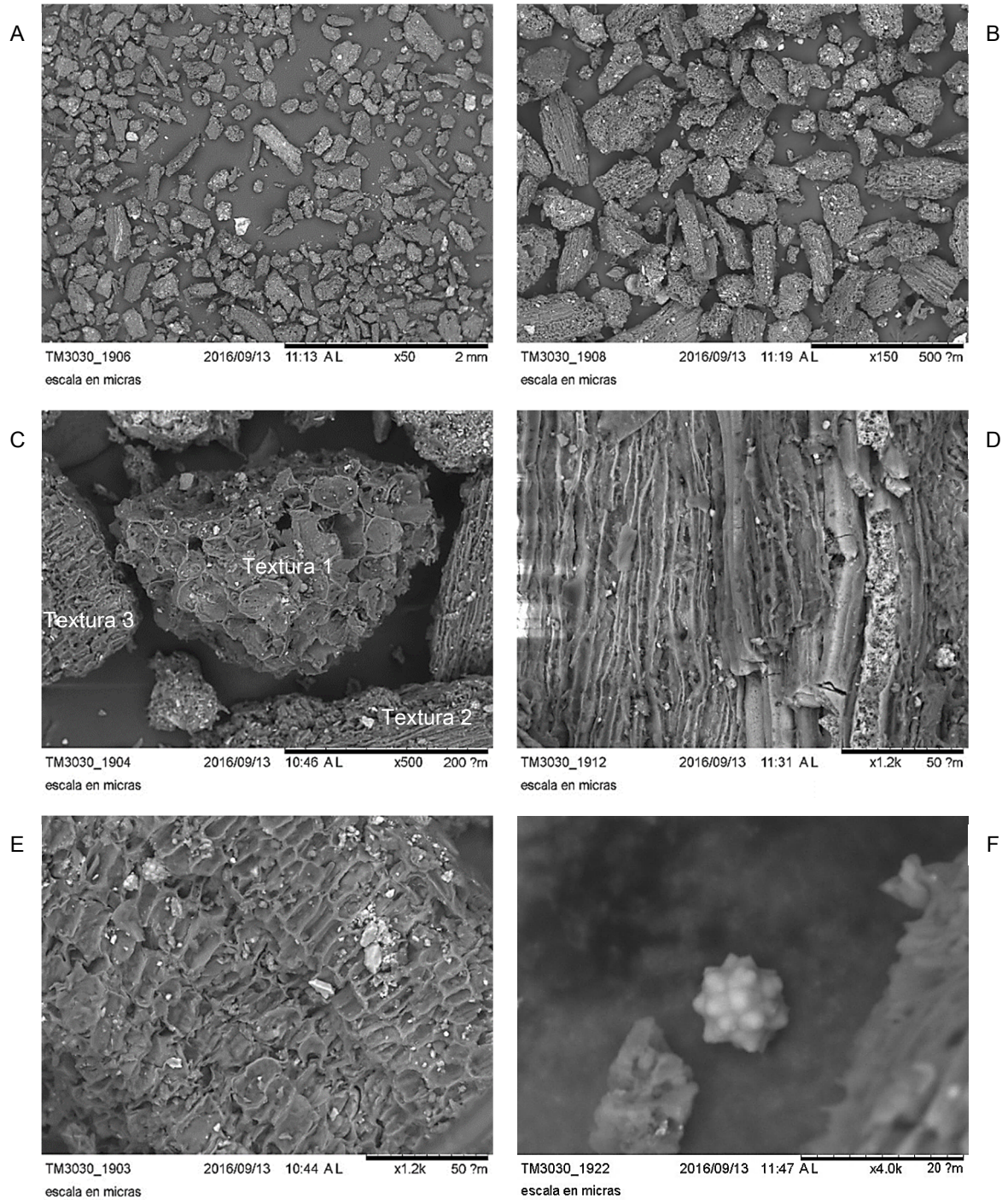
tras los tratamientos relativamente agresivos (impregnación con H_3PO_4 y activación-carbonización a 450 °C) llevados a cabo durante la síntesis de este material.

Las *micrografías 2.3A – 2.3E* muestran la morfología de CA-PalCan-550. Sus partículas presentan diversidad de forma y tamaño como se observa en la *micrografía 2.3A*, y textura surcada como se visualiza en la *2.3B*. La *micrografía 2.3C* pone en evidencia la existencia de orificios de tamaño considerable, mientras que la *2.3D* permite detectar oquedades de tamaño inferior dentro de los cráteres de mayores dimensiones. La *micrografía 2.3E* muestra la presencia de posibles impurezas y la estabilidad de la envoltura de los granos de polen, incluso a esta mayor temperatura de activación-carbonización.

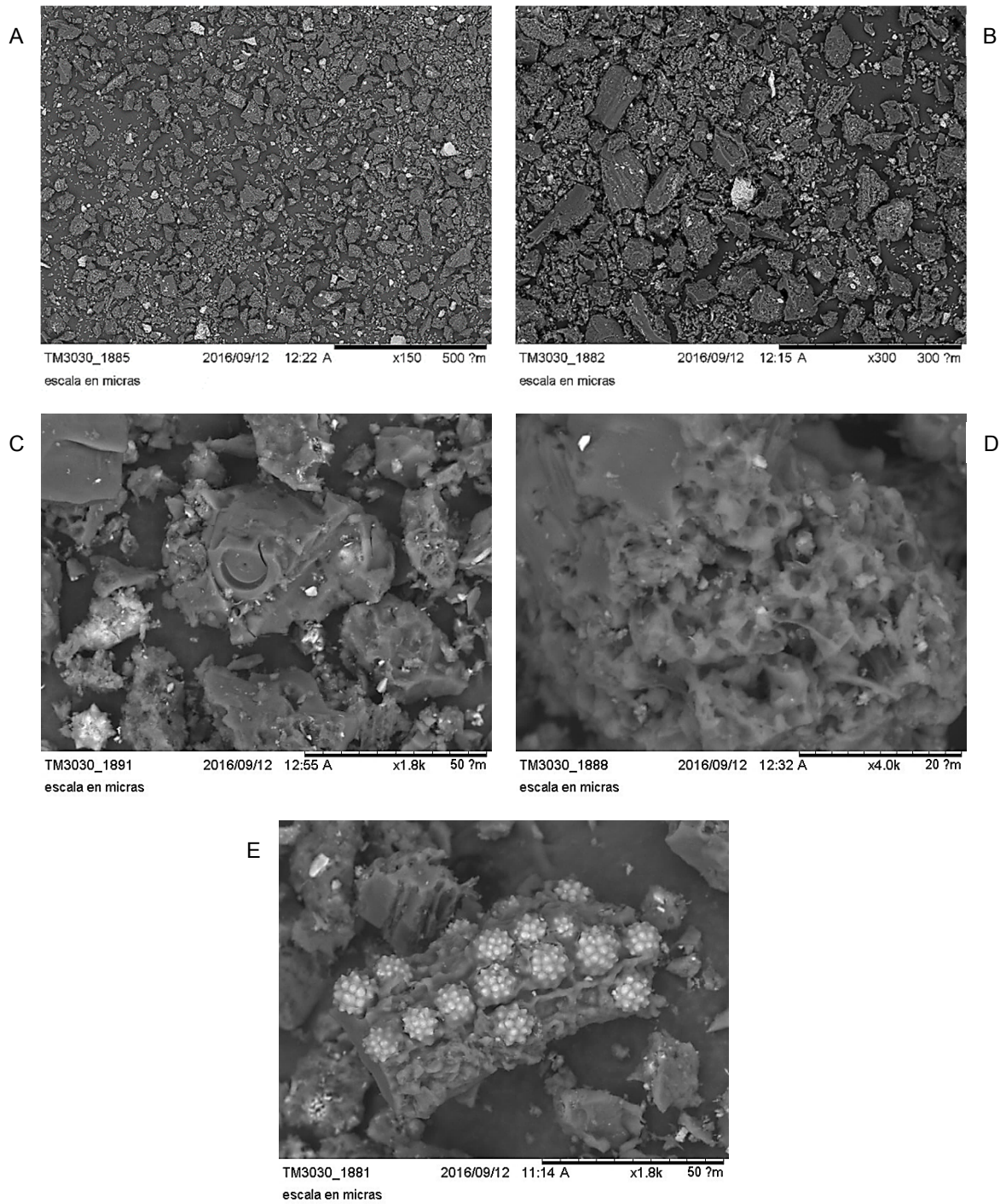
Respecto a CA-PalCan-650, sus *micrografías 2.4A – 2.4D* permiten identificar características similares a las detalladas previamente para los otros carbones activados de la serie CA-PalCan-X: partículas con variedad de geometría y tamaño, superficie rugosa y accidentada, y presencia de granos de polen aislados.

En cuanto al efecto de la temperatura de activación-carbonización en la morfología superficial de estos materiales, cabe destacar la menor incidencia de granos de polen con el incremento de dicha temperatura, y la obtención de una textura más abierta y accesible en el adsorbente sintetizado a 550 °C. Asimismo, cabe mencionar la desaparición de las texturas detectadas en PalCan, posiblemente, como consecuencia de las etapas de impregnación ácida y activación-carbonización, las cuales quedan sustituidas por un arreglo desordenado en los carbones activados sintetizados.

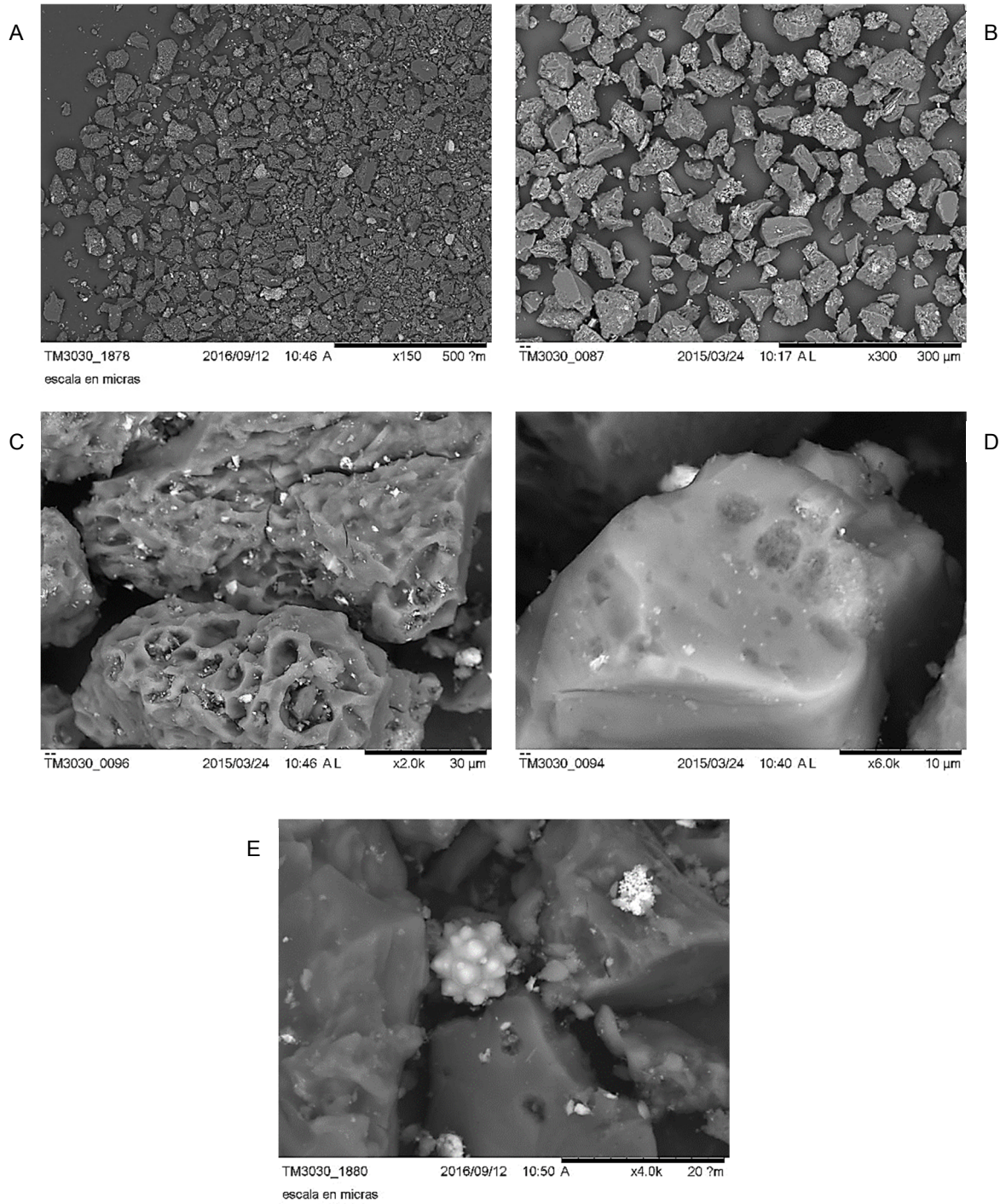
La morfología de Darco® KB-G (Norit) puede observarse en las *micrografías 2.5A – 2.5C*. Análogamente a los carbones de la serie CA-PalCan-X, sus partículas son heterogéneas en términos de dimensión y forma, y presentan una textura irregular.



Mic. 2. 1- Micrografías SEM de PalCan.

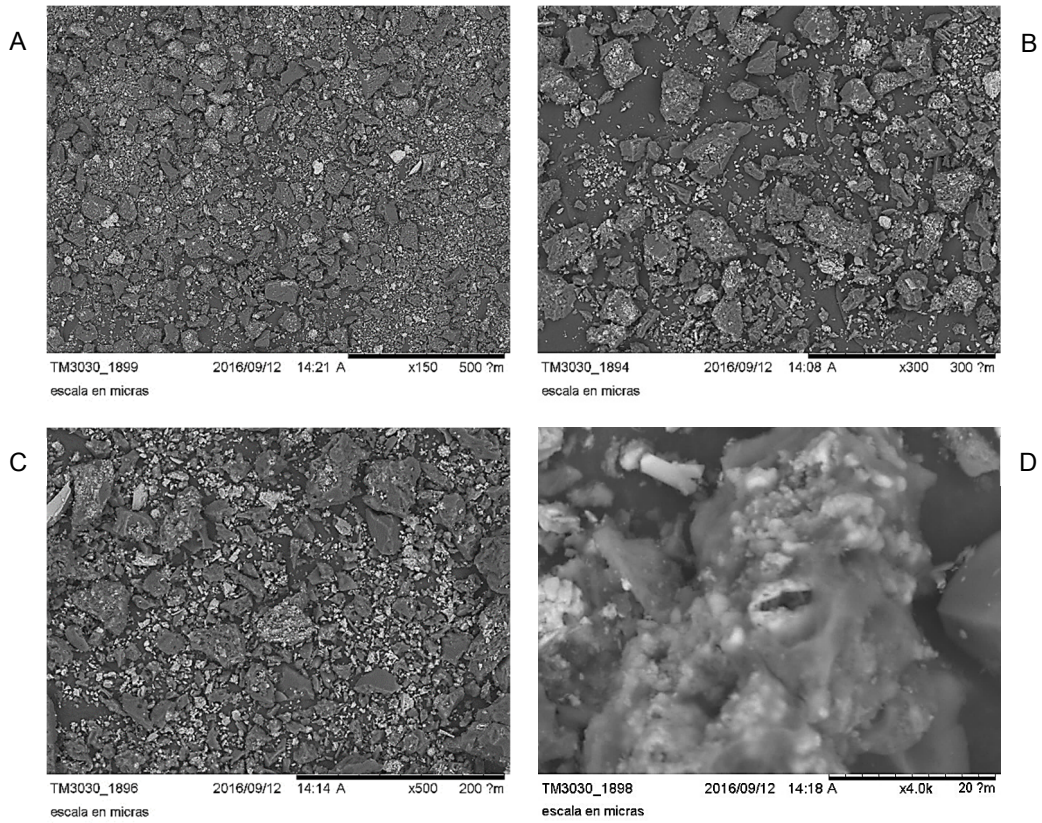


Mic. 2. 2- Micrografías SEM de CA-PalCan-450.

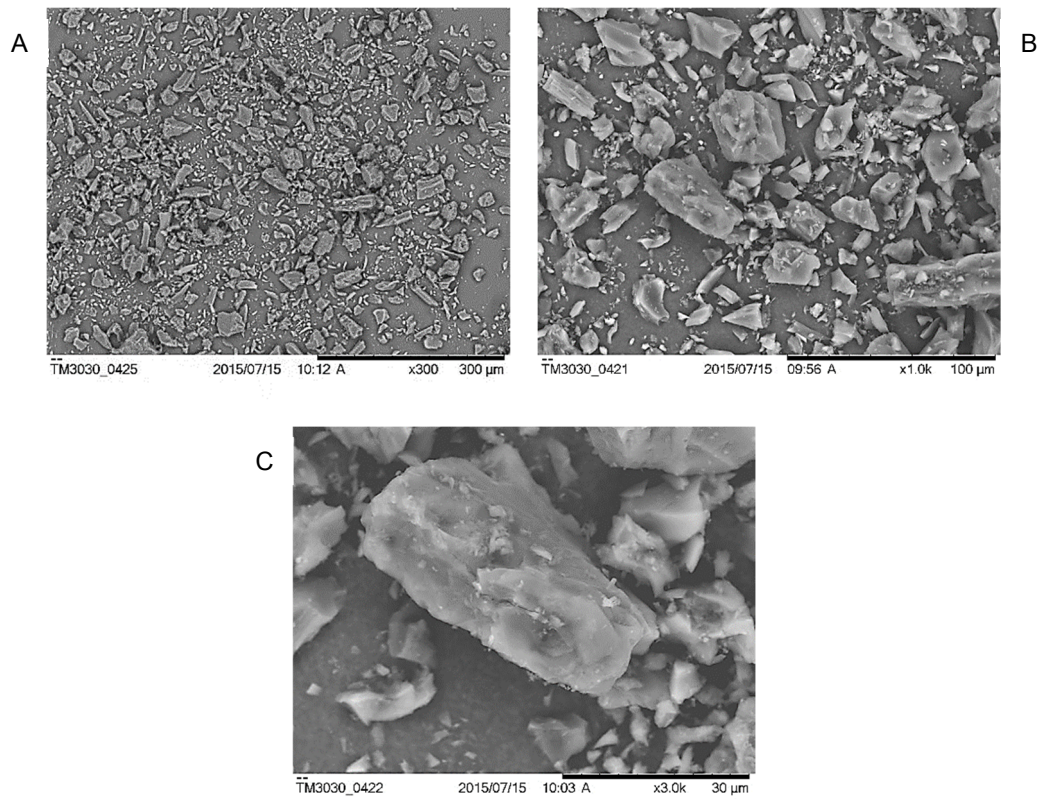


Mic. 2. 3- Micrografías SEM de CA-PalCan-550.

Capítulo 2- Resultados



Mic. 2. 4- Micrografías SEM de CA-PalCan-650.



Mic. 2. 5- Micrografías SEM de Darco® KB-G (Norit).

En relación con la composición química superficial, la *tabla 2.9* recoge los porcentajes másicos de los elementos detectados y cuantificados por la sonda EDX. Los 5 materiales presentan carbono y oxígeno como elementos mayoritarios, detectándose la siguiente tendencia para el carbono: PalCan < serie CA-PalCan-X < Darco® KB-G (Norit), y el patrón inverso para el oxígeno. PalCan presenta como elementos minoritarios aluminio, calcio, silicio, hierro, azufre, titanio, potasio y cloro. La serie CA-PalCan-X presenta también estos elementos a excepción del cloro, y se han detectado pequeñas cantidades de sodio y magnesio en CA-PalCan-450 y CA-PalCan-550.

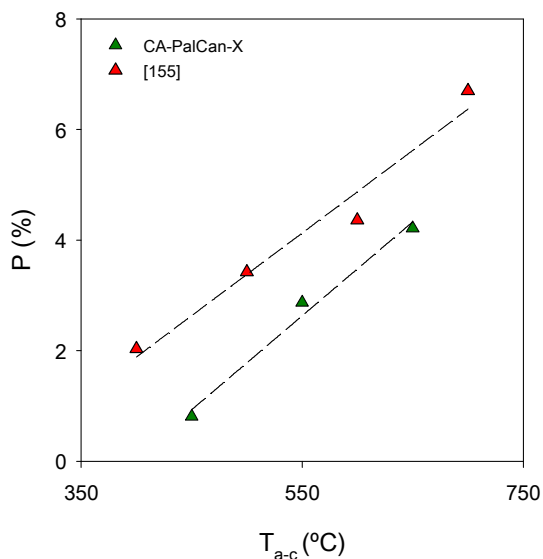
A destacar la existencia de fósforo en la serie CA-PalCan-X y en Darco® KB-G (Norit), atribuible a la impregnación con H_3PO_4 llevada a cabo durante la síntesis de estos materiales. Para los carbones sintetizados en este capítulo, se observa un incremento de la proporción de fósforo superficial con el aumento de la temperatura de activación-carbonización, aspecto que también ha sido visualizado por Puziy *et al.* [155] para carbones activados producidos a partir de semillas de albaricoque y melocotón mediante impregnación con el mismo activante y activación-carbonización entre 400 y 800 °C, tanto en atmósfera de aire como de argón. El *gráfico 2.6* muestra la relación lineal positiva entre el contenido de fósforo y esta temperatura, tanto para los adsorbentes sintetizados en este capítulo (R^2 0.985) como para los carbones generados por Puziy *et al.* [155] en atmósfera de aire entre 400 y 700 °C (R^2 0.966). El aumento del contenido de fósforo superficial al elevar esta temperatura podría justificar la tendencia observada para la concentración de fosfatos lixiviados a partir de la tercera etapa de lavado de los carbonizados (ver epígrafe *2.4.1 Evolución del proceso de lavado de los carbonizados y rendimientos de producción*).

En cuanto al carbón comercial presenta pocos elementos distintos al carbono, oxígeno y fósforo, únicamente aluminio y silicio, existentes también en el resto de los materiales.

Tabla 2. 9- Composición química superficial para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Elemento	Material				
	PalCan	CA-PalCan-450	CA-PalCan-550	CA-PalCan-650	Darco® KB-G (Norit)
	Porcentajes máxicos (%)				
C	48.10	65.41	59.44	67.27	86.81
O	37.46	28.41	30.32	24.96	10.82
Al	4.82	1.27	1.26	0.93	0.36
Ca	4.50	0.05	0.18	0.03	n.dt.
Si	2.23	0.63	3.14	1.37	0.46
Fe	1.35	0.82	1.19	0.55	n.dt.
S	0.97	0.84	0.55	0.27	n.dt.
Ti	0.23	1.60	0.77	0.39	n.dt.
K	0.23	0.03	0.13	0.02	n.dt.
Cl	0.10	n.dt.	n.dt.	n.dt.	n.dt.
Na	n.dt.	0.06	0.05	n.dt.	n.dt.
Mg	n.dt.	0.07	0.10	n.dt.	n.dt.
P	n.dt.	0.81	2.87	4.21	1.55

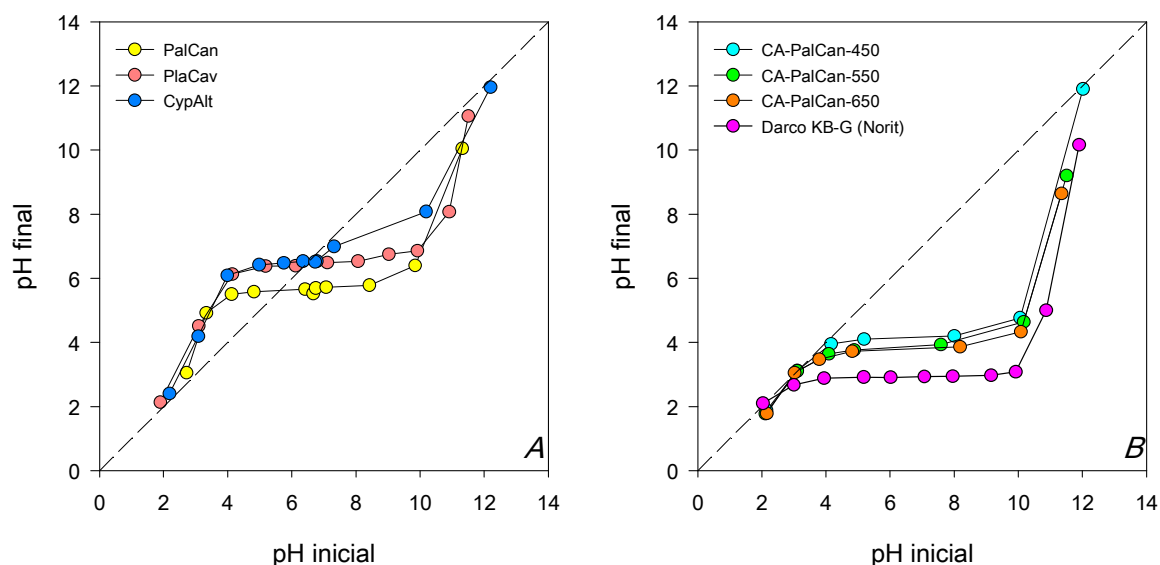
n.dt.: no detectado.



Gráf. 2. 6- Relación del contenido de fósforo superficial con la temperatura de activación-carbonización para CA-PalCan-X y los carbones de Puziy *et al.* [155] (cuantificación: SEM-EDX para CA-PalCan-X y método espectrofotométrico con Azul de Molibdeno para los adsorbentes de Puziy y colaboradores).

2.4.2.3 Valor del pH en el punto de carga cero

De acuerdo con Goswami y Purkait [156], el pH_{ZPC} es una característica del adsorbente de crucial importancia en el proceso de adsorción. El gráfico 2.7 muestra las representaciones pH final vs. pH inicial, a partir de las cuales se han determinado los valores de pH_{ZPC} que se recogen en la tabla 2.10. Se incluyen también las representaciones y los pH_{ZPC} para los biosorbentes PlaCav y CypAlt, introducidos en la sección 2.3.3.3 Comparativa de biosorbentes, cuya capacidad de adsorción de IMZ será comparada con la de PalCan, posteriormente, en este capítulo.



Gráf. 2. 7- Representaciones pH final vs. pH inicial para determinar los valores de pH_{ZPC} :

A) biosorbentes y B) carbonos activados.

Tabla 2. 10- Valores de pH_{ZPC} para biosorbentes y carbonos activados.

Biosorbente	pH_{ZPC}	Carbón activado	pH_{ZPC}
PalCan	5.6	CA-PalCan-450	3.2
PlaCav	6.4	CA-PalCan-550	3.1
CypAlt	6.5	CA-PalCan-650	3.1
		Darco® KB-G (Norit)	2.2

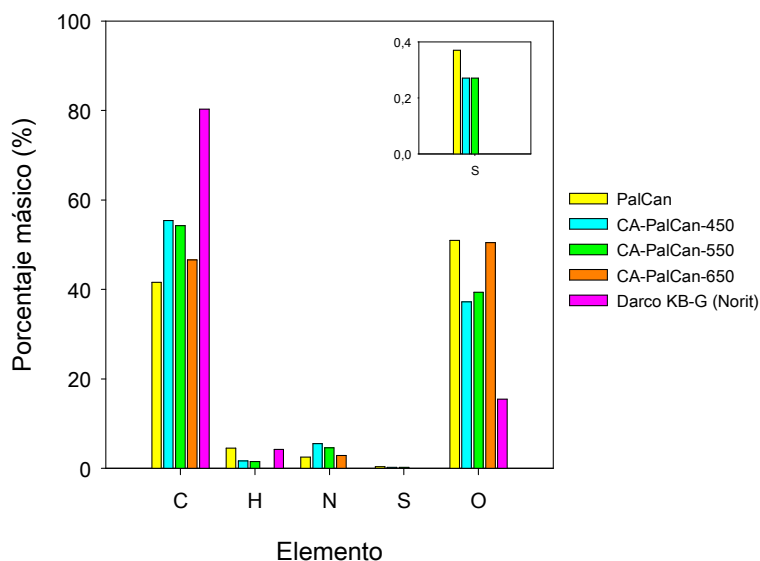
Los biosorbentes PlaCav y CypAlt presentan el mismo valor de pH_{ZPC} , cercano a la neutralidad, mientras que PalCan exhibe un valor ligeramente ácido. Los pH_{ZPC} de PlaCav y CypAlt son próximos al informado para las semillas de *Carica papaya* (papaya) (6.25), utilizadas por Unuabonah *et al.* [157] como adsorbente natural para eliminar Azul de Metileno. El valor de PalCan es próximo al reportado para las semillas de *Mangifera indica* L. (mango) (5.45), empleadas por Alencar *et al.* [158] como biosorbente para adsorber Naranja Reactivo 16.

Respecto a los carbones sintetizados y al comercial, sus pH_{ZPC} son fuertemente ácidos, aspecto coherente con la impregnación con H_3PO_4 desarrollada durante su síntesis. El pH_{ZPC} de Darco® KB-G (Norit) es inferior a los correspondientes a la serie CA-PalCan-X. Para esta serie, no se ha detectado efecto de la temperatura de activación-carbonización en este parámetro, obteniéndose el mismo valor de pH_{ZPC} para los 3 adsorbentes. Los pH_{ZPC} de CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit) se encuentran en concordancia con los publicados por otros investigadores para carbones activados generados mediante activación química con H_3PO_4 a partir de precursores agrícolas (3.4 y 3.5 [159]; 2.1, 2.2 y 2.3 [160]).

Los carbones con bajos pH_{ZPC} tienden a presentar carga eléctrica neta negativa en su superficie en un rango de pH relativamente amplio, por lo que pueden funcionar satisfactoriamente en la remoción de especies moleculares iónicas que exhiben carga positiva en disolución acuosa [161], gracias a la atracción electrostática. Esta característica podría resultar beneficiosa para la adsorción de la forma catiónica del IMZ, predominante a valores de pH inferiores a su pK_a (ver *tabla 2.1*), ya que este fungicida es una base débil [31]. No obstante, este análisis se abordará posteriormente en la sección correspondiente (*2.4.3.1.2 Efecto del pH inicial*).

2.4.2.4 Composición elemental, aromaticidad y polaridad

La determinación de la composición elemental es una de las formas más sencillas de obtener una idea de la aromaticidad y polaridad de un material, características que afectan a su capacidad de adsorción [97]. Por ejemplo, una elevada aromaticidad del adsorbente podría favorecer la retención de adsorbatos aromáticos mediante interacciones π - π [162]. Asimismo, la polaridad influye en la preferencia del adsorbato por el adsorbente o por el medio en el que se encuentra inmerso, lo que afecta de forma directa al fenómeno de adsorción. Además, Knappe *et al.* [163] indican que un elevado contenido en heteroátomos polares, como azufre, nitrógeno y oxígeno, puede disminuir la capacidad de adsorción. Las composiciones elementales de PalCan, CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit) se presentan en el *gráfico 2.8*.

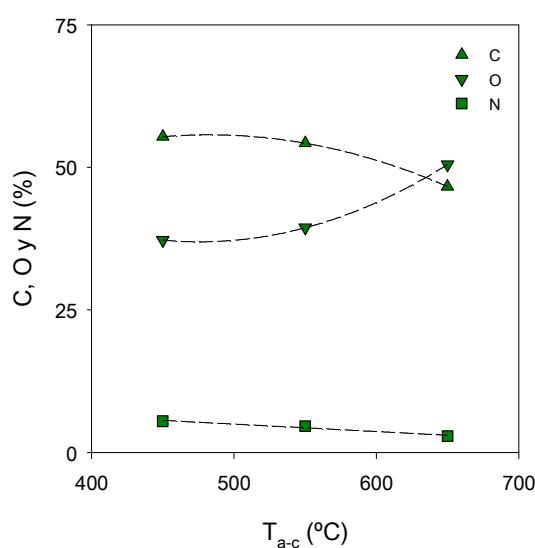


Gráf. 2. 8 Composición elemental de PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit) (contenido en oxígeno calculado por diferencia).

Respecto a la composición de PalCan, el oxígeno está presente en una elevada proporción próxima al 51 %, seguido por el carbono con un 42 %: ambos elementos suman el 93 %. El contenido en hidrógeno es cercano al 5 %, mientras que el nitrógeno y el azufre se

encuentran en cantidades inferiores. Esta composición es semejante a la informada por Lim *et al.* [164] para la cáscara del fruto del árbol *Artocarpus odoratissimus* (marang), empleada por estos autores como biosorbente para eliminar colorantes.

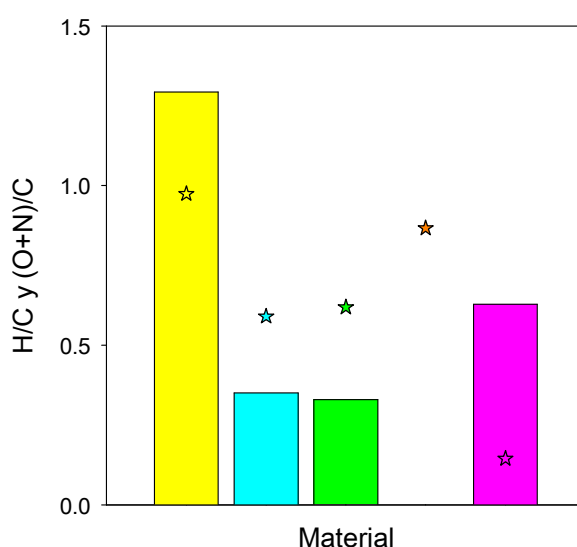
En la serie CA-PalCan-X, se detecta un descenso de las proporciones de carbono y nitrógeno, así como un aumento del contenido de oxígeno, con el incremento de la temperatura de activación-carbonización. Tendencias similares para el carbono y el oxígeno han sido observadas por Puziy *et al.* [165] para carbones activados generados por impregnación con H_3PO_4 a partir de un precursor no agrícola, cuya activación-carbonización fue desarrollada en atmósfera de aire, a temperaturas entre 400 y 900 °C. El descenso del contenido en C y el aumento de la proporción de O se hacen más notables en el tránsito de 550 a 650 °C como refleja el *gráfico 2.9*, en el cual se observan comportamientos parabólicos para las proporciones de estos 2 elementos y una tendencia lineal en el caso del N ($R^2 0.967$). La disminución del carbono podría achacarse al desprendimiento de materia volátil [165], mientras que el incremento del oxígeno podría atribuirse a la oxidación del carbono en presencia de aire [165] y/o a la formación de otras especies oxigenadas.



Gráf. 2. 9- Evolución de los porcentajes máxicos de carbono, oxígeno y nitrógeno en función de la temperatura de activación-carbonización para la serie CA-PalCan-X.

En cuanto al carbón comercial presenta un contenido en carbono notablemente superior y una cantidad de oxígeno marcadamente inferior en comparación con la serie CA-PalCan-X. Se baraja la hipótesis de que esta acusada diferencia en la composición se deba a que la síntesis del carbón comercial se desarrolle en atmósfera inerte, mientras que en esta Tesis la activación-carbonización se implementa bajo atmósfera autogenerada. Sin embargo, esta conjetura no se ha podido contrastar, puesto que el fabricante ha optado por no facilitar esta información. Si bien es cierto que los porcentajes de carbono de CA-PalCan-X pueden parecer reducidos (46.6 – 55.4 %), se han localizado diversas publicaciones que reportan valores similares, o incluso inferiores, para carbones activados obtenidos a partir de precursores agrícolas mediante impregnación con H_3PO_4 y activación-carbonización en presencia de oxígeno, ya sea en atmósfera de aire (55.22 % [61]) o autogenerada (35.23 % [166]). En Darco® KB-G (Norit), no se detecta presencia de nitrógeno y azufre.

El *gráfico 2.10* muestra las relaciones de aromaticidad y polaridad calculadas para los 5 materiales. Para CA-PalCan-650, no se cuantificó hidrógeno mediante EA, razón por la cual el citado gráfico no incluye su ratio H/C.

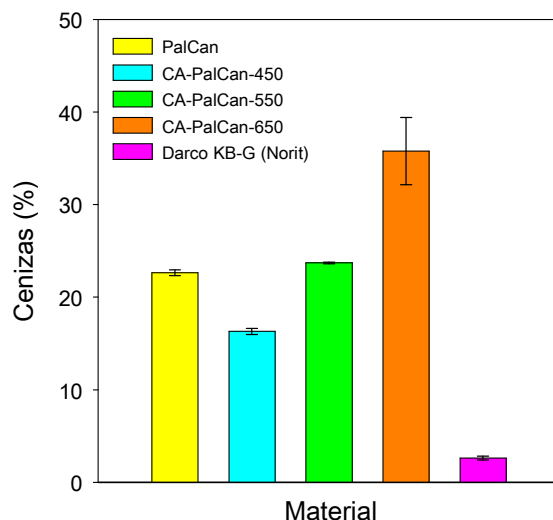


Gráf. 2. 10- Relaciones atómicas H/C (barras) y (O+N)/C (estrellas) para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Los valores de H/C y (O+N)/C de PalCan son elevados: 1.29 y 0.97, respectivamente. Valores similares han sido reportados por Chen *et al.* [97] para las hojas de bambú (1.691 y 0.855), biosorbente que estos autores utilizaron para eliminar hidrocarburos policíclicos aromáticos inmersos en medio acuoso. Los carbones obtenidos exhiben valores inferiores para ambas relaciones en comparación con este desecho. Para la serie CA-PalCan-X, se intuye un incremento de la aromaticidad (disminución de H/C) y se observa un aumento de la polaridad [crecimiento de (O+N)/C] al elevar la temperatura de activación-carbonización. El carbón comercial resulta menos aromático y polar que los sintetizados. Este último aspecto podría apuntar a un carácter más hidrófilo en los carbones producidos frente a una naturaleza más hidrófoba en el carbón Darco® KB-G (Norit). Esta cuestión podrá verificarse, posteriormente, a través del factor de hidrofobicidad.

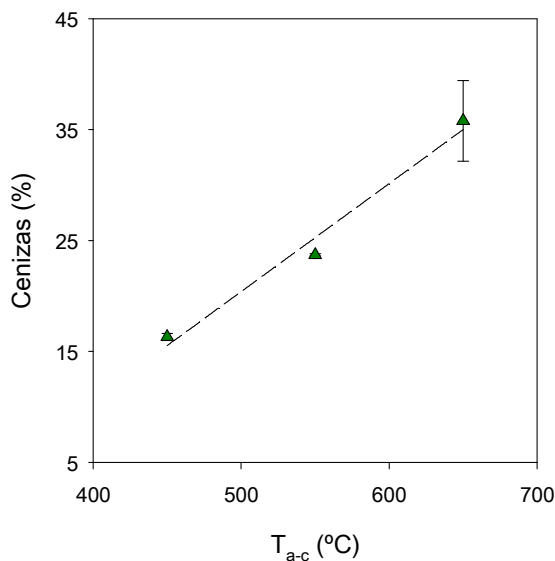
2.4.2.5 Contenido en cenizas y composición de las mismas

Como indica la norma ASTM D2866-11, el contenido y la composición de las cenizas puede afectar a la capacidad de adsorción y a otras características del carbón activado. Un elevado contenido en cenizas disminuye la capacidad de adsorción [163] y suele estar relacionado con una mayor hidrofiliidad del adsorbente [167]. De acuerdo con Greenbank y Spotts [168], algunos de sus constituyentes pueden provocar problemas de alteración del pH, lixiviación de sales solubles y toxicidad en el medio en el que se vehicula el adsorbente. El *gráfico 2.11* muestra los porcentajes máxicos de cenizas para los materiales objeto de estudio. PalCan y la serie CA-PalCan-X presentan elevados contenidos en cenizas: 23 % y entre 16 y 36 %, respectivamente. Estos valores concuerdan con los publicados por Fierro *et al.* [169] para la paja de arroz (18.2 %) y para los carbones activados generados a partir de dicho desecho mediante impregnación con H₃PO₄ (16.7 – 53.3 %). El contenido del carbón comercial es sustancialmente inferior, menor al 3 %.



Gráf. 2. 11- Porcentajes máxicos de cenizas para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Para la serie CA-PalCan-X, se observa un incremento de la proporción de cenizas al elevar la temperatura de activación-carbonización, detectándose una relación lineal entre ambas magnitudes (R^2 0.981) como refleja el *gráfico 2.12*. Este aumento de cenizas podría explicar los mayores valores de conductividad registrados durante el lavado de los carbonizados para aquellos obtenidos a mayores temperaturas de activación-carbonización (ver sección *2.4.1 Evolución del proceso de lavado de los carbonizados y rendimientos de producción*).



Gráf. 2. 12- Evolución del contenido de cenizas en función de la temperatura de activación-carbonización para la serie CA-PalCan-X.

Cabe destacar la modificación del color de las cenizas al incrementar la temperatura de activación-carbonización, observándose una tonalidad beige tostado para las cenizas de CA-PalCan-450, un tono blanquecino para las derivadas de CA-PalCan-550 y una coloración grisácea para las procedentes de CA-PalCan-650. Este cambio de color podría reflejar una alteración de la composición química de esta fracción mineral.

La composición química superficial de las cenizas se incluye en la *tabla 2.11*. Las cenizas de PalCan contienen mayores cantidades de silicio, hierro, aluminio, potasio y en especial calcio, e inferiores contenidos en oxígeno, carbono y en especial fósforo en comparación con las cenizas de CA-PalCan-X. Para esta serie, se detecta un descenso de los contenidos de hierro, aluminio y titanio, así como un incremento de fósforo, al elevar la temperatura de activación-carbonización, con variaciones poco significativas para el resto de los elementos.

Tabla 2. 11- Composición química superficial de las cenizas de PalCan y serie CA-PalCan-X.

Elemento	Material			
	PalCan	CA-PalCan-450	CA-PalCan-550	CA-PalCan-650
	Porcentajes máxicos (%)			
O	26.80	49.94	50.04	52.31
Si	26.32	16.98	18.25	12.93
Ca	21.39	0.18	0.09	0.15
Fe	8.82	3.43	2.44	1.17
Al	5.98	4.84	3.22	2.19
C	2.65	6.58	7.26	6.17
K	2.50	0.56	0.53	0.12
Ti	2.00	3.45	2.15	1.04
S	1.82	0.01	n.dt.	n.dt.
P	0.88	13.48	15.84	23.76
Mg	0.43	0.14	0.09	0.16
Na	0.41	0.41	0.05	n.dt.
Zn	n.dt.	n.dt.	0.06	n.dt.

n.dt.: no detectado.

2.4.2.6 Hidrofobicidad

Vargas *et al.* [170] afirman que la determinación de la hidrofobicidad de un material carbonoso es crucial para la caracterización de su química superficial. Lógicamente, el proceso de adsorción va a estar condicionado por la hidrofobicidad del adsorbente, ya que esta afecta a las interacciones entre este con el adsorbato y con el medio en el cual ambos se encuentran dispersos. La *tabla 2.12* recopila los valores de las entalpías de inmersión en agua y benceno, junto con los factores de hidrofobicidad, para los materiales estudiados.

Tabla 2. 12- Entalpías de inmersión en agua y benceno, y factores de hidrofobicidad para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Material	$-\Delta H_{\text{inm}}(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	$-\Delta H_{\text{inm}}(\text{C}_6\text{H}_6)$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	fh [$\Delta H_{\text{inm}}(\text{H}_2\text{O})/\Delta H_{\text{inm}}(\text{C}_6\text{H}_6)$]
PalCan	94.98	19.73	4.81
CA-PalCan-450	162.95	110.88	1.47
CA-PalCan-550	151.57	129.90	1.17
CA-PalCan-650	143.31	143.33	1.00
Darco® KB-G (Norit)	97.14	131.48	0.74

Para los 5 materiales, las entalpías de inmersión en ambos disolventes son negativas, reflejo de la naturaleza exotérmica de estos procesos de inmersión [170].

Antes de analizar los valores de la entalpía de inmersión en agua, conviene *rescatar* algunas nociones fundamentales sobre el carbón activado [171]. En este sentido, este adsorbente puede considerarse una combinación de los denominados *planos basales* y de los sitios polares localizados en los bordes de las capas de carbono que forman los “microcristales” de grafito. Los átomos de C ubicados en los bordes están a menudo combinados con O, formando grupos funcionales con distintas propiedades ácido-base. Este material también suele contener sitios básicos, libres de O, denominados *sitios de Lewis*, localizados en las

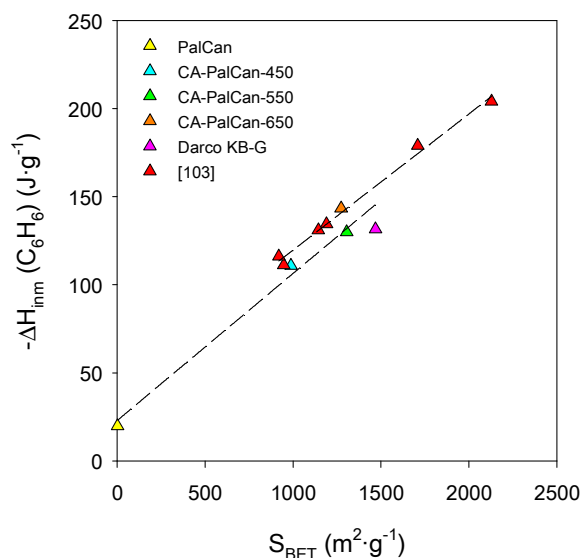
regiones ricas en electrones π , dentro de los planos basales. Se cree que los grupos oxigenados superficiales actúan como centros primarios de interacción con las moléculas de agua, de manera que la entalpía de inmersión en este solvente polar suele aumentar con el contenido en O. Las moléculas de agua también parecen interactuar con los sitios libres de O de las regiones ricas en electrones π .

En relación con el $|\Delta H_{\text{imm}}(\text{H}_2\text{O})|$, al analizar la *tabla 2.12*, se observan los siguientes comportamientos:

- 1) PalCan y Darco® KB-G presentan valores idénticos, a pesar de exhibir parámetros texturales muy dispares (ver *tabla 2.8*). Valores de este orden de magnitud son típicos de carbones activados con valores medios de S_{BET} , por lo que en el caso de PalCan, con tan solo $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, podría indicar una química superficial muy rica, la cual podría favorecer su hidrofiliidad.
- 2) Los valores de la serie CA-PalCan-X resultan superiores al correspondiente al carbón comercial debido, posiblemente, a los mayores contenidos en O, superiores valores de relación de polaridad y mayores proporciones de cenizas de los carbones sintetizados (consultar *gráficos 2.8, 2.10 y 2.11*).
- 3) Y los valores para los adsorbentes de la serie CA-PalCan-X son próximos entre sí pero, para este grupo de materiales, no se detecta un incremento del $|\Delta H_{\text{imm}}(\text{H}_2\text{O})|$ con el aumento del contenido en O y del cociente $(\text{O}+\text{N})/\text{C}$, como cabría esperar, observándose el comportamiento opuesto. Asimismo, de acuerdo con los resultados de Abdel daeim *et al.* [172], también cabría esperar un incremento de esta entalpía con el aumento del contenido en cenizas, tendencia que tampoco se visualiza para los carbones activados fabricados. Los carbones de la serie CA-PalCan-X presentan

contenidos considerables en cenizas (ver apartado 2.4.2.5 *Contenido en cenizas y composición de las mismas*). Montes *et al.* [173] explican que estas sustancias minerales no constituyen grupos funcionales unidos a la fase carbonosa, sino que permanecen como granos independientes. Las especies que pueden formar parte de esta fracción inorgánica pueden clasificarse en 2 grupos: el primero incluye carbonatos, hidróxidos y óxidos de elementos alcalinos (Na y K) y alcalinotérreos (Ca y Mg), que son solubles en agua y experimentan hidrólisis; el segundo está constituido por otras especies insolubles en agua o solubles en este disolvente pero que no experimentan hidrólisis. Al introducir el carbón activado en agua para realizar la medida de la entalpía de inmersión en este medio, la fase carbonosa, dada su naturaleza, interactuará de forma comedida con este disolvente, mientras que la fase mineral, de mayor complejidad, puede experimentar múltiples interacciones que pueden quedar reflejadas en el valor medido de $\Delta H_{\text{inm}}(\text{H}_2\text{O})$. Así, por ejemplo, las cenizas pueden contener sales solubles cuyo proceso de disolución sea de naturaleza endotérmica, lo que puede provocar la disminución del $|\Delta H_{\text{inm}}(\text{H}_2\text{O})|$. En consecuencia, es probable que el comportamiento observado pueda guardar relación con el contenido y la composición de las cenizas presentes en estos adsorbentes.

En cuanto a la entalpía de inmersión en benceno, está relacionada con los parámetros de la textura porosa del material, como es el área superficial específica [103]. Al trabajar con los datos de la Tesis de Pastrana-Martínez [103], se ha podido observar una relación lineal positiva entre esta entalpía y este parámetro textural ($R^2 0.992$) como refleja el *gráfico 2.13*. Una dependencia similar se reproduce en esta Tesis para los 5 materiales evaluados como se observa en el citado gráfico, aunque con un menor R^2 (0.956).



Gráf. 2. 13- Relación entre la entalpía de inmersión en benceno y el área superficial específica para PalCan, serie CA-PalCan-X, Darco® KB-G (Norit) y los adsorbentes de Pastrana-Martínez [103].

Respecto a la hidrofobicidad, el biosorbente PalCan presenta una elevada afinidad por el agua, con un valor de f_h alto, cercano a 5. Como se vaticinó previamente, el carbón comercial es más hidrófobo, mientras que la serie CA-PalCan-X resulta más hidrófila. Para esta serie, el descenso de f_h con el aumento de la temperatura de activación-carbonización se debe al descenso de la entalpía de inmersión en agua y al aumento de la entalpía de inmersión en benceno, lo cual da lugar a un menor valor para el cociente f_h .

2.4.3 Adsorción de IMZ en agua ultrapura

2.4.3.1 Cinéticas de adsorción

2.4.3.1.1 Efecto de la concentración inicial de IMZ

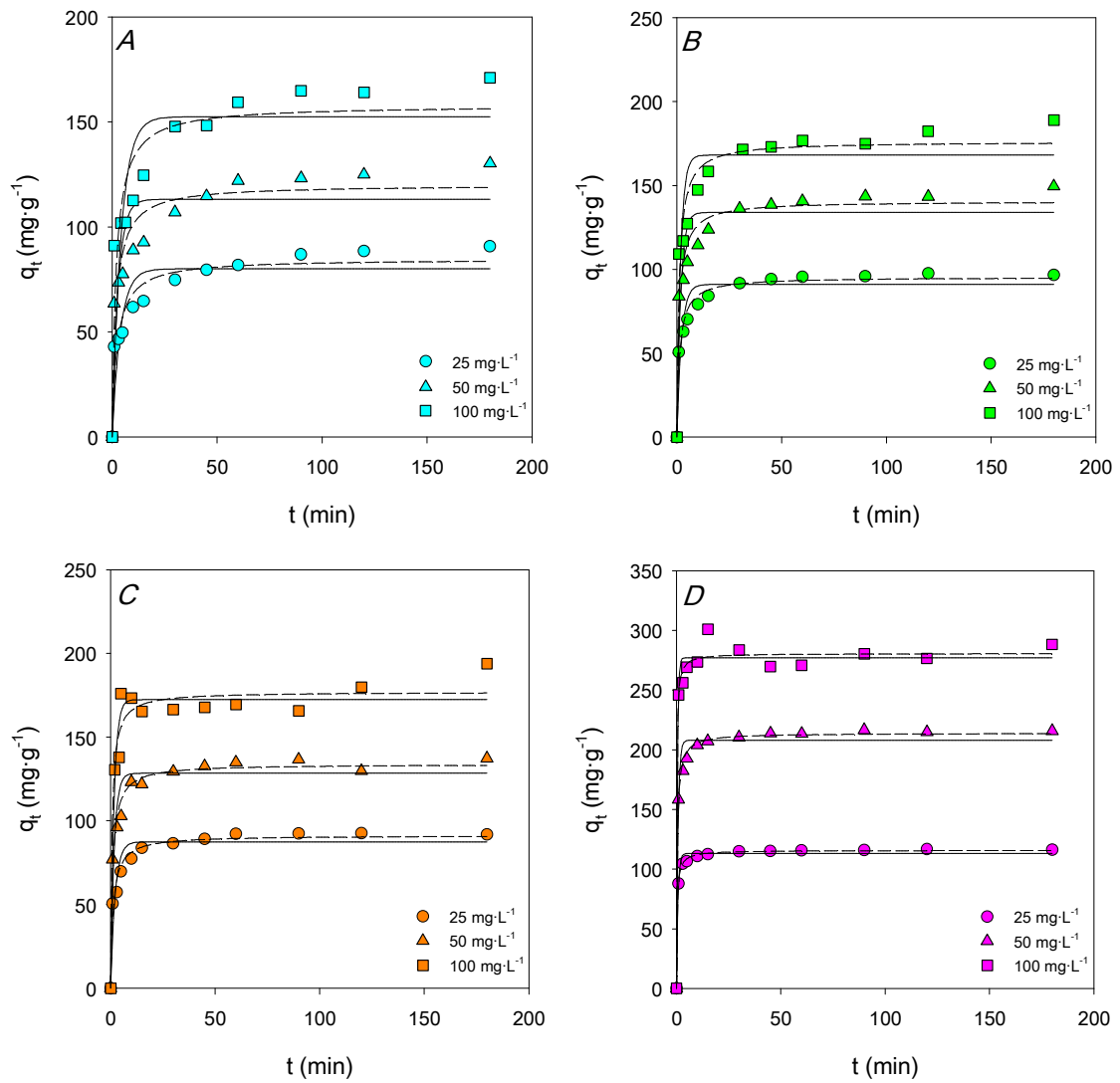
A continuación, se presentan los resultados del grupo de ensayos cinéticos en los que se modificó la concentración inicial de IMZ (25, 50 y 100 $mg \cdot L^{-1}$) y se mantuvieron constantes el pH inicial (5) y la temperatura (25 °C).

El *gráfico 2.14* muestra las curvas q_t vs. t para los 4 carbones activados e incluye los ajustes de los datos experimentales a los modelos cinéticos PPO y PSO. Los parámetros cinéticos y estadísticos correspondientes se recogen en la *tabla 2.13*.

Considerando los estadísticos de ambos modelos, el PSO proporciona un mejor ajuste matemático de los datos como se deduce de los mayores R^2 e inferiores RMSE y E obtenidos con el modelo desarrollado por Ho. Los valores de E para este modelo son inferiores, o muy próximos, al 10 %, lo que ratifica el ajuste adecuado de los datos. El mejor ajuste de PSO frente a PPO ha sido informado por diversos investigadores para la adsorción de pesticidas sobre carbones activados de distinta naturaleza, como son los casos de la eliminación del insecticida carbofurano mediante un carbón obtenido por impregnación con H_3PO_4 a partir de hoja de cocotero [174] y la eliminación de los herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético y bentazona con un carbón sintetizado mediante tratamiento con KOH utilizando tallo de platanera como precursor [175]. La mejor correlación del modelo PSO podría indicar que la quimisorción con compartición o intercambio de electrones entre las moléculas de IMZ y las partículas de los carbones activados podría constituir el RLS en estos sistemas de adsorción [116].

Además de describir mejor desde el punto de vista matemático los datos experimentales, el modelo PSO predice con mayor exactitud el parámetro q_e , como lo reflejan los menores valores obtenidos con este modelo para la diferencia ($q_{e,exp} - q_{e,calc}$). Para este conjunto de ensayos, ambos modelos tienden a subestimar q_e , pues se observa que $q_{e,exp} > q_{e,calc}$.

Por tanto, focalizando el análisis y la discusión en los parámetros cinéticos del modelo PSO, el *gráfico 2.15* muestra el efecto de la concentración inicial de IMZ en $q_{e,calc}$, k_2 y $h_{0,2}$.



Gráf. 2. 14- Cinéticas de adsorción a diferente concentración inicial de IMZ: A) CA-PalCan-450, B) CA-PalCan-550, C) CA-PalCan-650 y D) Darco® KB-G (Norit) (pH: 5 y T: 25 °C) (ajustes al modelo PPO: trazo continuo y ajustes al modelo PSO: trazo discontinuo).

Capítulo 2- Resultados

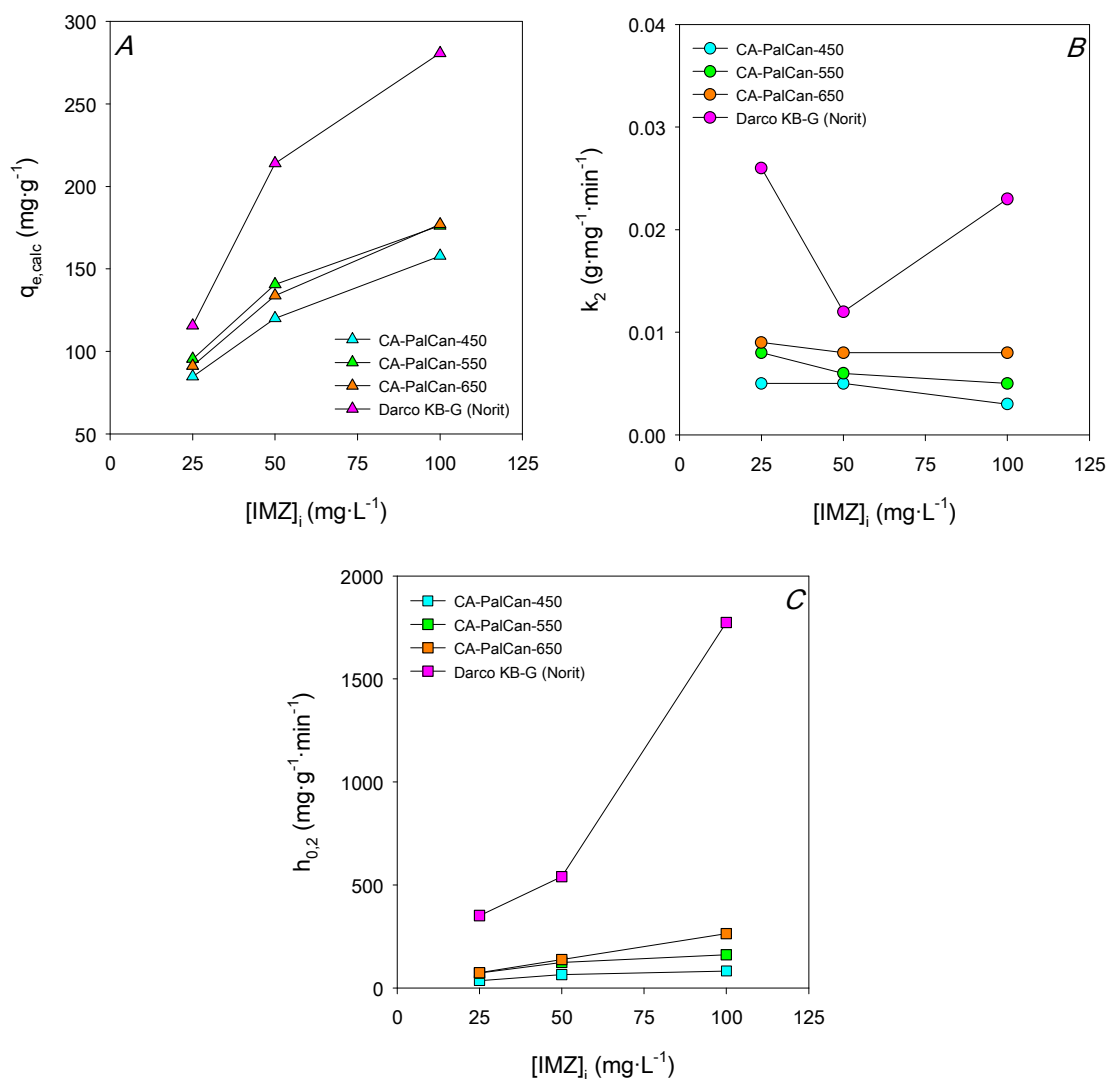
Tabla 2. 13- Parámetros cinéticos y estadísticos de las cinéticas de adsorción a diferente concentración inicial de IMZ para los carbones activados (pH: 5 y T: 25 °C).

Carbón activado	[IMZ] _i	q _{e,exp}	Modelo cinético PPO							Modelo cinético PSO						
			q _{e,calc}	Δq _e	k ₁	h _{0,1}	R ²	RMSE	E	q _{e,calc}	Δq _e	k ₂	h _{0,2}	R ²	RMSE	E
CA-PalCan-450	25	90.78	80.03	10.75	0.25	20.22	0.829	10.84	14.72	84.78	6.00	0.005	35.22	0.920	7.43	9.75
	50	130.25	113.09	17.16	0.35	39.30	0.823	15.52	14.40	120.03	10.22	0.005	64.83	0.920	10.43	9.69
	100	171.02	152.38	18.64	0.23	35.75	0.777	22.73	14.82	157.86	13.16	0.003	82.23	0.888	16.08	11.09
CA-PalCan-550	25	96.56	91.01	5.55	0.46	41.50	0.916	8.24	9.69	95.38	1.18	0.008	72.78	0.979	4.17	4.89
	50	149.51	133.90	15.61	0.55	73.34	0.879	14.59	11.46	140.59	8.92	0.006	124.52	0.957	8.67	6.56
	100	188.98	168.09	20.89	0.56	94.11	0.868	19.05	11.55	176.15	12.83	0.005	161.35	0.950	11.69	6.71
CA-PalCan-650	25	91.80	87.43	4.37	0.46	40.17	0.918	7.78	9.32	91.26	0.54	0.009	74.12	0.976	4.18	4.82
	50	137.29	128.36	8.93	0.60	77.31	0.934	10.13	7.87	133.82	3.47	0.008	137.89	0.984	4.93	3.85
	100	193.90	172.38	21.52	0.62	107.91	0.955	10.77	5.38	177.01	16.89	0.008	263.19	0.958	10.46	5.28
Darco® KB-G (Norit)	25	116.26	113.09	3.17	1.45	164.35	0.988	3.64	2.79	115.76	0.50	0.026	351.06	0.999	0.95	0.71
	50	215.78	207.94	7.84	1.34	279.08	0.976	9.53	3.87	213.93	1.85	0.012	540.04	0.997	3.46	1.49
	100	288.36	277.06	11.30	2.16	598.40	0.981	11.05	3.01	280.74	7.62	0.023	1773.34	0.987	9.32	2.56

q_{e,exp}: valor experimental de q_t para t = 180 min.

$$\Delta q_e = (q_{e,exp} - q_{e,calc}).$$

Unidades: [IMZ]_i: mg·L⁻¹; q_{e,exp}, q_{e,calc}, Δq_e: mg·g⁻¹; k₁: min⁻¹; k₂: g·mg⁻¹·min⁻¹; h_{0,1}, h_{0,2}: mg·g⁻¹·min⁻¹; E (%).



Gráf. 2. 15- Efecto de la concentración inicial de IMZ en los parámetros cinéticos del modelo PSO:

A) $q_{e,calc}$, B) k_2 y C) $h_{0,2}$.

Como se observa en el gráfico anterior, el aumento de la concentración inicial de IMZ produce un incremento de $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$, mientras que k_2 experimenta un descenso sutil para la serie CA-PalCan-X y, en general, para el carbón comercial. Estos comportamientos han sido comunicados previamente en diferentes publicaciones [110, 176, 177, 178, 179] para diversos sistemas de adsorción en fase líquida.

El incremento de $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$ al elevar la concentración inicial de fungicida podría atribuirse, esencialmente, a 2 fenómenos:

- 1) Por un lado, al aumento del gradiente de concentración de fungicida entre la fase líquida y la sólida, lo cual promovería la difusión de las moléculas de IMZ desde el seno de la disolución hacia la superficie de las partículas de carbón activado [180].
- 2) Y, por otro, al aumento del número de colisiones de moléculas de IMZ con las partículas de adsorbente, lo que incrementaría la probabilidad de adsorción [181].

El leve descenso de k_2 al elevar la concentración inicial de IMZ podría achacarse a la inferior disponibilidad de sitios de adsorción a lo largo del proceso, como consecuencia de la mayor velocidad inicial registrada a altas concentraciones de adsorbato. Es importante destacar la controversia detectada en la literatura respecto a la interpretación de k_2 . En este sentido, se han localizado referencias [103, 182] en las que se asegura que un mayor valor de esta constante implica una velocidad de adsorción superior, mientras que algunos trabajos [183, 184] afirman que un valor superior de esta constante supone una mayor lentitud del proceso. En cualquier caso, para este conjunto de ensayos, dada la pequeña diferencia observada para k_2 para cada adsorbente entre las concentraciones límites de IMZ (25 y 100 mg·L⁻¹), se extrae que la concentración de fungicida, en el intervalo adoptado, no afecta, de manera significativa, al valor de este parámetro cinético.

Respecto a la comparación de estos parámetros para los 4 carbones evaluados, se han observado las siguientes tendencias para las 3 concentraciones de IMZ utilizadas:

- 1) En general, para $q_{e,calc}$:
CA-PalCan-450 < CA-PalCan-650 < CA-PalCan-550 < Darco® KB-G (Norit).
- 2) Y, en todos los casos, para k_2 y $h_{0,2}$:
CA-PalCan-450 < CA-PalCan-550 < CA-PalCan-650 < Darco® KB-G (Norit).

En lo que atañe al tiempo requerido para alcanzar la condición de equilibrio dinámico de adsorción, t_e (min), puede asumirse como el instante de tiempo en el cual comienza el tramo asintótico de la curva q_t vs. t . Al analizar en detalle el *gráfico 2.14*, se observa que estos tiempos parecen no ser dependientes de la concentración inicial de IMZ para los 4 adsorbentes. Salman y Hameed [185] reportan un comportamiento similar para la adsorción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético sobre un carbón comercial para concentraciones iniciales de este plaguicida entre 50 y 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, si bien es cierto que detectan un incremento de t_e cuando elevan la concentración entre 200 y 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para las 3 concentraciones de IMZ, se observa el siguiente patrón para este tiempo: CA-PalCan-450 (≈ 45 min) > CA-PalCan-550 (≈ 30 min) > CA-PalCan-650 (≈ 15 min) > Darco® KB-G (Norit) (≈ 5 min).

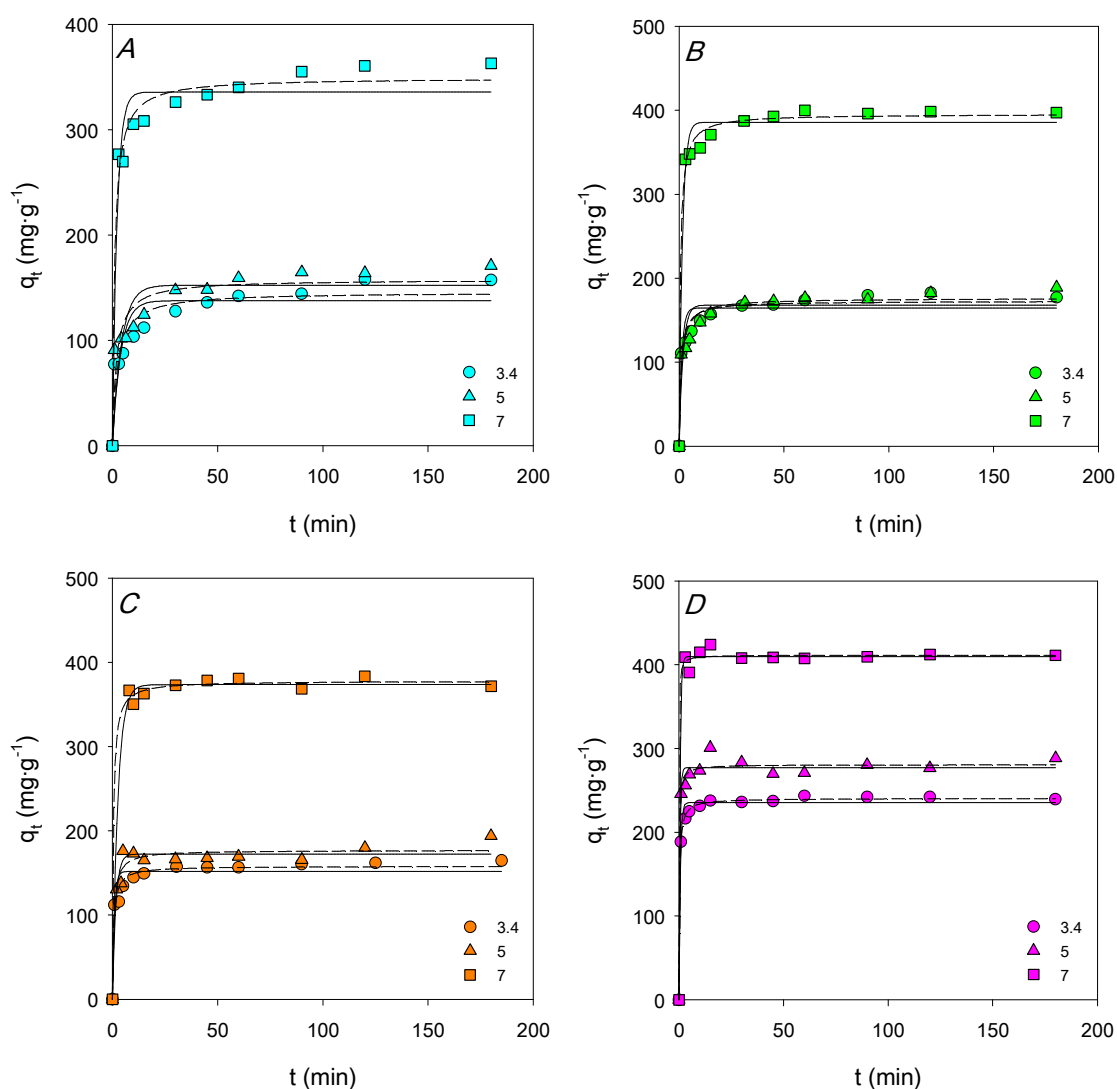
A la vista de las tendencias de $q_{e,calc}$, k_2 , $h_{0,2}$ y t_e , el carbón comercial parece retener una mayor cantidad de pesticida y lo hace a una mayor velocidad en comparación con la serie CA-PalCan-X, al menos en las condiciones adoptadas en este bloque de ensayos. No obstante, los t_e de CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650 pueden considerarse relativamente cortos [186], lo que supone un aspecto beneficioso para su posible aplicación industrial en el tratamiento de efluentes reales que contengan este fungicida [187]. Posteriormente, se evaluará la posible relación entre estos 4 parámetros y las características texturales y químicas de estos materiales.

Si se retoman los valores de k_2 y se relacionan con los t_e , se observa que aquellos carbones con superiores k_2 alcanzan antes el estado de equilibrio, lo que reforzaría la opinión de los investigadores [103, 182] que aseveran que mayor k_2 implica mayor velocidad de adsorción.

Para el resto de los ensayos en los que se evaluará el efecto del pH inicial y de la temperatura en las cinéticas de adsorción, se ha optado por fijar la concentración inicial de IMZ en 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.4.3.1.2 Efecto del pH inicial

Seguidamente, se exponen los resultados del grupo de ensayos cinéticos en los que se modificó el pH inicial (3.4, 5 y 7) y se mantuvieron constantes la concentración inicial de IMZ (100 mg·L⁻¹) y la temperatura (25 °C). Las curvas q_t vs. t para los carbones se muestran en el *gráfico 2.16*, que incluye los ajustes de los datos a los modelos PPO y PSO. Los parámetros cinéticos y estadísticos resultantes se recopilan en la *tabla 2.14*.



Gráf. 2. 16- Cinéticas de adsorción a diferente pH inicial: A) CA-PalCan-450, B) CA-PalCan-550, C) CA-PalCan-650 y D) Darco® KB-G (Norit) ([IMZ]: 100 mg·L⁻¹ y T: 25 °C) (ajustes al modelo PPO: trazo continuo y ajustes al modelo PSO: trazo discontinuo).

Capítulo 2- Resultados

Tabla 2. 14- Parámetros cinéticos y estadísticos de las cinéticas de adsorción a diferente pH inicial para los carbones activados ([IMZ]: 100 mg·L⁻¹ y T: 25 °C).

Carbón activado	pH _i	q _{e,exp}	Modelo cinético PPO							Modelo cinético PSO						
			q _{e,calc}	Δq _e	k ₁	h _{0,1}	R ²	RMSE	E	q _{e,calc}	Δq _e	k ₂	h _{0,2}	R ²	RMSE	E
CA-PalCan-450	3.4	157.40	137.74	19.65	0.25	34.97	0.809	19.78	14.84	145.87	11.52	0.003	61.71	0.904	14.02	10.59
	5	171.02	152.38	18.64	0.23	35.75	0.777	22.73	14.82	157.86	13.16	0.003	82.23	0.888	16.08	11.09
	7	363.10	335.80	27.30	0.46	154.06	0.953	22.37	6.36	349.36	13.74	0.003	305.13	0.983	13.56	3.93
CA-PalCan-550	3.4	176.94	164.44	12.50	0.81	133.35	0.900	16.10	9.77	172.72	4.22	0.007	202.86	0.966	9.40	5.59
	5	188.98	168.09	20.89	0.56	94.11	0.868	19.05	11.55	176.15	12.83	0.005	161.35	0.950	11.69	6.71
	7	397.32	385.84	11.48	0.65	249.41	0.982	15.53	3.66	395.55	1.77	0.004	657.14	0.995	8.39	1.83
CA-PalCan-650	3.4	164.60	151.65	12.95	1.09	166.00	0.923	12.74	7.62	158.03	6.57	0.010	264.72	0.975	7.29	4.20
	5	193.90	172.38	21.52	0.62	107.91	0.955	10.77	5.38	177.01	16.89	0.008	263.19	0.958	10.46	5.28
	7	371.82	373.52	-1.70	0.39	144.74	0.995	8.47	1.97	378.02	-6.20	0.006	814.51	0.997	6.79	1.67
Darco® KB-G (Norit)	3.4	239.49	235.43	4.06	1.57	369.38	0.989	7.33	2.51	240.46	-0.98	0.014	832.65	0.999	2.40	0.98
	5	288.36	277.06	11.30	2.16	598.40	0.981	11.05	3.01	280.74	7.62	0.023	1773.34	0.987	9.32	2.56
	7	411.16	409.70	1.46	1.86	761.91	0.996	7.76	1.19	411.48	-0.32	0.041	6874.17	0.997	7.37	1.30

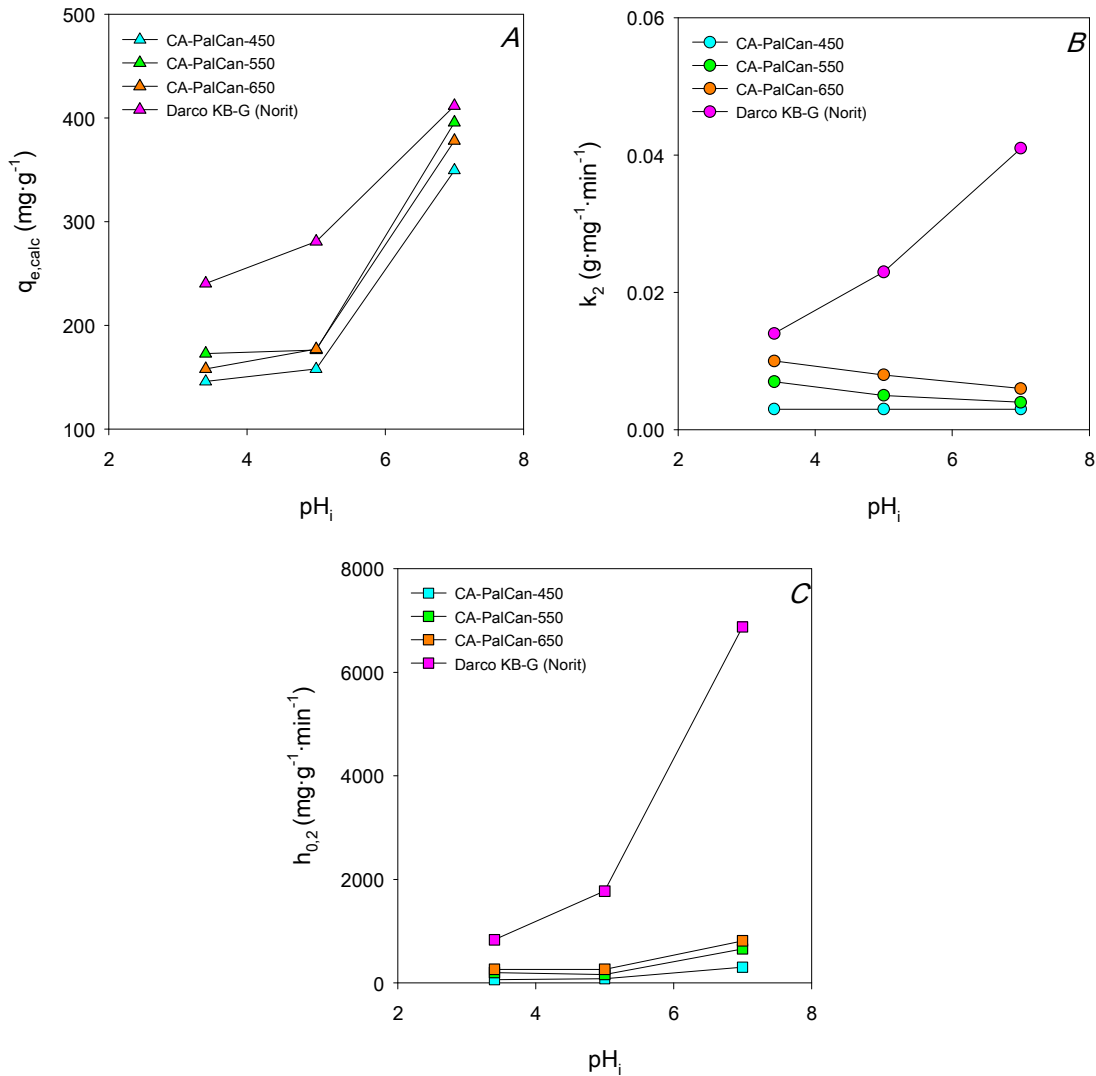
q_{e,exp}: valor experimental de q_t para t = 180 min.

$$\Delta q_e = (q_{e,exp} - q_{e,calc})$$

Unidades: q_{e,exp}, q_{e,calc}, Δq_e: mg·g⁻¹; k₁: min⁻¹; k₂: g·mg⁻¹·min⁻¹; h_{0,1}, h_{0,2}: mg·g⁻¹·min⁻¹; E (%).

Del análisis de los estadísticos de la tabla anterior, se desprenden las mismas observaciones que las descritas en la sección previa en lo referente al mejor ajuste matemático de los datos y a la mejor predicción de q_e con el modelo PSO, lo que ratificaría lo anteriormente expuesto en cuanto a la adsorción química como posible RLS. Nuevamente, ambos modelos tienden a subestimar q_e , si bien es cierto que en ensayos puntuales $\Delta q_e < 0$, siendo en estos casos los valores experimentales y calculados muy próximos entre sí.

El *gráfico 2.17* muestra el efecto del pH inicial en los parámetros cinéticos del modelo PSO.

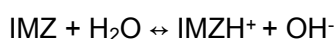


Gráf. 2. 17- Efecto del pH inicial en los parámetros cinéticos del modelo PSO: A) $q_{e,calc}$, B) k_2 y C) $h_{0,2}$.

Como se observa en esta representación, el incremento del pH inicial produce el aumento de $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$, siendo este notorio para la serie CA-PalCan-X al pasar de pH 5 a 7. En cuanto a k_2 no exhibe un único comportamiento al elevar el pH, manteniéndose constante para CA-PalCan-450, disminuyendo para CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650, y aumentando para el carbón comercial. En cualquier caso, las variaciones de k_2 son poco relevantes para los carbones sintetizados.

Obviando de la discusión a k_2 dada su variación poco significativa para la serie CA-PalCan-X, para entender la mejora en la adsorción de IMZ en términos de $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$ al aumentar el pH inicial del medio, hay que conocer los cambios que pueden experimentar el IMZ y los adsorbentes al alterar esta variable, es decir, hay que tener información acerca de la especiación de este fungicida y de la carga eléctrica neta superficial de los carbones [188].

Respecto a la especiación del IMZ, como ya se ha comentado, se trata de una base débil con pK_a 6.53 [26]. En fase acuosa, el IMZ se puede disociar de forma parcial, dando lugar a su forma protonada como consecuencia de la transferencia de un protón de la molécula de agua de acuerdo con la siguiente reacción:



La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_b = \frac{[IMZH^+] \cdot [OH^-]}{[IMZ]} \quad \text{Ec. 2.30}$$

La concentración inicial de fungicida es la suma de la concentración de la parte no disociada y la parte protonada:

$$[IMZ]_i = [IMZ] + [IMZH^+] \quad \text{Ec. 2.31}$$

Al despejar $[IMZH^+]$ de la constante de equilibrio, sustituirla en la *ecuación 2.31* e introducir el producto iónico del agua K_w ($1.01 \cdot 10^{-14}$ a 25 °C [189]) se tiene:

$$[IMZ]_i = [IMZ] \cdot \left(1 + \frac{K_b}{K_w} \cdot [H^+] \right) \quad \text{Ec. 2.32}$$

Si se divide esta expresión entre $[IMZ]_i$ resulta:

$$1 = \frac{[IMZ]}{[IMZ]_i} \cdot \left(1 + \frac{K_b}{K_w} \cdot [H^+] \right) \quad \text{Ec. 2.33}$$

El cociente $[IMZ]/[IMZ]_i$ corresponde con la fracción no disociada, $1-\alpha$, siendo α la fracción disociada igual a $[IMZH^+]/[IMZ]_i$. Sustituyendo en la *ecuación 2.33* y operando matemáticamente se tiene la fracción disociada:

$$\alpha = \frac{1}{\frac{K_w}{K_b \cdot [H^+]} + 1} \quad \text{Ec. 2.34}$$

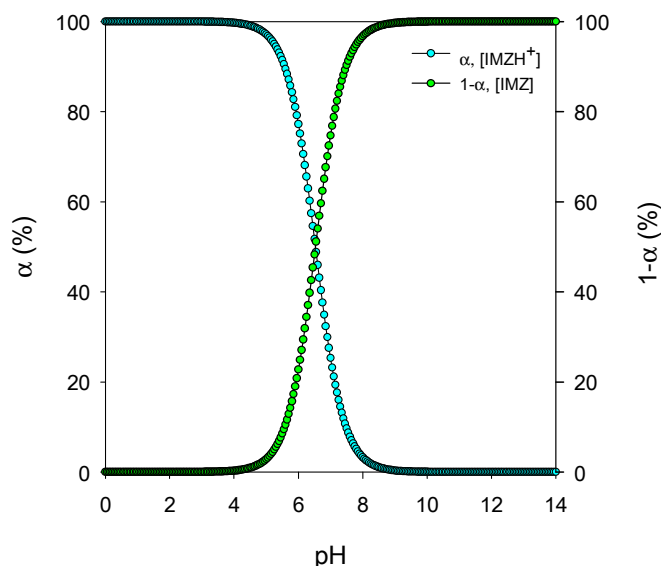
Teniendo en cuenta que la constante de disociación del agua es el producto de las constantes de equilibrio ácida y básica:

$$\alpha = \frac{1}{\frac{K_a}{[H^+]} + 1} = \frac{1}{10^{\text{pH}-\text{p}K_a} + 1} = \frac{1}{10^{\text{pH}-6.53} + 1} \quad \text{Ec. 2.35}$$

Por tanto, la fracción no disociada de IMZ en función del pH viene dada por la siguiente relación:

$$1-\alpha = \frac{10^{\text{pH}-6.53}}{10^{\text{pH}-6.53} + 1} \quad \text{Ec. 2.36}$$

La representación gráfica de α y $1-\alpha$, expresadas en porcentaje, frente al pH para el IMZ se plasma en el *gráfico 2.18*, el cual constituye su diagrama de especiación.



Gráf. 2. 18 Diagrama de especiación del IMZ.

A partir del diagrama de especiación se determina que, a los valores de pH inicial 3.4 y 5, el 99.9 y el 97.1 %, respectivamente, de las moléculas de fungicida se encuentran disociadas, por lo que existe una fuerte predominancia de moléculas protonadas; mientras que, a valor de pH inicial neutro, el 74.7 % de las moléculas se encuentran en su forma neutra, existiendo un 25.3 % de moléculas que permanecen protonadas.

Respecto a la carga eléctrica neta superficial de los carbones, en todos los ensayos cinéticos realizados se cumple que el pH inicial es superior a los pH_{ZPC} de estos materiales (ver *tabla 2.10*). Consiguientemente, la carga superficial ha de ser negativa, siendo más intensa cuanto mayor es la diferencia entre el pH inicial y el pH_{ZPC} . Se debe tener en cuenta que, a pH inicial 3.4, la carga negativa para la serie CA-PalCan-X será irrisoria, debido a la cercanía entre el pH del medio y los pH_{ZPC} .

A modo de síntesis, la siguiente tabla refleja la situación para cada una de las especies involucradas en el proceso en función del pH inicial.

Tabla 2. 15- Estado de las diferentes especies en función del pH inicial.

pH inicial	IMZ		Carbones activados	H ⁺	OH ⁻
	IMZ m	IMZ p	Carga neta negativa	[H ⁺]	[OH ⁻]
	1-α	α		(mol·L ⁻¹)	
3.4	0.1	99.9	Suave*	3.9·10 ⁻⁴	2.5·10 ⁻¹¹
5	2.9	97.1	Moderada	1.0·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻⁹
7	74.7	25.3	Alta	1.0·10 ⁻⁷	1.0·10 ⁻⁷

IMZ m: IMZ molecular, IMZ p: IMZ protonado.

*Prácticamente sin carga para la serie CA-PalCan-X.

Analizando toda la información anterior, $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$ se ven favorecidas a pH inicial 7, al cual hay predominancia de moléculas neutras de fungicida, la carga negativa superficial de los carbonos es intensa y la concentración de protones H⁺ es reducida. A valores de pH inicial moderadamente ácidos, 3.4 y 5, la adsorción de IMZ se ve dificultada (inferiores $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$) debido a la situación que se genera en la que abundan las moléculas protonadas de IMZ, la carga negativa de los adsorbentes es débil y la concentración de H⁺ es mayor. La especie H⁺ podría ejercer un efecto inhibitor en la adsorción del fungicida, entorpeciendo el acercamiento de las moléculas de IMZ con carga positiva a la superficie del carbón activado mediante repulsión electrostática y compitiendo por los centros de adsorción. Por su parte, la especie OH⁻ no tendería a competir por los sitios de adsorción debido a la repulsión electrostática entre esta y las superficies negativas de los adsorbentes. Los comportamientos descritos quedan refrendados por la siguiente información publicada por diferentes autores:

- 1) Ures-Rodríguez *et al.* [190] afirman que la forma molecular de un adsorbato se adsorbe mejor que su correspondiente forma iónica, lo que podría deberse a la inferior solubilidad en el medio de la forma neutra [191], entre otras causas.

- 2) Garófalo-Chaves y Alves-Tito [192] reportan el efecto inhibitor de la especie H^+ en la eliminación de un catión metálico sobre arcillas a bajos valores de pH debido a fenómenos de adsorción competitiva.
- 3) Mendoza-Carrasco *et al.* [193] aseguran que la especie H^+ suele experimentar adsorción preferencial, debido a su mayor movilidad iónica en comparación con el resto de las especies iónicas.
- 4) Y Alonso-Dávila *et al.* [194] informan de una mejora en la adsorción de piridina, base débil ($pK_a = 5.3$) utilizada en la síntesis de pesticidas [195], sobre telas de carbón activado comercial ácidas ($pH_{ZPC} = 4.4$) al elevar el pH inicial desde 4 a 6. Estos investigadores explican que la mejora en la eliminación se debe a que la retención de la forma catiónica de la piridina, el piridinio, se ve favorecida al aumentar la carga negativa superficial de las telas, mientras que la forma molecular se adsorbe indistintamente, pues no está sujeta a fenómenos electrostáticos.

Por otra parte, según Thue *et al.* [196], la manera en la que se comporta la capacidad de adsorción al modificar el pH del medio puede aportar información sobre el mecanismo mediante el cual puede tener lugar la retención del adsorbato. De esta manera, si la capacidad de adsorción es dependiente del pH, los mecanismos posibles son la atracción electrostática y la complejación, mientras que, si esta no depende del pH, los mecanismos más probables son las fuerzas de Van der Waals y las interacciones π - π . Parece evidente que la adsorción de la forma protonada del IMZ ha de ocurrir por la vía de la atracción electrostática, mientras que la retención de la forma molecular podría ocurrir mediante interacciones π - π . Este tipo de interacciones parecen ser las responsables de la eliminación de otros pesticidas, con anillos aromáticos, sobre monolitos de carbón activado [197].

Continuando con la discusión, al comparar los diferentes parámetros cinéticos y los t_e de los diferentes adsorbentes al modificar el pH inicial, para los 3 valores de pH, se reproducen las tendencias indicadas en el apartado anterior en el cual la concentración inicial de IMZ fue modificada, así:

- 1) En términos generales, para $q_{e,calc}$:

CA-PalCan-450 < CA-PalCan-650 < CA-PalCan-550 < Darco® KB-G (Norit).

- 2) En la totalidad de los casos, para k_2 y $h_{0,2}$:

CA-PalCan-450 < CA-PalCan-550 < CA-PalCan-650 < Darco® KB-G (Norit).

- 3) En todos los ensayos, para t_e :

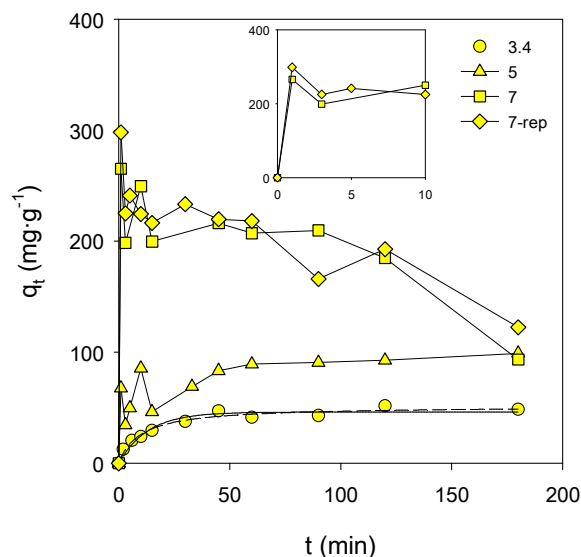
CA-PalCan-450 > CA-PalCan-550 > CA-PalCan-650 > Darco® KB-G (Norit).

Los t_e mantienen prácticamente los valores indicados en la sección anterior para cada uno de los materiales y no se ven modificados al alterar el pH inicial.

Respecto al empleo de PalCan como biosorbente, el *gráfico 2.19* muestra las curvas q_t vs. t de este material a los diferentes valores de pH inicial. Se incluyen únicamente los ajustes a los modelos PPO y PSO para el conjunto de datos obtenidos a pH inicial 3.4, recogiendo los parámetros cinéticos y estadísticos correspondientes en la *tabla 2.16*. Para las series de datos obtenidas a los valores de pH 5 y 7, no se realizaron las correlaciones a estos modelos, debido a los atípicos perfiles cinéticos resultantes, en especial a pH neutro.

Como se observa en el citado gráfico, el perfil cinético obtenido a pH 3.4 es normal. De los parámetros estadísticos se deduce que, de nuevo, el modelo PSO proporciona un mejor ajuste matemático de los datos, lo que apuntaría a la quimisorción como posible RLS, también, para este sistema de adsorción. En cuanto a la predicción de q_e , los valores

absolutos de Δq_e para ambos modelos son muy próximos entre sí, si bien es cierto que el modelo de Lagergren tiende a subestimar ligeramente este parámetro, mientras que el modelo de Ho lo sobrestima levemente en esta ocasión.



Gráf. 2. 19- Cinéticas de adsorción a diferente pH inicial para PalCan ([IMZ]_i:100 mg·L⁻¹ y T: 25 °C) (ajuste al modelo PPO: trazo continuo y ajuste al modelo PSO: trazo discontinuo, solo para pH_i = 3.4).

Tabla 2. 16- Parámetros cinéticos y estadísticos de la cinética de adsorción a pH inicial 3.4 para PalCan ([IMZ]_i: 100 mg·L⁻¹ y T: 25 °C).

Modelo cinético PPO						
$q_{e,calc}$	Δq_e	k_1	$h_{0,1}$	R^2	RMSE	E
(mg·g ⁻¹)	(mg·g ⁻¹)	(min ⁻¹)	(mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)			(%)
46.04	2.45	0.08	3.52	0.951	3.67	12.23
Modelo cinético PSO						
$q_{e,calc}$	Δq_e	k_2	$h_{0,2}$	R^2	RMSE	E
(mg·g ⁻¹)	(mg·g ⁻¹)	(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	(mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)			(%)
51.44	-2.95	0.002	5.29	0.970	2.88	8.50

$q_{e,exp}$: valor experimental de q_t para $t = 180$ min: 48.49 mg·g⁻¹.

$\Delta q_e = (q_{e,exp} - q_{e,calc})$.

Al comparar los parámetros cinéticos del modelo PSO y el t_e para PalCan a pH inicial 3.4 con los obtenidos al mismo pH para la serie de adsorbentes CA-PalCan-X, se detectan los siguientes comportamientos:

1) Para $q_{e,calc}$:

$$CA-PalCan-X \approx 3 \cdot PalCan.$$

2) Para k_2 :

$$CA-PalCan-X > PalCan, \text{ siendo } CA-PalCan-450 \approx PalCan.$$

3) Para $h_{0,2}$:

$$CA-PalCan-X \gg PalCan.$$

4) Para t_e :

$$CA-PalCan-450 > CA-PalCan-550 = PalCan > CA-PalCan-650.$$

A este pH inicial ácido, la cantidad de IMZ que es capaz de adsorber PalCan es considerablemente menor a las de la serie CA-PalCan-X. En cuanto a la velocidad, su rapidez inicial también es inferior, mientras que la velocidad global no es tan lenta como se desprende de su k_2 , próxima a la de CA-PalCan-450, y de su t_e , igual al de CA-PalCan-550. La limitada capacidad de adsorción de este biosorbente a pH 3.4 es fruto de la repulsión electrostática entre su superficie con carga neta positiva, pues el pH del medio es inferior a su pH_{ZPC} (ver *tabla 2.10*), y las moléculas protonadas de IMZ, que predominan a este pH (ver *tabla 2.15*). Además, en este caso, la especie OH^- podría ser retenida por PalCan mediante atracción electrostática. Teniendo en cuenta esta situación desfavorable desde el punto de vista de cargas y la estructura porosa escasamente desarrollada de este material (ver sección *2.4.2.1 Parámetros texturales*), la capacidad de adsorción de IMZ de este adsorbente natural puede considerarse más que aceptable en estas condiciones.

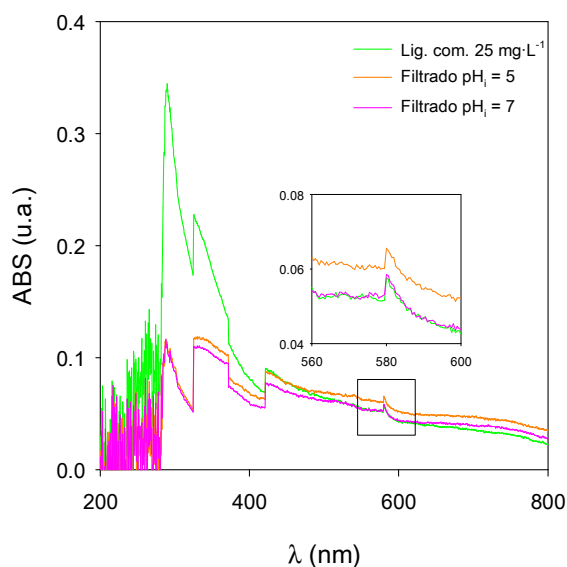
El perfil cinético obtenido a pH inicial 5 muestra un comportamiento inestable durante los primeros 15 min, detectándose un posible fenómeno de adsorción-desorción en este intervalo. A partir de este tiempo, el perfil se normaliza y sigue el comportamiento esperado. La capacidad de adsorción registrada a pH 5 ($q_{e,exp} = 99.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) duplica la obtenida a pH 3.4 ($q_{e,exp} = 48.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Esto puede atribuirse al descenso de las repulsiones electrostáticas entre la superficie del biosorbente, con carga positiva suave que tiende a la neutralidad dada la proximidad entre el pH del medio y su pH_{ZPC} , y las moléculas protonadas de IMZ, cuya concentración es inferior a la correspondiente a pH 3.4 (ver *tabla 2.15*). El t_e a pH 5 es 45 min, ligeramente mayor al observado a pH 3.4, consecuencia de la inestabilidad inicial que retrasa el alcance del estado de equilibrio. La capacidad de adsorción de PalCan a este pH resulta inferior a las de la serie CA-PalCan-X, en un factor aproximado de 1.7.

En cuanto al perfil cinético obtenido a pH neutro exhibe un comportamiento totalmente inesperado, caracterizado por una intensa adsorción en el primer minuto ($q_{e,exp} = 281.68 \pm 23.16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), seguida de una desorción gradual hasta alcanzar una capacidad de adsorción similar a la registrada a pH 5 a 180 min ($q_{e,exp} = 107.97 \pm 20.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Analizando en detalle este perfil, es muy probable que la desorción hubiese continuado su curso si se hubieran permitido mayores tiempos de contacto. La elevada adsorción inicial a pH 7 se debe a que la adsorción de las moléculas protonadas de IMZ se ve favorecida debido a la carga negativa superficial del biosorbente (puesto que el pH del medio es superior a su pH_{ZPC}), mientras que las moléculas neutras son indistintamente adsorbidas como se comentó previamente en esta misma sección. Además, a pH 7, el efecto inhibitor de la especie H^+ se ve disminuido.

La inestabilidad inicial observada a pH 5 y la desorción progresiva detectada a pH 7 podrían estar vinculadas a la hidrólisis parcial de la lignina que forma parte de PalCan. La hidrólisis

de este componente provocaría su transferencia desde el seno de PalCan hacia la fase líquida, lo que podría originar el desprendimiento del IMZ inicialmente retenido, que retornaría al medio fluido. Con el objetivo de contrastar esta hipótesis, se realizó el ensayo que se describe a continuación.

Se prepararon 2 muestras constituidas por 250 mL de agua Milli-Q®: una se ajustó a pH 5 y la otra a pH 7. Se adicionó a cada una 0.05 g de PalCan y los preparados se agitaron a 500 r.p.m. durante 180 min a 25 °C. Estas condiciones reproducen las utilizadas en los ensayos cinéticos. Posteriormente, se extrajeron alícuotas de cada muestra, se filtraron y se sometieron a Espectrofotometría UV-Vis (espectrofotómetro Helios γ, Thermo Electron Corporation) para obtener los espectros correspondientes, los cuales se muestran en el *gráfico 2.20*. Además, se registró el espectro de una disolución acuosa de 25 mg·L⁻¹ de lignina comercial (370959, Sigma Aldrich) con fines identificativos.



Gráf. 2. 20- Espectros UV-Vis de los filtrados obtenidos a valores de pH inicial 5 y 7, y de una disolución acuosa de 25 mg·L⁻¹ de lignina comercial.

Como se observa en el gráfico anterior, los espectros de los filtrados y de la disolución acuosa de lignina comercial presentan un desarrollo similar, con bandas localizadas a las

mismas longitudes de onda, aproximadamente a: 290, 325, 420 y 585 nm, resultados que ratifican la lixiviación de lignina de PalCan a ambos valores de pH.

Por tanto, la hidrólisis de la lignina de PalCan queda constatada, pero este fenómeno parece afectar en diferente manera a la cinética de adsorción de IMZ a ambos valores de pH. En este sentido, si se tienen en cuenta los perfiles cinéticos a pH 5 y 7, es probable que la lixiviación de lignina a pH 5 sea más rápida y culmine aproximadamente a los 15 min (lo que explicaría el posterior desarrollo normal de la cinética a este pH), mientras que a pH 7 puede tener lugar con mayor lentitud, prolongándose en el tiempo (lo que justificaría la desorción gradual de IMZ en condiciones de neutralidad). Para verificar esta hipótesis, se podría estudiar la cinética de lixiviación de lignina de este biosorbente a ambos valores de pH; sin embargo, esta cuestión queda fuera de los objetivos de este capítulo.

En síntesis, la adsorción de IMZ por parte de los carbones activados se ve favorecida a pH inicial 7, al cual la capacidad de adsorción de CA-PalCan-550 ($q_{e,exp} = 397.32 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) se aproxima notablemente a la correspondiente al carbón comercial ($q_{e,exp} = 411.16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). De hecho, los porcentajes de eliminación de fungicida a este valor de pH oscilan entre 73 y 79 % para la serie CA-PalCan-X y es próximo al 79 % para el carbón comercial. La capacidad de adsorción de PalCan a pH inicial 3.4 resulta aceptable, por lo que puede utilizarse como biosorbente para eliminar IMZ en estas condiciones; sin embargo, su empleo a valores de pH inicial mayores se desaconseja, debido a la hidrólisis parcial de la lignina, que interfiere en la adsorción del fungicida. El empleo de este biosorbente a pH > 3.4 requeriría la implementación de un pretratamiento que mitigase la lixiviación de este biopolímero. Un pretratamiento posible es el aplicado por Inamdar [198] a diversos biosorbentes que utilizó en el tratamiento de un efluente de una industria láctea, el cual consta de las siguientes fases: 1) lavado con agua destilada, 2) secado a 80 °C (4 – 5 h),

3) inmersión en disolución de NaOH 0.1 N (1 noche), 4) inmersión en CH₃COOH 0.1 N (2 – 3 h), 5) lavado con agua destilada y 6) secado al sol. De aplicar este pretratamiento a PalCan, o uno similar, sería necesario sopesar si los consumos de agua, reactivos y tiempo inherentes quedarían compensados con la capacidad de adsorción de IMZ que se lograría.

En las secciones posteriores en las que se evaluará el efecto de la temperatura en las cinéticas de adsorción para los carbones activados y se extraerán las isothermas de adsorción para estos adsorbentes y para PalCan, se adoptarán valores de pH ácidos por representar mejor las condiciones de efluentes reales que contienen este pesticida a la concentración de 100 mg·L⁻¹.

2.4.3.1.2.1 Protonación del IMZ

A lo largo del apartado anterior se ha hecho mención, en numerosas ocasiones, a la molécula protonada del IMZ. Por esta razón, se ha considerado conveniente tratar de aportar información acerca de la forma disociada de este fungicida.

La molécula de estudio en la cual se centra esta Tesis es el Imazalil sulfato. Consiste en un preparado soluble que, a su pH natural, presenta el IMZ en su forma protonada y el sulfato como anión libre en el medio. La finalidad de introducir sulfato en esta formulación es mejorar la solubilidad de esta molécula orgánica.

Si se observa la *figura 2.3A* y se analiza la molécula en búsqueda de átomos no halogenados con pares de electrones desapareados, se puede determinar aquellos átomos susceptibles de experimentar protonación. En este caso, las posibilidades son:

- 1) El oxígeno del puente éter.
- 2) Y los 2 átomos de nitrógeno del anillo imidazólico.

Para poder establecer qué átomo es más susceptible de protonación, basta con determinar cuál de los ácidos conjugados que se formarían sería más débil. El ácido más débil obligaría a permanecer por más tiempo a la molécula de IMZ protonada en ese centro atómico.

Así, si se protonase el oxígeno del puente éter se formaría el grupo ${}^+\text{OH}$ -, mientras que si se protonara alguno de los nitrógenos imidazólicos se generaría el grupo ${}^+\text{NH}$ -. Dada la mayor electronegatividad del oxígeno, el enlace ${}^+\text{OH}$ sería más débil, por lo que la tendencia a desprenderse del H^+ sería mayor, lo que posicionaría al oxígeno protonado del puente éter como un ácido conjugado más fuerte. La propensión a ceder el H^+ por parte de los nitrógenos protonados imidazólicos sería menor, por lo que actuarían como ácidos conjugados más débiles. Por tanto, los nitrógenos de la molécula de IMZ son más susceptibles de protonación.

En este punto, la cuestión que surge es cuál de los 2 átomos de nitrógeno puede protonarse con mayor facilidad. *A priori*, resulta lógico pensar que el átomo de nitrógeno que se encuentra más alejado del resto de la molécula puede protonarse más fácilmente debido al menor impedimento estérico. Con el objetivo de corroborar esta idea, se han evaluado las 2 configuraciones posibles mediante un software libre de optimización de geometrías moleculares. La *figura 2.27* muestra las moléculas optimizadas resultantes. Las energías de estabilización obtenidas son:

- 1) $-13826.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la molécula protonada en el átomo de nitrógeno (1),
- 2) y $-14011.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la molécula protonada en el átomo de nitrógeno (3).

En consecuencia, desde el punto de vista energético, es más factible que la protonación se produzca en el átomo de nitrógeno (3).

La estabilización de esta estructura resulta más simple porque permite el acercamiento de las moléculas de agua del medio orientadas con su átomo de oxígeno hacia este grupo nitrogenado con carga positiva. La otra configuración presenta una estabilización más compleja, debido a la cercanía de las nubes electrónicas π de los anillos aromáticos de la molécula y los 6 pares de electrones solitarios de los 2 átomos de cloro.

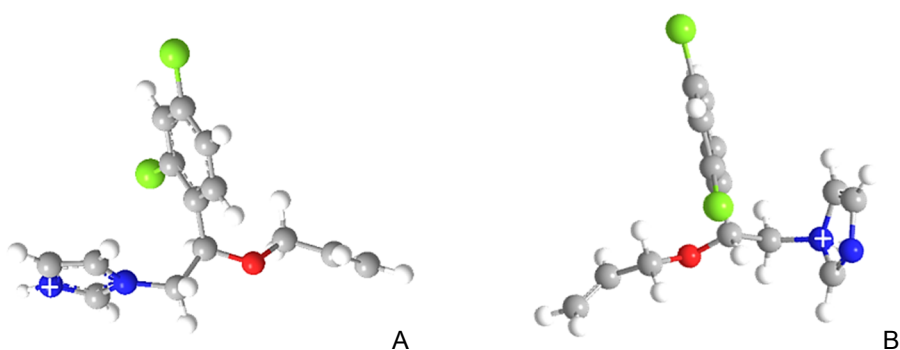
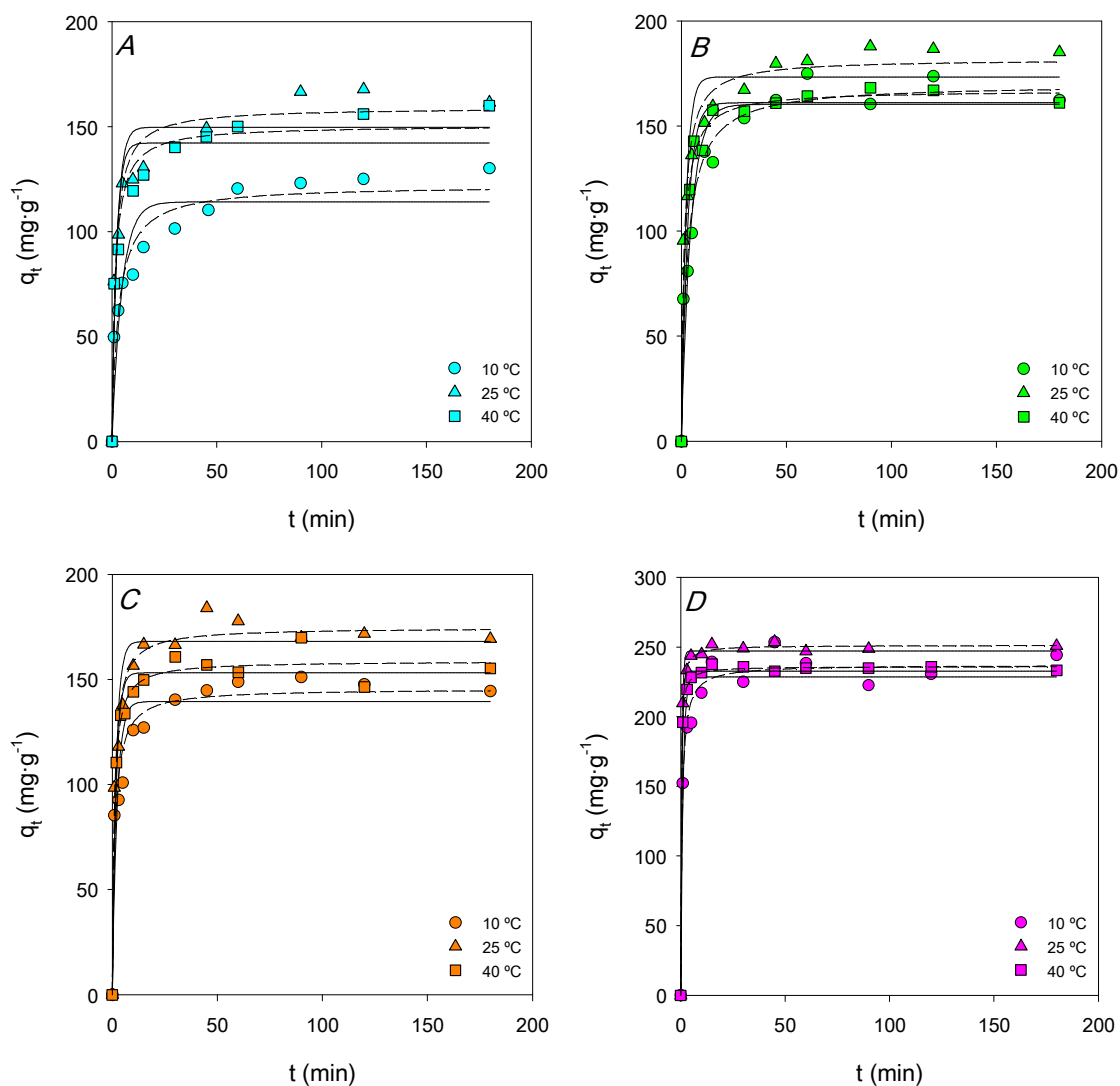


Fig. 2. 27- Geometrías optimizadas para la protonación de los átomos de nitrógeno del anillo imidazólico del IMZ: A) nitrógeno (3) y B) nitrógeno (1) (carbono en gris, cloro en verde, hidrógeno en blanco, nitrógeno en azul y oxígeno en rojo. Optimización desarrollada mediante el método del gradiente conjugado Polak-Riviere, en el marco del procedimiento semiempírico PM3).

2.4.3.1.3 Efecto de la temperatura

En esta sección, se analizan los resultados de los ensayos cinéticos en los que se modificó la temperatura (10, 25 y 40 °C) y se mantuvieron constantes la concentración inicial de IMZ (100 mg·L⁻¹) y el pH inicial (4.3). El *gráfico 2.21* muestra las curvas q_t vs. t e incluye los ajustes de los datos a los modelos PPO y PSO. Los parámetros cinéticos y estadísticos se recogen en la *tabla 2.17*.



Gráf. 2. 21- Cinéticas de adsorción a diferente temperatura: A) CA-PalCan-450, B) CA-PalCan-550, C) CA-PalCan-650 y D) Darco® KB-G (Norit) ([IMZ]: 100 mg·L⁻¹ y pH_i: 4.3) (ajustes al modelo PPO: trazo continuo y ajustes al modelo PSO: trazo discontinuo).

Al igual que en los ensayos en los que se modificó la concentración de fungicida y el pH, en estos experimentos, el modelo PSO vuelve a proporcionar una mejor correlación matemática de los datos, aspecto que refuerza la quimisorción como posible RLS. Sin embargo, en esta ocasión, este modelo predice mejor q_e solo en el 58.3 % de los ensayos. El modelo de Lagergren tiende a subestimar este parámetro, mientras que el modelo de Ho lo sobrestima en el 58.3 % de los ensayos y lo subestima en el 41.7 % restante.

Capítulo 2- Resultados

Tabla 2. 17- Parámetros cinéticos y estadísticos de las cinéticas de adsorción a diferente temperatura para los carbones activados ([IMZ]_i: 100 mg·L⁻¹ y pH_i: 4.3).

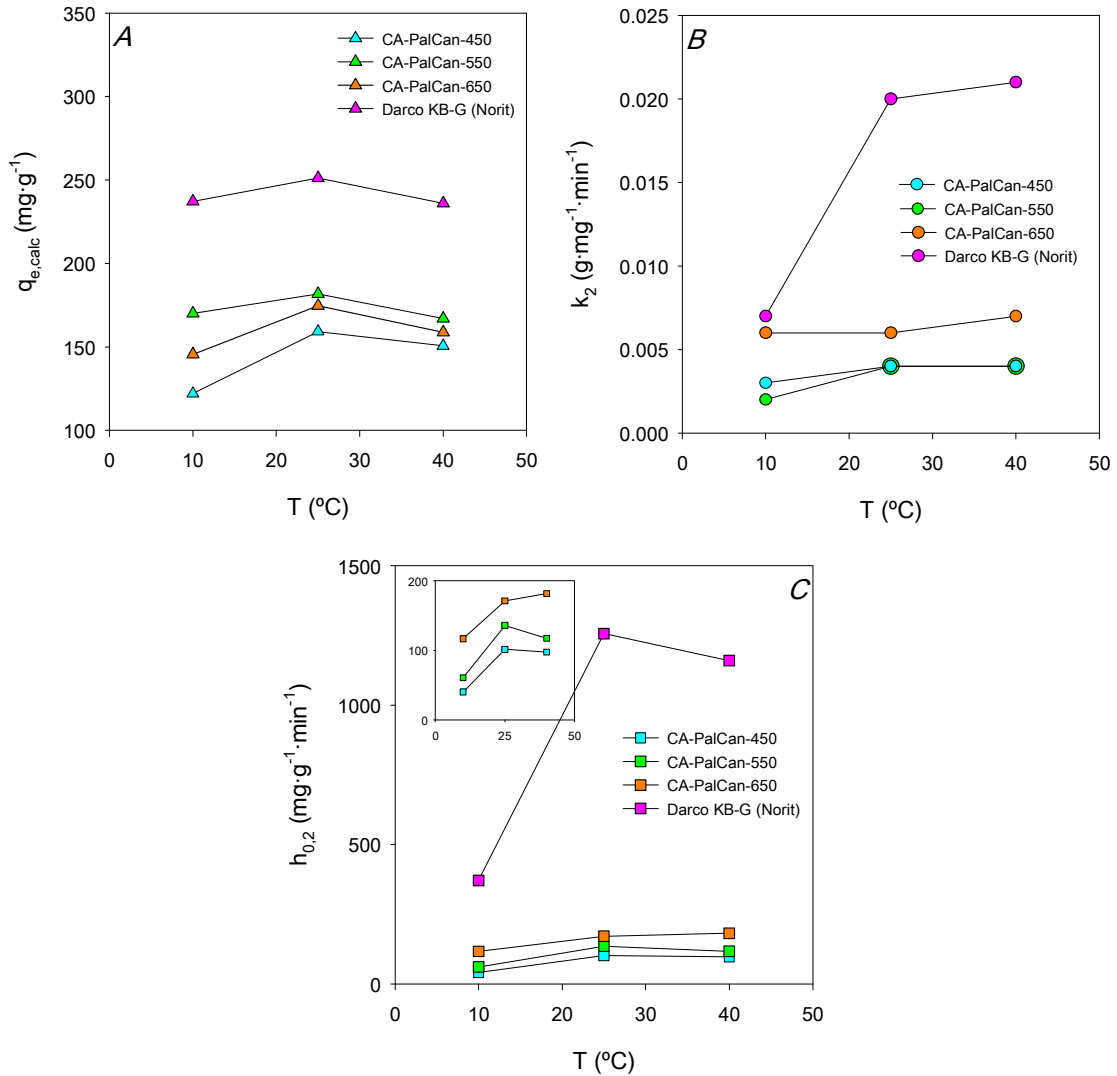
Carbón activado	T	q _{e,exp}	Modelo cinético PPO							Modelo cinético PSO						
			q _{e,calc}	Δq _e	k ₁	h _{0,1}	R ²	RMSE	E	q _{e,calc}	Δq _e	k ₂	h _{0,2}	R ²	RMSE	E
CA-PalCan-450	10	130.11	114.11	16.00	0.22	24.56	0.861	14.29	14.89	122.06	8.05	0.003	40.23	0.941	9.31	9.40
	25	161.48	149.73	11.75	0.42	62.86	0.900	16.29	12.16	159.12	2.36	0.004	101.28	0.965	9.67	7.19
	40	159.92	142.22	17.70	0.47	66.55	0.909	14.93	11.69	150.60	9.33	0.004	97.52	0.967	8.95	6.98
CA-PalCan-550	10	162.20	160.28	1.91	0.22	35.39	0.925	14.61	10.04	169.94	-7.74	0.002	60.64	0.966	9.80	7.47
	25	185.16	173.30	11.86	0.45	77.88	0.913	16.07	10.27	181.84	3.32	0.004	135.57	0.975	8.69	5.61
	40	160.96	161.01	-0.05	0.33	52.44	0.982	6.44	3.10	167.04	-6.07	0.004	117.19	0.991	4.56	2.64
CA-PalCan-650	10	144.42	139.47	4.95	0.45	62.29	0.879	15.17	11.09	145.61	-1.19	0.006	116.61	0.954	9.32	6.67
	25	169.31	168.06	1.25	0.54	90.25	0.934	13.27	7.59	174.69	-5.38	0.006	170.90	0.979	7.45	4.39
	40	155.20	153.16	2.04	0.56	85.45	0.966	8.27	4.66	158.74	-3.53	0.007	181.42	0.983	5.88	2.80
Darco® KB-G (Norit)	10	244.30	228.50	15.80	0.93	211.89	0.945	16.25	6.54	237.19	7.11	0.007	371.30	0.978	10.32	4.15
	25	250.87	247.21	3.66	1.86	459.61	0.995	5.21	1.58	251.27	-0.40	0.020	1256.37	0.999	2.38	0.81
	40	233.31	232.62	0.69	1.83	424.76	0.996	4.50	1.40	236.09	-2.78	0.021	1159.37	0.999	1.92	0.60

q_{e,exp}: valor experimental de q_t para t = 180 min.

$$\Delta q_e = (q_{e,exp} - q_{e,calc})$$

Unidades: T: °C; q_{e,exp}, q_{e,calc}, Δq_e: mg·g⁻¹; k₁: min⁻¹; k₂: g·mg⁻¹·min⁻¹; h_{0,1}, h_{0,2}: mg·g⁻¹·min⁻¹; E (%).

Puesto que el modelo PSO proporciona un mejor ajuste matemático de los datos, el gráfico 2.22 presenta el efecto de la temperatura en sus parámetros cinéticos.



Gráf. 2. 22- Efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos del modelo PSO: A) $q_{e,calc}$, B) k_2 y C) $h_{0,2}$.

Respecto a $q_{e,calc}$, se detecta una tendencia similar para los 4 carbones activados, observándose el siguiente patrón: $25^{\circ}C > 40^{\circ}C > o \approx 10^{\circ}C$. Para k_2 , exceptuando el adsorbente CA-PalCan-650, se produce un aumento de esta constante al elevar la temperatura desde 10 hasta $25^{\circ}C$, en especial para el carbón comercial, y permanece prácticamente constante al pasar a $40^{\circ}C$. En cuanto a $h_{0,2}$ experimenta un incremento

notable al pasar de 10 a 25 °C y desciende ligeramente al pasar a 40 °C para 3 de los 4 adsorbentes. Por consiguiente, de las 3 temperaturas evaluadas, 25 °C resulta la más favorable, pues permite obtener mayores valores de $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$, y valores de k_2 coincidentes con los conseguidos a 40 °C. Este aspecto es muy positivo pues permite trabajar prácticamente a temperatura ambiente, sin necesidad de refrigerar o calentar el efluente, lo que supondría mayores costes y una instalación más compleja desde el punto de vista industrial.

Al revisar la literatura a fin de comparar los resultados obtenidos con los informados por otros investigadores para la adsorción de pesticidas sobre carbones activados, se ha comprobado que existen pocas publicaciones en las que se analice el efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos. La mayoría de los autores estudia el efecto de esta variable únicamente en los parámetros de equilibrio, mediante las isothermas de adsorción. Al Bahri *et al.* [110] y Aksu y Kabasakal [199] sí han abordado el estudio de su influencia en la cinética de adsorción.

Al Bahri *et al.* [110] estudiaron el efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos del modelo PSO para la adsorción de diurón sobre un carbón activado sintetizado a partir de semillas de uva mediante impregnación con H_3PO_4 . Observaron que en el intervalo de temperatura adoptado, 15 – 45 °C, $q_{e,calc}$ aumentaba al pasar de 15 a 25 °C y permanecía prácticamente constante de 25 °C en adelante, k_2 no se modificaba significativamente de 15 a 25 °C pero aumentaba notablemente al elevar la temperatura por encima de 25 °C y $h_{0,2}$ crecía linealmente al incrementar la temperatura.

Aksu y Kabasakal [199] investigaron la influencia de esta variable en los mismos parámetros para la eliminación de ácido 2,4-diclorofenoxiacético sobre un carbón comercial. En el rango térmico empleado, 25 – 45 °C, para las 4 concentraciones de pesticida que utilizaron, 100,

200, 400 y 600 mg·L⁻¹, detectaron que al incrementar la temperatura $q_{e,calc}$ aumentaba suavemente, k_2 permanecía casi invariable y $h_{0,2}$ ascendía linealmente.

Se debe matizar que los trabajos de Al Bahri *et al.* [110] y Aksu y Kabasakal [199] no incluyen, de manera explícita, los valores de $h_{0,2}$, por lo que han sido calculados mediante la *ecuación 2.20* a partir de los datos de $q_{e,calc}$ y k_2 facilitados en ambas publicaciones.

Los aspectos comunes de los resultados obtenidos con los reportados por estos investigadores son: el aumento de $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$ al pasar de bajas temperaturas, 10 – 15 °C, a 25 °C [110], y la estabilidad de k_2 al elevar la temperatura desde 25 °C hasta mayores temperaturas, 40 – 45 °C [199].

El aumento de $q_{e,calc}$, k_2 y $h_{0,2}$ al pasar de 10 a 25 °C podría atribuirse al descenso de la viscosidad del medio y al incremento de la energía cinética de las moléculas de IMZ [111], fenómenos que favorecerían la difusión molecular, beneficiando la adsorción. Al elevar la temperatura de 25 a 40 °C también debería disminuir la viscosidad de la fase fluida y aumentar la energía cinética molecular, sin embargo, otros fenómenos parecen enmascarar estos procesos, provocando el descenso de $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$. Este comportamiento podría guardar relación con un posible aumento de la solubilidad del fungicida en la fase acuosa propiciado por este salto térmico [200], lo que provocaría que la molécula de IMZ mostrase mayor predilección por permanecer en el fluido y menor apetencia por unirse a las partículas de carbón activado. Se ha intentado localizar en la bibliografía datos de viscosidad y solubilidad de IMZ en agua a diferentes temperaturas con el objetivo de corroborar las ideas anteriores; lamentablemente, no se ha logrado tal información.

Al comparar los parámetros cinéticos y los t_e para los 4 adsorbentes se observan, en rasgos generales y para las 3 temperaturas, las mismas tendencias para $q_{e,calc}$, k_2 , $h_{0,2}$ y t_e que las

descritas previamente para la modificación de la concentración inicial de IMZ y del pH inicial. La única diferencia a resaltar es que, para este conjunto de ensayos, los valores de k_2 para CA-PalCan-450 y CA-PalCan-550 son iguales o muy próximos entre sí. Para cada adsorbente, no se registran modificaciones sustanciales en los t_e al elevar la temperatura, al igual que sucedía al aumentar la concentración de fungicida y el pH, aunque sí es cierto que para CA-PalCan-450 y Darco® KB-G (Norit) los t_e a 10 °C son ligeramente mayores que para el resto de las temperaturas. Los valores de t_e guardan correspondencia con los indicados en las secciones previas.

Por otra parte, el estudio de la influencia de la temperatura en los parámetros cinéticos permite estimar la energía de activación, como se ha podido observar en diversos trabajos [201, 202, 203, 204] para diferentes sistemas de adsorción en fase líquida. En el ámbito de la adsorción, la energía de activación, E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), se define como la energía que debe superar el adsorbato para interactuar o reaccionar con los grupos funcionales de la superficie del adsorbente; en otras palabras: es la energía mínima requerida para que una interacción específica adsorbato-adsorbente tenga lugar [203]. De acuerdo con Theivarasu y Chandra [203], esta energía puede determinarse a través de los valores de la constante cinética a diferentes temperaturas mediante la relación de Arrhenius que se muestra a continuación:

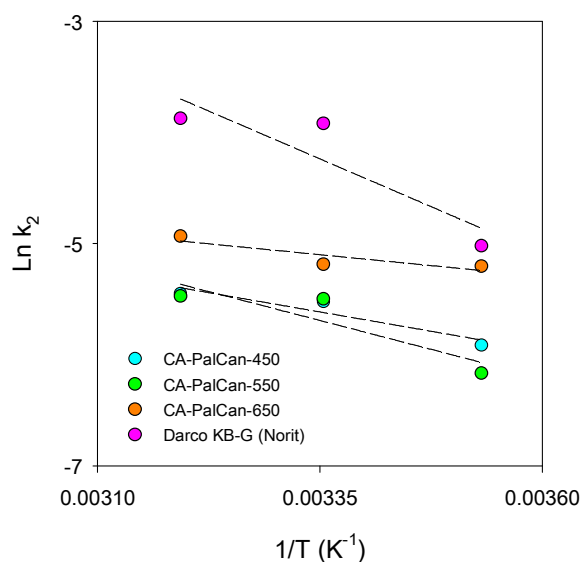
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Ec. 2.37}$$

La forma linealizada de esta expresión es la siguiente:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Ec. 2.38}$$

Donde k es la constante cinética, A (mismas unidades que k) es el factor de frecuencia, y R y T mantienen los significados ya comentados. Tomando k como k_2 debido a la mejor correlación matemática obtenida con el modelo PSO, la representación de $\ln k_2$ frente a $1/T$

y el posterior ajuste lineal permite determinar el valor de A_r , a partir de la ordenada en el origen, y el de E_a , a partir de la pendiente. El *gráfico 2.23* muestra esta representación con los ajustes lineales correspondientes para los carbones activados. Los parámetros derivados se recopilan en la *tabla 2.18*.



Gráf. 2. 23- Representación de Arrhenius para la serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Tabla 2. 18- Parámetros derivados de la representación de Arrhenius para la serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Carbón activado	A_r ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)	R^2
CA-PalCan-450	0.38	11.56	0.883
CA-PalCan-550	3.57	17.28	0.800
CA-PalCan-650	0.08	6.52	0.776
Darco® KB-G (Norit)	1472.77	28.62	0.803

Los reducidos valores de R^2 obtenidos requieren interpretar con cautela los parámetros derivados. Similares R^2 han sido obtenidos en otros trabajos [202, 205] al aplicar la ecuación linealizada de Arrhenius a un número de parejas ($\ln k_2$, $1/T$) igual o próximo al utilizado en este capítulo.

Relegando del análisis a CA-PalCan-650 por exhibir un comportamiento dispar al mostrado por el resto de carbones para k_2 en función de T (ver *gráfico 2.22B*) y por presentar un R^2 inferior en la representación de Arrhenius, de la tabla anterior se desprenden las siguientes observaciones:

1) En primer lugar, Ar y E_a crecen en el siguiente orden:

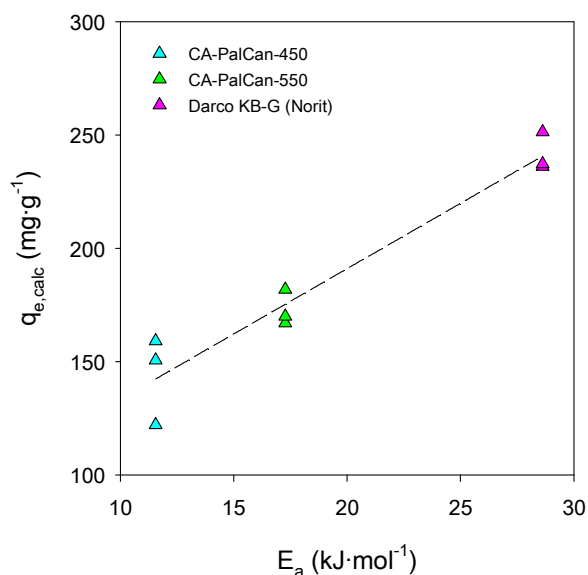
CA-PalCan-450 < CA-PalCan-550 < Darco® KB-G (Norit).

2) Y, en segundo lugar, los valores de E_a se encuentran entre 5 y 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, lo que indicaría la fisisorción de las moléculas de IMZ sobre los carbones evaluados [203].

Respecto al punto 1, si se tiene en cuenta que Ar representa el número de colisiones o el número de centros activos en la superficie del sólido [206], la tendencia observada para este factor parece lógica y concuerda con el comportamiento observado para $q_{e,\text{calc}}$. En este sentido, aquellos adsorbentes con mayor número de colisiones o mayor número de centros de adsorción presentan mayor capacidad de eliminación de IMZ. En cuanto a E_a , se observa que los carbones con mayores capacidades de eliminación de este fungicida presentan superiores valores para esta energía. El *gráfico 2.24* refleja la relación lineal positiva detectada entre $q_{e,\text{calc}}$ y E_a (R^2 0.935).

En relación con el punto 2, si se consideran conjuntamente los valores obtenidos de E_a (que reflejan fisisorción) con la mejor correlación matemática del modelo PSO (que apunta a la quimisorción como posible RLS), se deduce que es probable la coexistencia de ambos mecanismos en la retención de IMZ por parte de los adsorbentes evaluados. En ese caso, la primera capa de moléculas de fungicida se uniría a la superficie de los carbones mediante quimisorción, mientras que las capas sucesivas se fijarían a la monocapa inicial mediante fisisorción. Esta misma circunstancia, mejor ajuste matemático con el modelo cinético PSO

junto a E_a en el rango entre 5 y 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ha sido observada en numerosas publicaciones [201, 203, 207, 208] para sistemas de adsorción en fase líquida de distinta naturaleza.



Gráf. 2. 24- Relación entre $q_{e,calc}$ y E_a para la serie CA-PalCan-X (excepto CA-PalCan-650) y Darco® KB-G (Norit).

2.4.3.2 Espontaneidad

Desde el punto de vista termodinámico, resulta fundamental determinar si el proceso de adsorción objeto de estudio es o no espontáneo. La variación de la energía libre de Gibbs estándar, ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), constituye un indicador de la espontaneidad, de manera que un proceso se considera espontáneo cuando $\Delta G^\circ < 0$ [111]. De acuerdo con Moussavi *et al.* [111], la espontaneidad puede determinarse mediante la siguiente relación termodinámica:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d \tag{Ec. 2.39}$$

Donde R y T mantienen las definiciones y unidades especificadas en la sección anterior, y K_d ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) es el coeficiente de distribución que viene dado por la siguiente ecuación [111]:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

Ec. 2.40

Donde q_e y C_e conservan las definiciones y unidades detalladas en la sección 2.3.3.2 *Extracción de las isotermas de adsorción*.

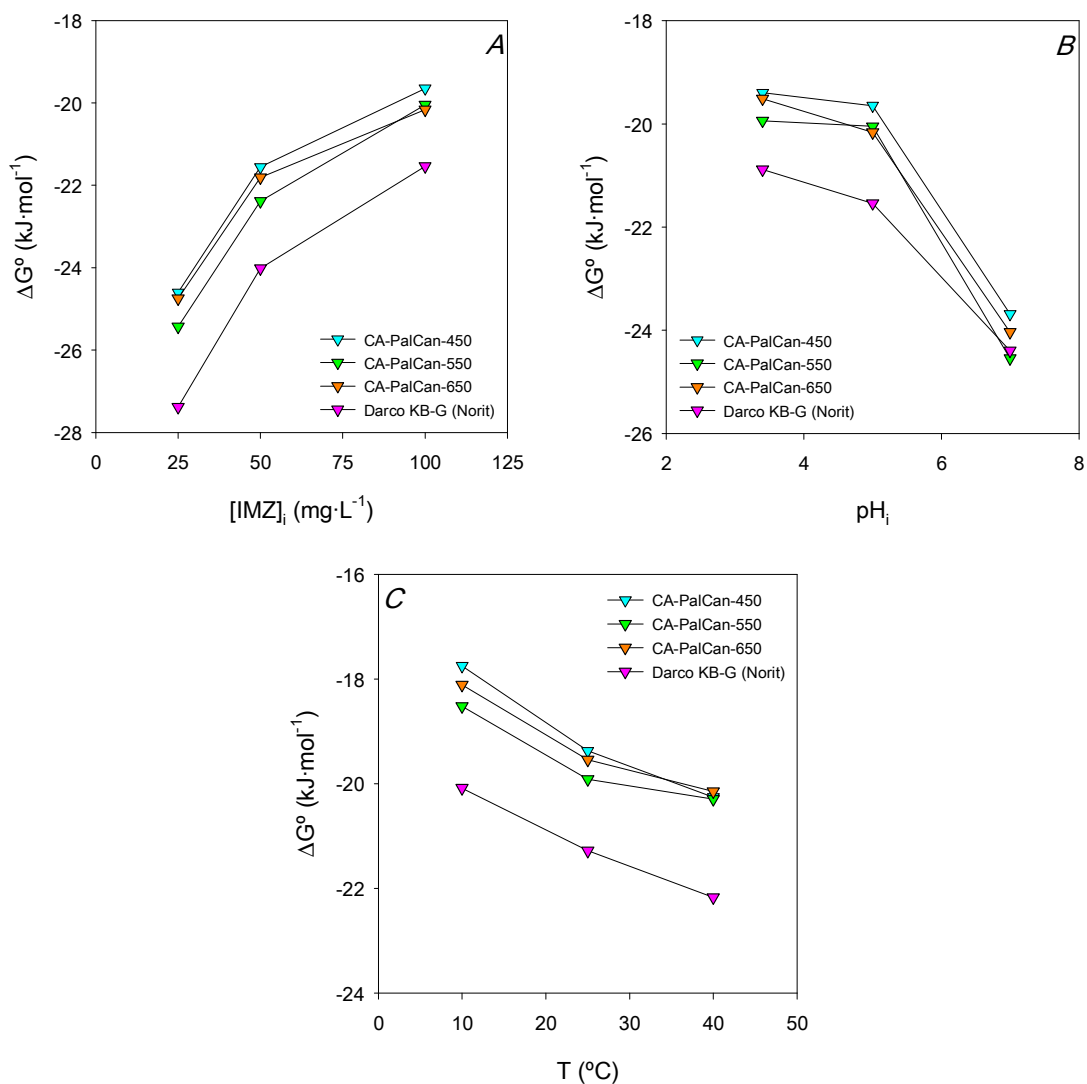
Los valores de K_d para los ensayos cinéticos realizados bajo diferentes condiciones de concentración inicial de IMZ, pH inicial y temperatura se han calculado tomando los valores experimentales de q_e y C_e correspondientes a $t = 180$ min. La *tabla 2.19* recoge los valores de K_d y ΔG° obtenidos, mientras que el *gráfico 2.25* refleja el efecto de las 3 variables modificadas en ΔG° .

Como se observa en la *tabla 2.19*, ΔG° resulta negativo en todos los casos, lo que indica que la adsorción de IMZ en los carbones evaluados constituye un proceso espontáneo bajo las diferentes combinaciones adoptadas de concentración inicial de fungicida, pH inicial y temperatura. Sus valores oscilan entre -27.4 y -17.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, próximos al rango indicado por Ren *et al.* [209] para la fisorción: entre -20 y 0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por tanto, los valores de ΔG° mantienen coherencia con los obtenidos para E_a (ver sección 2.4.3.1.3 *Efecto de la temperatura*).

Por otra parte, como se extrae del *gráfico 2.25*, la retención de IMZ sobre estos adsorbentes es más espontánea conforme menor es la concentración inicial de este fungicida y mayores son el pH inicial y la temperatura. Tendencias similares respecto a la concentración inicial de adsorbato [210], el pH inicial [211] y la temperatura [111] han sido informadas en varias publicaciones para diversos sistemas de adsorción en fase líquida.

Tabla 2. 19- Valores de K_d y ΔG° para la serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Carbón activado	[IMZ] _i (mg·L ⁻¹)					
	25		50		100	
	K_d (mL·g ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	K_d (mL·g ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	K_d (mL·g ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)
CA-PalCan-450	20442.5	-24.6	5985.1	-21.6	2770.3	-19.6
CA-PalCan-550	28570.9	-25.4	8358.2	-22.4	3254.9	-20.0
CA-PalCan-650	21699.4	-24.8	6632.2	-21.8	3412.4	-20.2
Darco® KB-G (Norit)	62705.9	-27.4	16156.5	-24.0	5940.6	-21.5
Carbón activado	pH _i					
	3.4		5		7	
	K_d (mL·g ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	K_d (mL·g ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	K_d (mL·g ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)
CA-PalCan-450	2502.8	-19.4	2770.3	-19.6	14110.1	-23.7
CA-PalCan-550	3113.2	-19.9	3254.9	-20.0	19969.9	-24.5
CA-PalCan-650	2619.4	-19.5	3412.4	-20.2	16256.5	-24.0
Darco® KB-G (Norit)	4563.9	-20.9	5940.6	-21.5	18816.8	-24.4
Carbón activado	T (°C)					
	10		25		40	
	K_d (mL·g ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	K_d (mL·g ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	K_d (mL·g ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)
CA-PalCan-450	1883.7	-17.8	2478.8	-19.4	2393.3	-20.3
CA-PalCan-550	2609.8	-18.5	3080.9	-19.9	2426.5	-20.3
CA-PalCan-650	2193.9	-18.1	2654.9	-19.5	2296.7	-20.1
Darco® KB-G (Norit)	5072.3	-20.1	5350.0	-21.3	4988.5	-22.2



Gráf. 2. 25- Efecto de las variables modificadas en ΔG° : A) concentración inicial de IMZ, B) pH inicial y C) temperatura.

Del gráfico anterior también se extrae que, por lo general, ΔG° sigue la siguiente tendencia: Darco® KB-G (Norit) < CA-PalCan-550 < CA-PalCan-650 < CA-PalCan-450, por lo que la eliminación del pesticida es un proceso más espontáneo cuando se utiliza el carbón comercial y el adsorbente sintetizado a 550 °C. Asimismo, cabe destacar las siguientes particularidades detectadas en unas condiciones determinadas:

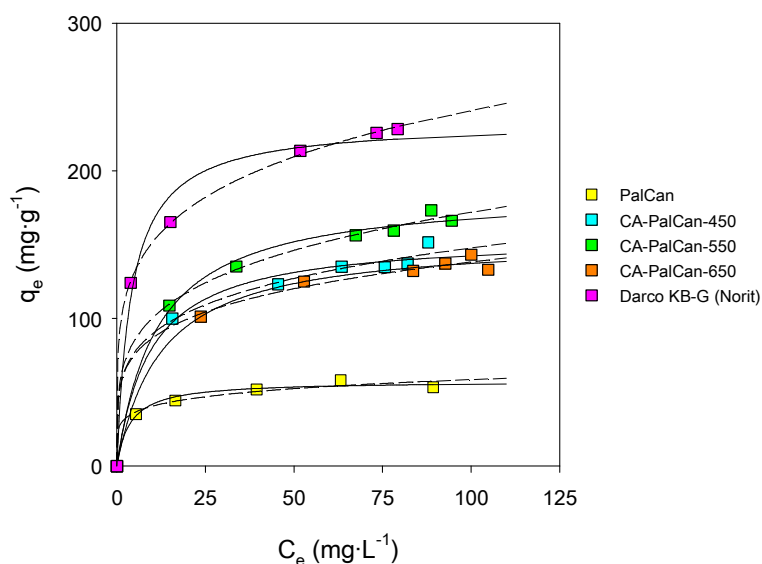
- 1) En primer lugar, a pH inicial 7, ΔG° para el carbón comercial y CA-PalCan-550 son prácticamente coincidentes.

2) Y, en segundo lugar, a 40 °C, ΔG° para la serie CA-PalCan-X adopta prácticamente el mismo valor para los 3 adsorbentes.

Respecto a la adsorción de IMZ en el biosorbente PalCan, los valores de ΔG° a los valores de pH inicial 3.4, 5 y 7 son: -15.7, -18.1 y -18.4 ± 0.7 kJ·mol⁻¹, respectivamente. En consecuencia, la eliminación de este pesticida con este material también constituye un proceso espontáneo desde un punto de vista termodinámico, con contribución de fisorción de acuerdo con los valores obtenidos entre -20 y 0 kJ·mol⁻¹.

2.4.3.3 Isotermas de adsorción

En este apartado, se analizan las isotermas de adsorción de IMZ a 25 °C para los materiales evaluados en esta primera parte del capítulo. El *gráfico 2.26* muestra las curvas q_e vs. C_e con los ajustes de los datos experimentales a los modelos de Langmuir y Freundlich. Los parámetros de equilibrio y estadísticos correspondientes se reúnen en la *tabla 2.20*.



Gráf. 2. 26- Isotermas de adsorción de IMZ a 25 °C para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit) (ajustes al modelo de Langmuir: trazo continuo y ajustes al modelo de Freundlich: trazo discontinuo).

Tabla 2. 20- Parámetros de equilibrio y estadísticos de las isotermas de adsorción de IMZ a 25 °C para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Material	Modelo de Langmuir						
	q_{mon} ($mg \cdot g^{-1}$)	K_L ($L \cdot mg^{-1}$)	AR ($L \cdot g^{-1}$)	R_L	R^2	RMSE	E (%)
PalCan	57.46	0.27	15.35	0.04 – 0.23*	0.988	2.31	4.14
CA-PalCan-450	155.81	0.11	16.48	0.09	0.989	5.48	3.31
CA-PalCan-550	186.15	0.09	16.44	0.10	0.995	4.38	2.50
CA-PalCan-650	154.29	0.08	12.37	0.10	0.996	3.30	1.75
Darco® KB-G (Norit)	232.98	0.24	56.54	0.04	0.987	10.09	5.12

Material	Modelo de Freundlich					
	K_F [($mg \cdot g^{-1}$) · ($L \cdot mg^{-1}$) ^{1/n}]	n	1/n	R^2	RMSE	E (%)
PalCan	28.02	6.25	0.16	0.985	2.63	4.36
CA-PalCan-450	54.16	4.59	0.22	0.994	4.15	2.46
CA-PalCan-550	58.18	4.25	0.24	0.997	3.23	1.68
CA-PalCan-650	54.29	4.93	0.20	0.994	3.79	2.49
Darco® KB-G (Norit)	94.88	4.94	0.20	0.999	1.51	0.71

* Isoterma de adsorción obtenida por el método de modificación de la concentración inicial de IMZ.

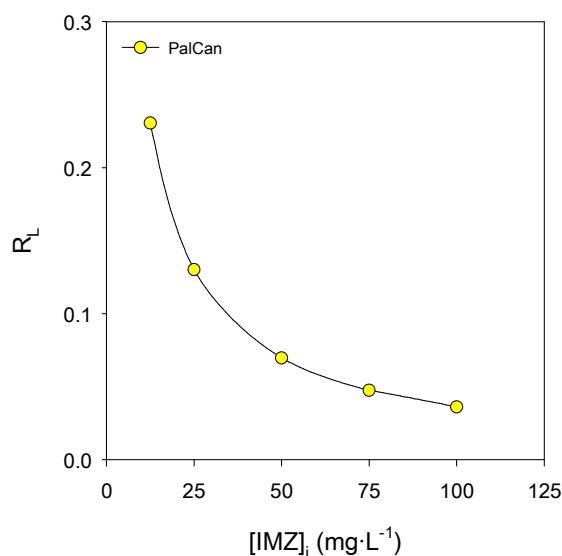
Comenzando por el análisis estadístico, ambos modelos parecen ajustar adecuadamente los datos experimentales para todos los adsorbentes, como se deduce de los reducidos valores de E, inferiores al 10 %.

El modelo de Freundlich correlaciona mejor los datos de CA-PalCan-450, CA-PalCan-550 y Darco® KB-G (Norit), proporcionando R^2 superiores e inferiores RMSE y E, en especial para el carbón comercial. Por tanto, para este grupo de materiales, la adsorción de IMZ podría ocurrir mediante la formación de multicapas, por fisorción, sobre sus superficies energéticamente heterogéneas [121].

Respecto a PalCan y CA-PalCan-650, ambos modelos generan RMSE y E muy cercanos entre sí, por lo que decantarse con garantías por la adsorción monocapa (modelo de Langmuir) o multicapa (modelo de Freundlich) resulta una tarea comprometida, si bien es cierto que el modelo de Langmuir genera R^2 levemente superiores y RMSE y E ligeramente inferiores a los obtenidos con el modelo de Freundlich.

En lo referente a los parámetros de Langmuir, R_L oscila entre 0 y 1, por lo que la eliminación de IMZ con estos sólidos, bajo las condiciones de operación aplicadas, constituye un proceso favorable [121], información que también puede extraerse de la geometría de las curvas q_e vs. C_e (ver *gráfico 2.26*). Esto implica que se logran elevadas cargas de IMZ en estos materiales incluso a bajas concentraciones de fungicida en la fase fluida [212]. Para los carbones activados, se observa la siguiente tendencia para este factor: Darco® KB-G (Norit) < CA-PalCan-X, por lo que la adsorción de IMZ resulta más favorable con el carbón comercial [213], si bien es cierto que los valores presentan similar orden de magnitud. En el caso particular de PalCan, al haber extraído la isoterma mediante variación de la concentración inicial de adsorbato, se dispone de un valor de R_L para cada concentración. El *gráfico 2.27* muestra la relación de este parámetro con la concentración inicial de pesticida. Se observa que el aumento de esta concentración provoca un descenso de R_L , lo que significa que la adsorción es más favorable conforme mayor es la concentración de IMZ, comportamiento que ha sido visualizado previamente por otros autores [214, 215] para diversos sistemas de adsorción en fase líquida.

En cuanto a q_{mon} , se detecta la siguiente tendencia: PalCan < CA-PalCan-450 \approx CA-PalCan-650 < CA-PalCan-550 < Darco® KB-G (Norit), por lo que el carbón comercial se posiciona como el más eficaz en la eliminación de este pesticida, seguido por el carbón activado sintetizado a 550 °C, como también se observó durante el estudio de las cinéticas.



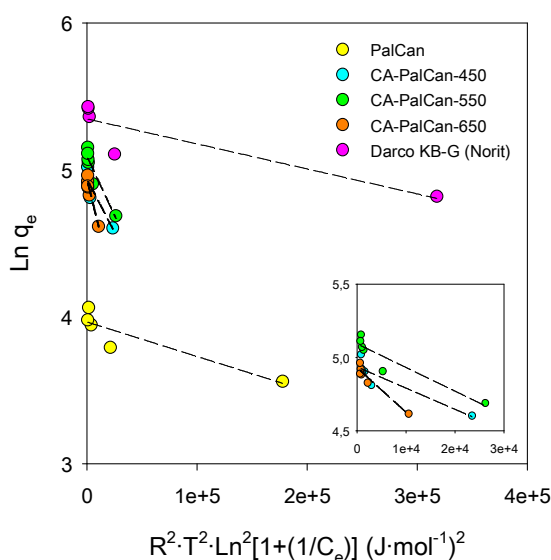
Gráf. 2. 27- Variación del factor de separación de Langmuir con la concentración inicial de IMZ para PalCan.

Continuando con los parámetros de Langmuir, Pastrana-Martínez [103] indica en su Tesis que el producto de la capacidad monocapa por la constante de Langmuir constituye la afinidad relativa del adsorbato por el adsorbente que, en la presente Tesis, se ha denotado como AR ($L \cdot g^{-1}$). Sus valores se presentan en la *tabla 2.20* y se observa que las afinidades de PalCan y CA-PalCan-X adoptan valores similares e inferiores al correspondiente al carbón comercial, por lo que las interacciones con las moléculas de IMZ son más intensas en el caso de Darco® KB-G (Norit). Este patrón podría estar relacionado con la mayor hidrofobicidad del carbón comercial frente a la naturaleza más hidrófila de la serie CA-PalCan-X y PalCan (ver sección 2.4.2.6 *Hidrofobicidad*).

En lo que concierne al modelo de Freundlich, su exponente n oscila entre 1 y 10, lo que corrobora que la adsorción de IMZ sobre estos adsorbentes es un proceso favorable [121]. Los valores de su recíproco, $1/n$, son reducidos, entre 0.16 y 0.24, característicos de fuertes interacciones entre adsorbato y adsorbente de acuerdo con Prados-Joya [216]. Según Khan *et al.* [121], valores de $1/n$ inferiores a la unidad son propios de adsorción química.

Asimismo, para la constante K_F , de la *ecuación 2.26* se deduce que es igual a la capacidad de adsorción del adsorbente cuando la concentración de adsorbato en el equilibrio es unitaria. Para esta constante, se registra la misma tendencia que la comentada para q_{mon} , lo que ratifica el mejor funcionamiento de Darco® KB-G (Norit) y CA-PalCan-550 frente al resto de adsorbentes para esta aplicación específica.

Por otra parte, respecto al modelo de Dubinin-Radushkevich para fase líquida, el *gráfico 2.28* muestra la representación linealizada para los diferentes materiales. Los parámetros pertinentes se reúnen en la *tabla 2.21*. De forma análoga a otros autores [217, 218], para cada adsorbente, el ajuste lineal se aplicó al conjunto total de datos experimentales y no exclusivamente a los dispuestos en la región lineal.



Gráf. 2. 28- Representación del modelo de Dubinin-Radushkevich para fase líquida linealizado para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Estadísticamente, a pesar de obtener R^2 no demasiado elevados, entre 0.812 y 0.932, los valores de RMSE y E son adecuados, siendo estos últimos inferiores al 10 %, reflejo de las correlaciones lineales satisfactorias de los datos experimentales.

Tabla 2. 21- Parámetros derivados del modelo de Dubinin-Radushkevich para fase líquida linealizado para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G (Norit).

Material	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	β ($\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) ²	E_{ads} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2	RMSE	E (%)
PalCan	52.67	$2.35\cdot 10^{-6}$	0.46	0.833	3.66	5.35
CA-PalCan-450	138.99	$1.44\cdot 10^{-5}$	0.19	0.839	7.18	3.48
CA-PalCan-550	162.67	$1.61\cdot 10^{-5}$	0.18	0.882	8.24	4.20
CA-PalCan-650	138.08	$3.02\cdot 10^{-5}$	0.13	0.932	3.97	2.47
Darco® KB-G (Norit)	209.81	$1.70\cdot 10^{-6}$	0.54	0.812	19.61	8.13

En cuanto a E_{ads} , los valores obtenidos son reducidos, menores que la unidad, entre 0.13 y 0.54 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Valores similares han sido reportados por varios investigadores para diversos sistemas de adsorción. Por ejemplo, Dada *et al.* [217] reportan una energía de 0.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la eliminación de Zn^{2+} mediante adsorción con cáscara de arroz modificada con H_3PO_4 , e Ibrahim y Sani [219] informan energías de 0.2887 y 0.3162 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la eliminación del colorante Rojo Congo mediante adsorción con cáscara de sandía y hojas del árbol neem, respectivamente. Estos valores de E_{ads} indican que la fisisorción parece jugar un papel dominante en la eliminación de IMZ con los adsorbentes evaluados [219], y son consistentes con los resultados de E_a (ver sección 2.4.3.1.3 *Efecto de la temperatura*) y de ΔG° (consultar apartado 2.4.3.2 *Espontaneidad*).

Respecto a q_m , se observa la misma tendencia que la descrita anteriormente para q_{mon} y K_F . Los valores de q_m son congruentes con los obtenidos para q_{mon} (ver *tabla 2.20*), si bien es cierto que resultan ligeramente inferiores.

2.4.3.3.1 Consumo de agua en el lavado de los carbonizados

Como se ha comentado con anterioridad, el lavado de los carbonizados es una de las etapas

fundamentales en la producción de carbones activados mediante activación química. Cuando se utiliza H_3PO_4 como activante, lo habitual es utilizar únicamente agua de cierta pureza como líquido de enjuague [61, 110, 120, 138]. En función de cómo se realice el proceso de lavado, se puede consumir un volumen de agua considerable. En cualquier caso, el volumen de agua consumido durante esta fase no debe exceder el volumen de agua contaminada que puede ser tratado con la cantidad de adsorbente generada ya que, en caso contrario, la síntesis de este material no resultaría sostenible.

Con el objetivo de abordar esta cuestión, en esta Tesis, se ha propuesto un parámetro adimensional que se ha denominado ratio de agua, R_a , y que viene dado por la siguiente expresión:

$$R_a = \frac{V_t}{V_c} \quad \text{Ec. 2.41}$$

Donde V_t (L) y V_c (L) corresponden con el volumen de agua contaminada que puede ser tratado con la cantidad de carbón activado obtenida y con el volumen de agua consumido en esta fase para producir dicha cantidad de adsorbente, respectivamente. De esta manera, un valor de R_a superior a la unidad indicaría un balance de agua positivo ($V_t > V_c$), mientras que inferior a 1 revelaría un balance de agua ineficiente o insostenible ($V_t < V_c$).

Para calcular los valores de R_a para la serie CA-PalCan-X, se han tenido en cuenta los siguientes aspectos:

- 1) No se han incorporado los volúmenes de agua utilizados en el lavado de la materia puesto que esta fase constituye un paso opcional en el proceso de acondicionamiento del precursor.

- 2) La refrigeración de los sistemas de extracción Soxhlet se llevó a cabo con agua de la red de abastecimiento, en serie y en circuito cerrado. Puesto que el agua utilizada para refrigerar no experimenta alteración físico-química alguna, tras su atemperación, puede aprovecharse, por ejemplo, en las tareas de limpieza de material de laboratorio. Por tanto, no supone un consumo de agua real atribuible a la fase de lavado de los carbonizados.

- 3) En la sección *2.4.1 Evolución del proceso de lavado de los carbonizados y rendimientos de producción*, se concluyó que al menos 4 etapas de extracción Soxhlet con agua MilliQ® eran necesarias para prácticamente estabilizar el pH, la conductividad iónica específica y la concentración de fosfatos en los líquidos de lavado. En el cálculo de R_a , se asumirán 5 etapas de extracción, que supone una situación más desfavorable y, por tanto, más conservadora.

- 4) Asimismo, se supondrá que el agua contaminada a tratar presenta la mayor concentración inicial de fungicida evaluada ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), el pH natural propio de esta concentración (3.4) y que su temperatura es $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 5) Para el cálculo de V_t , se hará uso de los valores de q_{mon} de cada adsorbente (ver *tabla 2.20*), lo que justifica la ubicación de esta sección tras el epígrafe dedicado al análisis de las isothermas de adsorción de IMZ. El cómputo de este volumen se ha realizado mediante la siguiente expresión:

$$V_t = \frac{q_{\text{mon}} \cdot m_{\text{CA}}}{[\text{IMZ}]_i} \quad \text{Ec. 2.42}$$

Donde m_{CA} mantiene el significado y las unidades detallados para la *ecuación 2.1*.

Teniendo en cuenta las puntualizaciones previas, los valores de R_a para CA-PalCan-450, CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650 son 1.3, 1.8 y 1.3, respectivamente. En consecuencia, los balances de agua resultan positivos ($R_a > 1$), en especial para el carbón activado sintetizado a 550 °C.

2.4.3.4 Comparativa de biosorbentes

De acuerdo con Rosales *et al.* [220], en los últimos años, la utilización de desechos derivados de la agricultura y la silvicultura como materiales adsorbentes en el tratamiento de efluentes contaminados ha logrado captar una mayor atención en los investigadores debido, principalmente, a la elevada disponibilidad de estos residuos, a su biodegradabilidad y a su bajo coste. Según Chaukura *et al.* [221], estas características, junto a la baja necesidad de pre-procesamiento, hacen de estos materiales una alternativa interesante, especialmente en regiones en vías de desarrollo, donde no cuentan con sistemas avanzados para el tratamiento de las aguas contaminadas.

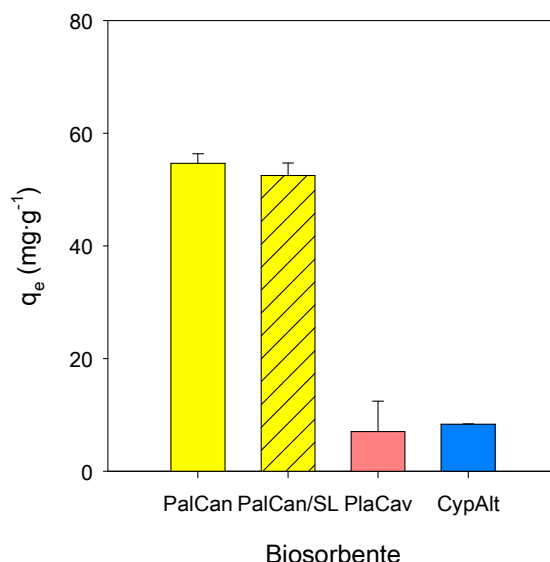
Tran y colaboradores afirman en su *review* [222] que la aplicación de biosorbentes en la captación de metales pesados ha sido ampliamente estudiada, mientras que su uso en la eliminación de contaminantes orgánicos específicos tales como compuestos fenólicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos y pesticidas ha comenzado a despertar interés hace solo escasos años.

En el caso particular de los pesticidas, algunos trabajos de biosorción que se han divulgado recientemente son los publicados por Islam *et al.* [223], relacionado con la eliminación de quinalfós (acaricida-insecticida organofosforado) con hojas de té, y por Al-Zaben y Mekhamer [224], centrado en la eliminación de ácido 4-cloro-2-metilfenoxi acético (herbicida organoclorado) con residuos de café.

En este capítulo, ya se ha evaluado el potencial biosorbente de los restos de poda de *Phoenix canariensis* en la eliminación de IMZ desde fase acuosa. Así, se ha estudiado su cinética de adsorción a diferentes valores de pH inicial en la región ácida-neutra y se ha obtenido su isoterma de adsorción a 25 °C a pH ácido. Se ha podido concluir que constituye un biosorbente adecuado para esta aplicación específica, siempre y cuando se opere en condiciones ácidas, a fin de minimizar la lixiviación de lignina, proceso adyacente que afecta negativamente a la biosorción de este fungicida.

Con la finalidad de tantear otras posibilidades para estudios futuros, se ha decidido evaluar la capacidad de biosorción de IMZ de otros residuos vegetales, en concreto: la hoja de platanera subgrupo *cavendish* y el tallo de *Cyperus alternifolius*. La hoja de platanera se genera en grandes cantidades en nuestra comunidad autónoma debido a que el plátano es uno de los cultivos pioneros en las Islas Canarias y a que, una vez que se realiza la recolección de los frutos, se procede al corte de la planta madre de la cual ha brotado el racimo de plátanos, quedando disponible una ingente cantidad de restos vegetales. Por su parte, como ya se anticipó, *Cyperus alternifolius* es considerada una planta invasiva, que se encuentra naturalizada en ciertos parajes húmedos de nuestro archipiélago, en las islas de La Gomera, Tenerife y Gran Canaria [225]. Esta macrófita de rápido crecimiento es frecuentemente utilizada en humedales artificiales para el tratamiento de aguas contaminadas [226, 227].

El *gráfico 2.29* muestra la capacidad de adsorción de IMZ para estos residuos vegetales. Para los restos de poda de palmera canaria, se incluyen las capacidades correspondientes al desecho lavado y sin lavar.



Gráf. 2. 29- Capacidad de adsorción de IMZ de los biosorbentes PalCan, PalCan/SL, PlaCav y CypAlt.

Del gráfico anterior se desprende que, de los diferentes residuos vegetales evaluados, los restos de poda de palmera canaria se sitúan como la opción más efectiva, mientras que el tallo de *Cyperus alternifolius* y la hoja de platanera, subgrupo *cavendish*, exhiben capacidades de adsorción menores y próximas entre sí. Las capacidades de adsorción de PalCan y PalCan/SL son de 6 a 8 veces superiores a las registradas para CypAlt y PlaCav.

Asimismo, los valores de q_e obtenidos para PalCan y PalCan/SL son prácticamente coincidentes: 54.65 ± 1.72 y 52.49 ± 2.26 mg·g⁻¹, respectivamente. En consecuencia, la fase del lavado del precursor puede suprimirse, al menos en cuanto al uso de este desecho vegetal como biosorbente, lo que reduciría el consumo de agua y acortaría la duración del acondicionamiento, aspectos positivos para su posible aplicación a mayor escala.

Tanto PalCan, PalCan/SL como CypAlt exhiben comportamientos reproducibles en la eliminación de este pesticida, como se deduce de las reducidas desviaciones estándar obtenidas (8.36 ± 0.03 mg·g⁻¹ para CypAlt) mientras que, por el contrario, PlaCav muestra una reproducibilidad cuestionable (7.03 ± 5.39 mg·g⁻¹). Para CypAlt y PlaCav, tampoco se observó una coloración apreciable en la fase líquida tras el período de adsorción, lo que

indica que la lixiviación de sustancias tales como lignina y taninos no ha de producirse de manera significativa bajo las condiciones del ensayo.

Como se indicó en la sección *2.4.2.1 Parámetros texturales*, PalCan es un material con una porosidad limitada en la región micro-mesoporosa ($S_{\text{BET}} = 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $W_0 + V_{\text{mes}} = 0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Puesto que se trata de una característica común en este tipo de materiales vegetales, no resulta descabellado asumir que PlaCav y CypAlt presentan un entramado poroso equivalente y que, por tanto, la notable diferencia de capacidad de adsorción de IMZ entre PalCan y los otros biosorbentes tenga origen en sus respectivas características químicas, por ejemplo, en sus valores de pH_{ZPC} .

En este sentido, el pH inicial del medio es 3.4. Puesto que este pH resulta inferior a los pH_{ZPC} de estos materiales (ver *tabla 2.10*), sus superficies deben presentar carga eléctrica neta superficial positiva. Además, a este pH, predomina la forma protonada del IMZ (ver *tabla 2.15*). Se trata de un escenario hostil para la eliminación del fungicida debido a la repulsión electrostática que se produce entre las moléculas de IMZ y las partículas de los biosorbentes, lo que justificaría, en cierta parte, las reducidas capacidades de adsorción registradas. Al relacionar los valores de q_e con los pH_{ZPC} se observa que PlaCav y CypAlt con pH_{ZPC} idénticos (6.4 y 6.5) presentan q_e de similar orden de magnitud, e inferiores a la correspondiente a PalCan con un pH_{ZPC} menor (5.6). Esto se debe a que la superficie de PalCan presenta una carga eléctrica positiva menos intensa debido a la mayor proximidad de su pH_{ZPC} con el pH del medio, lo que podría suavizar los fenómenos repulsivos y favorecer la adsorción.

2.4.4 Correlación de los parámetros de adsorción con las características texturales y químicas de los carbones activados

Tras caracterizar los carbones activados y estudiar su comportamiento en la eliminación de IMZ en matriz de agua ultrapura, en esta sección, se analizan las relaciones que pueden existir entre los parámetros de adsorción y las principales características texturales y químicas de estos materiales. En concreto, se han estudiado las relaciones entre los parámetros de adsorción y las características que se desglosan a continuación:

1) Parámetros de adsorción:

Relacionados con la capacidad: $q_{e,calc}$.

Relacionados con la velocidad: k_2 , $h_{0,2}$ y t_e .

2) Características de los carbones activados:

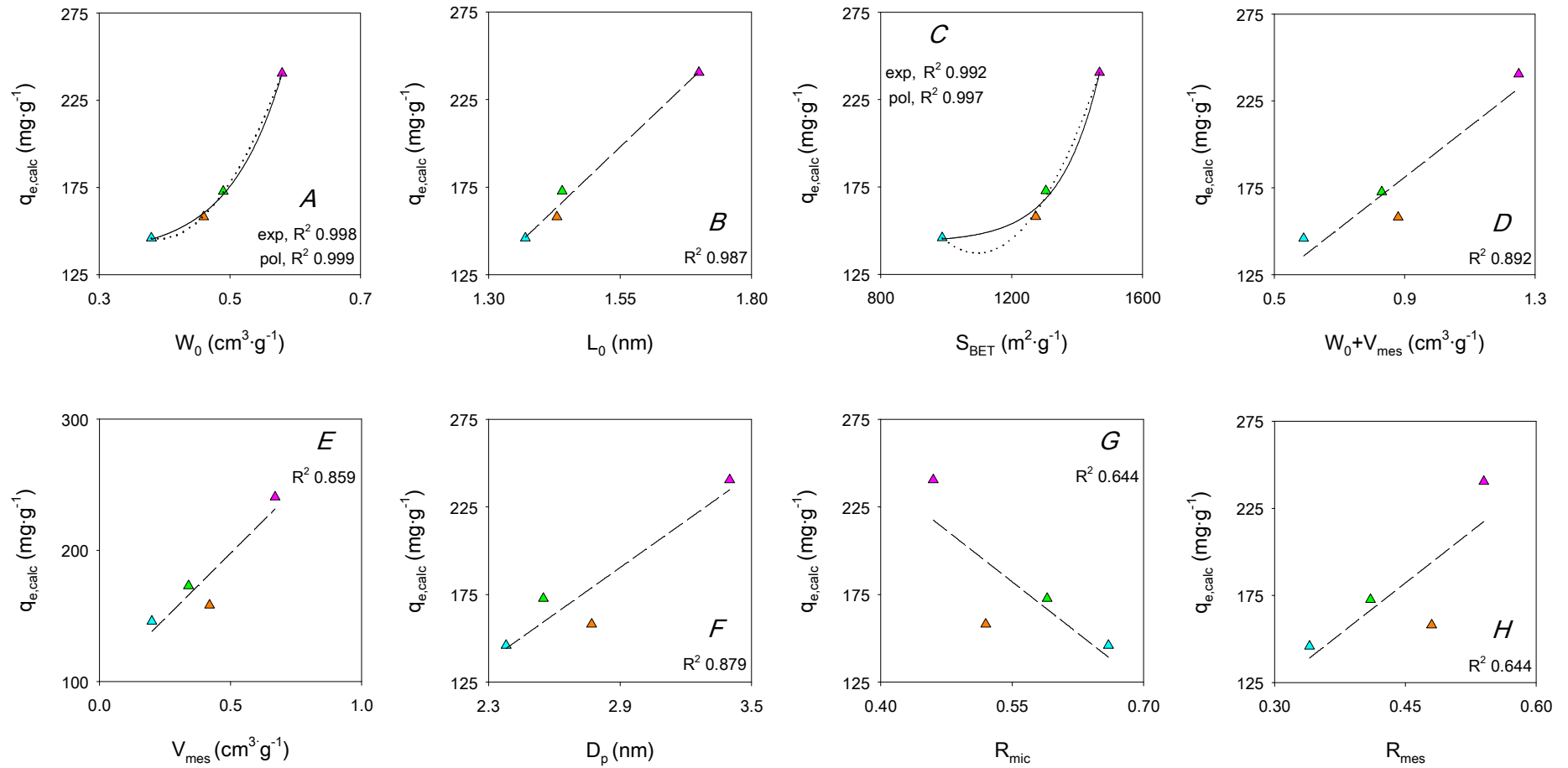
Texturales: W_0 , L_0 , S_{BET} , W_0+V_{mes} , V_{mes} , D_p , R_{mic} y R_{mes} .

Químicas: pH_{ZPC} , porcentaje de C, porcentaje de O, ratio $(O+N)/C$, porcentaje de cenizas y fh.

Los parámetros de adsorción seleccionados para este análisis corresponden con los obtenidos en los ensayos cinéticos desarrollados bajo las siguientes condiciones de operación: $[IMZ]_i = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $pH_i = 3.4$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

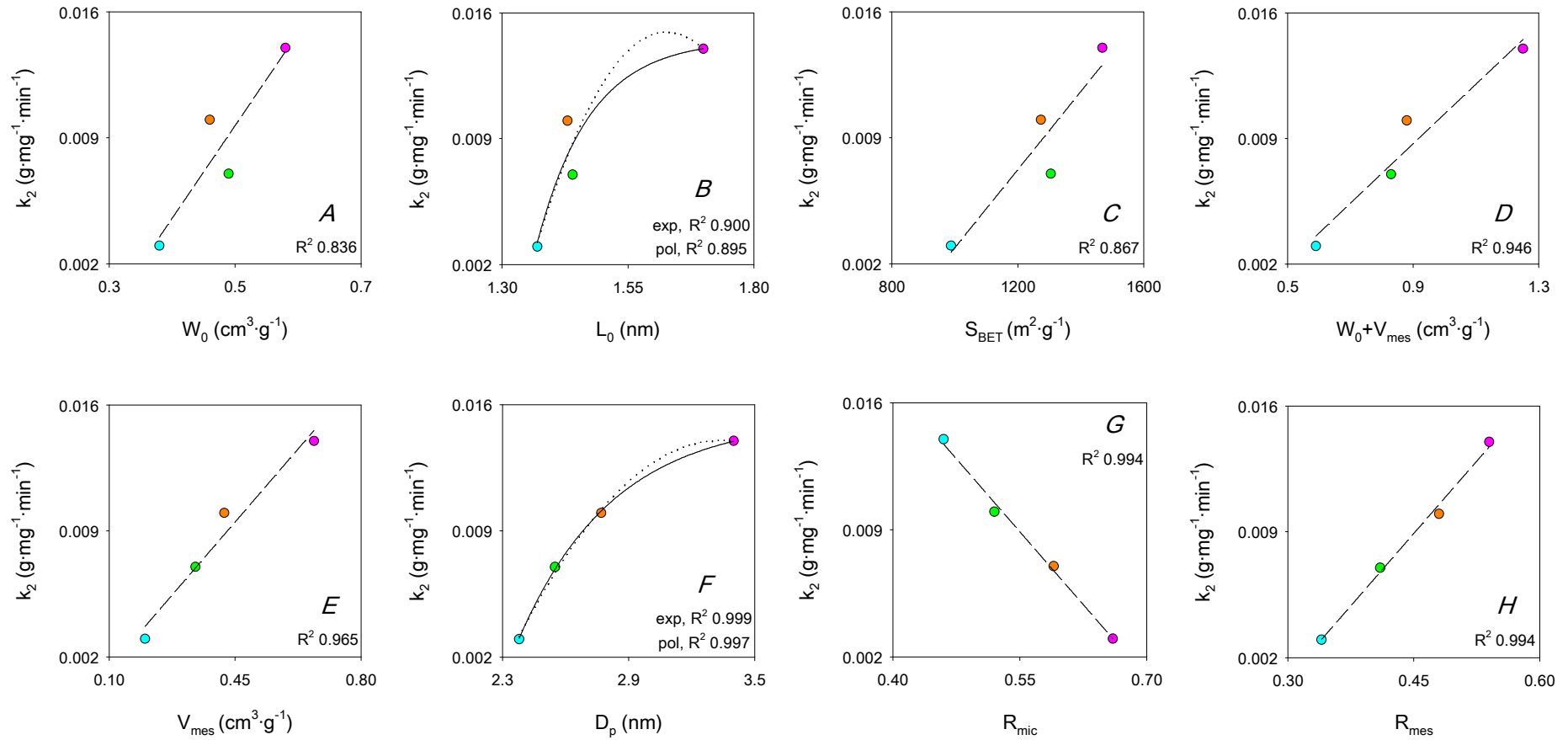
Los *gráficos 2.30 – 2.33* muestran las relaciones entre $q_{e,calc}$, k_2 , $h_{0,2}$ y t_e y las características texturales de los carbones activados, mientras que los *gráficos 2.34 y 2.35* presentan las relaciones entre estos parámetros de adsorción y algunas características químicas de estos adsorbentes.

Capítulo 2- Resultados



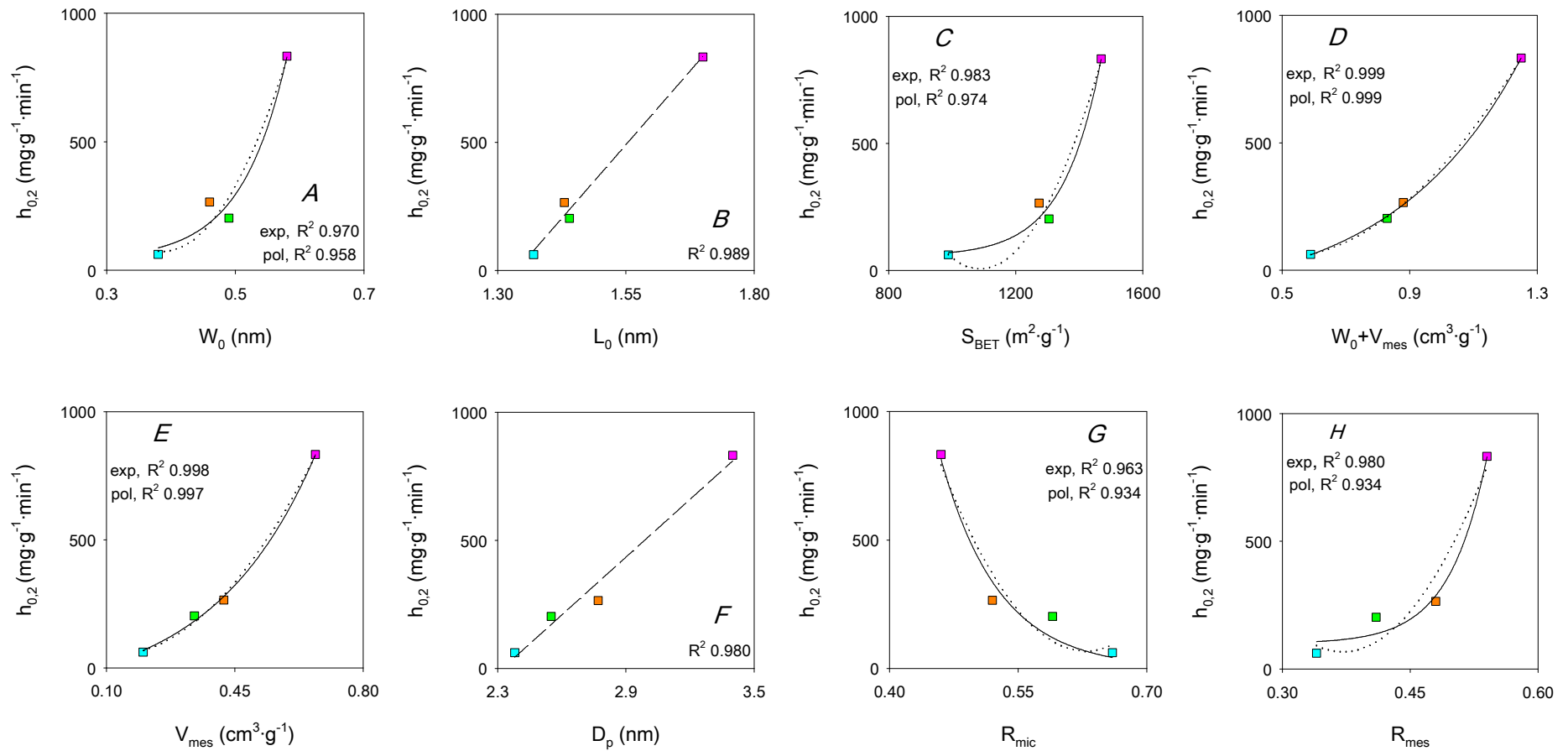
Gráf. 2. 30- Relación entre $q_{e,calc}$ y las características texturales de los carbones activados: A) W_0 , B) L_0 , C) S_{BET} , D) $W_0 + V_{mes}$, E) V_{mes} , F) D_p , G) R_{mic} y H) R_{mes} (ajuste exponencial: trazo continuo, ajuste lineal: trazo discontinuo y ajuste polinómico de orden 2: trazo punteado).

Capítulo 2- Resultados



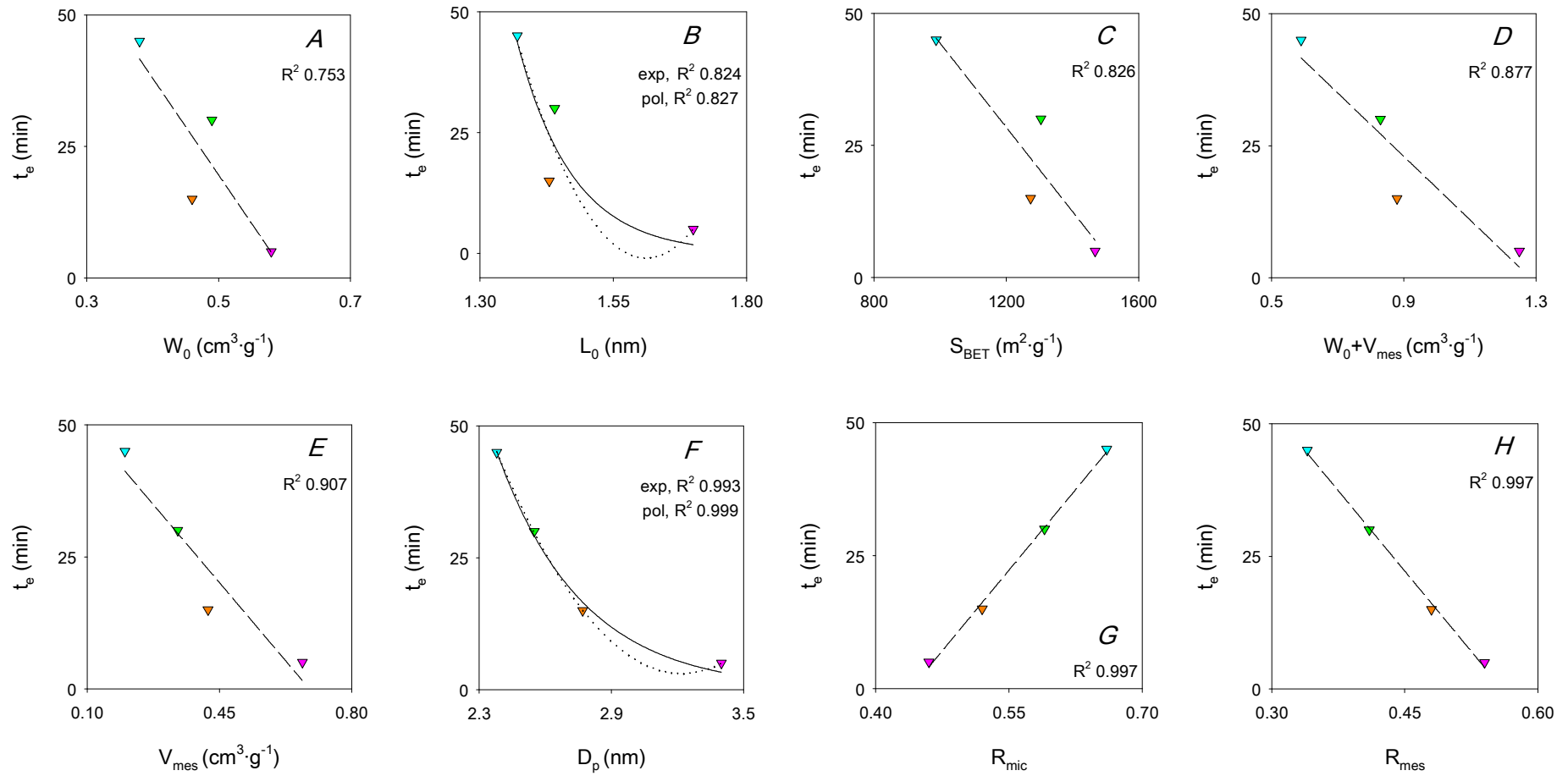
Gráf. 2. 31- Relación entre k_2 y las características texturales de los carbones activados: A) W_0 , B) L_0 , C) S_{BET} , D) W_0+V_{mes} , E) V_{mes} , F) D_p , G) R_{mic} y H) R_{mes} (ajuste exponencial: trazo continuo, ajuste lineal: trazo discontinuo y ajuste polinómico de orden 2: trazo punteado).

Capítulo 2- Resultados



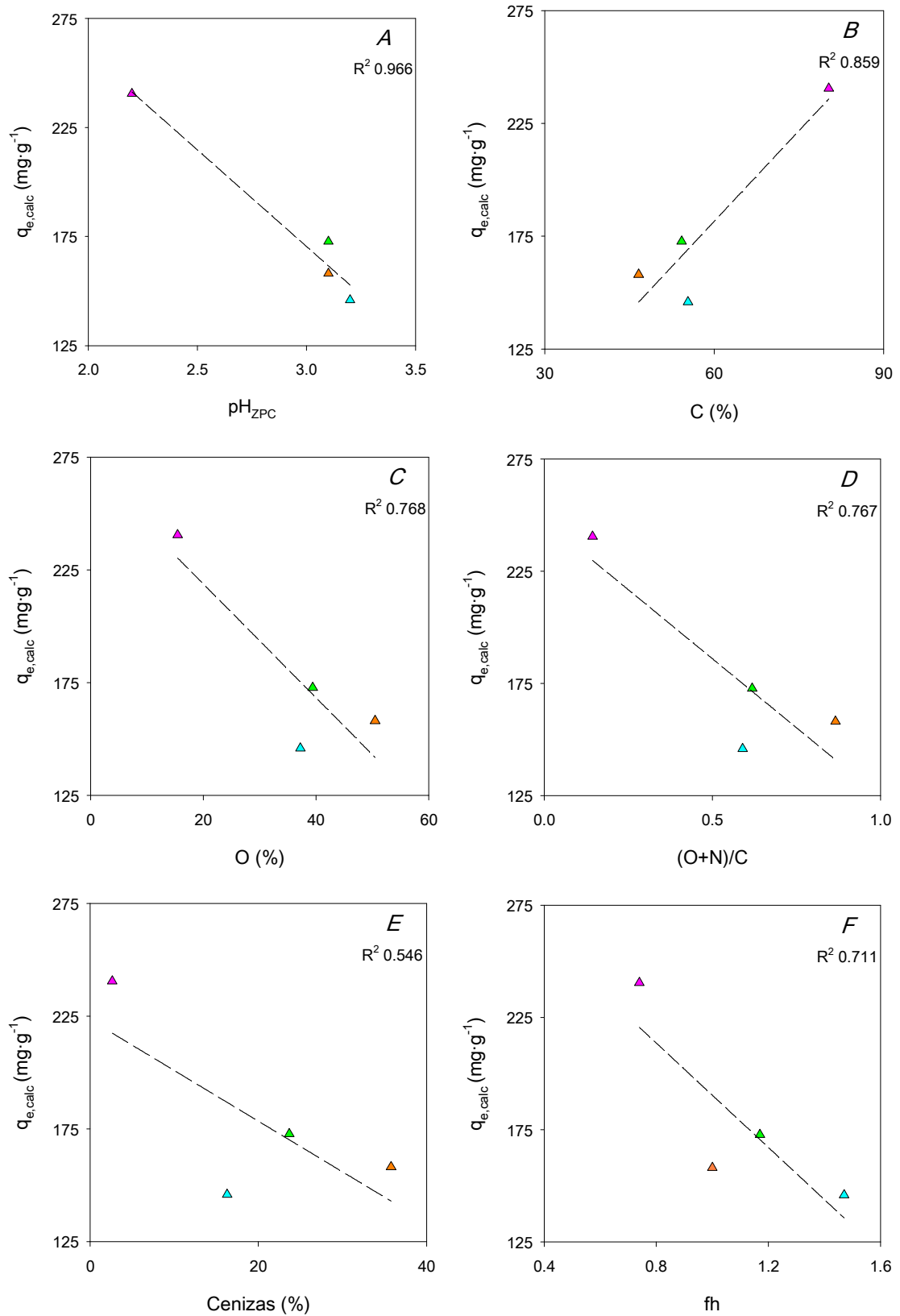
Gráf. 2. 32- Relación entre $h_{0,2}$ y las características texturales de los carbones activados: A) W_0 , B) L_0 , C) S_{BET} , D) W_0+V_{mes} , E) V_{mes} , F) D_p , G) R_{mic} y H) R_{mes} (ajuste exponencial: trazo continuo, ajuste lineal: trazo discontinuo y ajuste polinómico de orden 2: trazo punteado).

Capítulo 2- Resultados



Gráf. 2. 33- Relación entre t_e y las características texturales de los carbones activados: A) W_0 , B) L_0 , C) S_{BET} , D) $W_0 + V_{\text{mes}}$, E) V_{mes} , F) D_p , G) R_{mic} y H) R_{mes} (ajuste exponencial: trazo continuo, ajuste lineal: trazo discontinuo y ajuste polinómico de orden 2: trazo punteado).

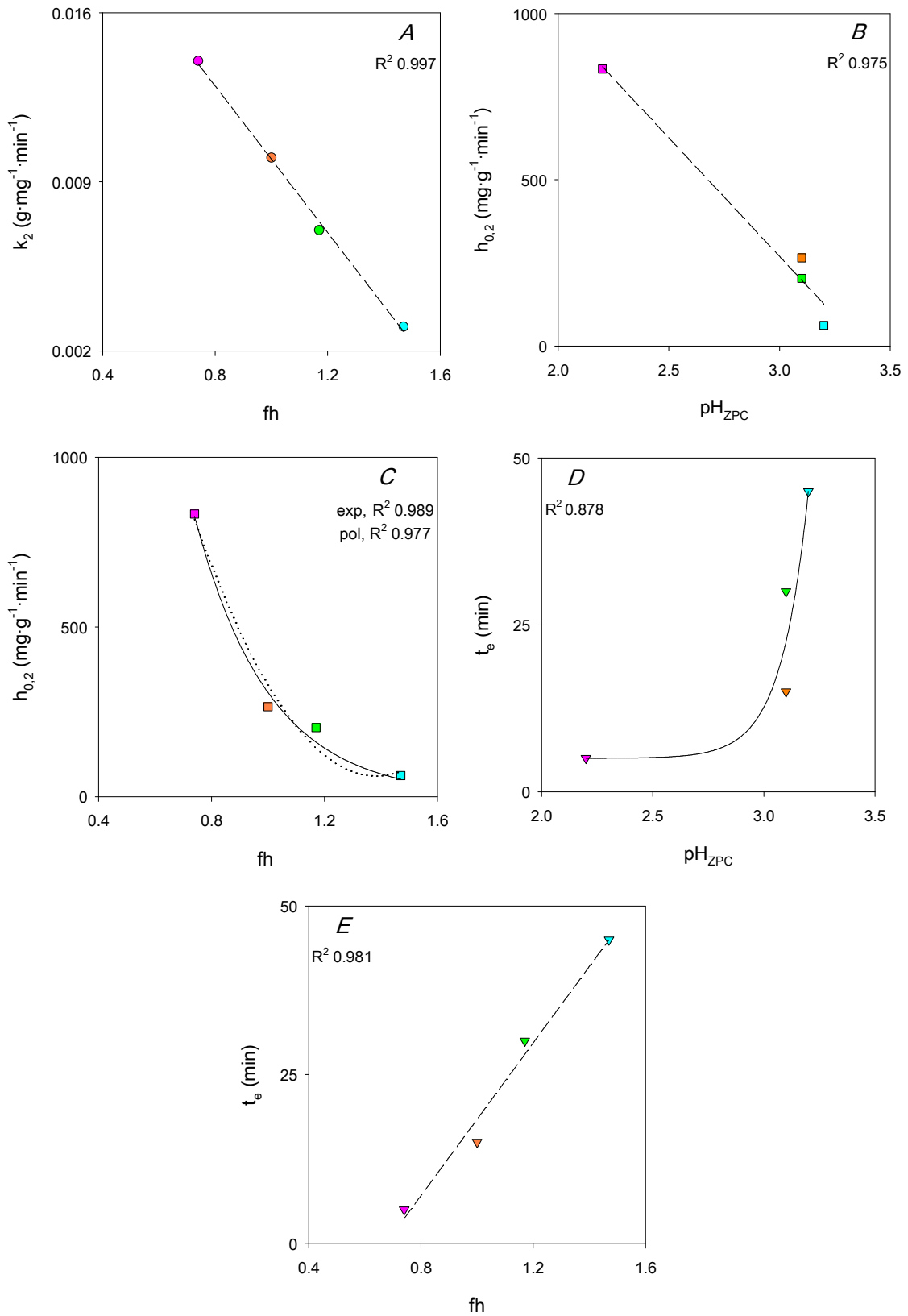
Capítulo 2- Resultados



Gráf. 2. 34- Relación entre $q_{e,calc}$ y las características químicas de los carbones activados:

A) pH_{ZPC} , B) porcentaje de C, C) porcentaje de O, D) relación (O+N)/C, E) cenizas y F) fh.

Capítulo 2- Resultados



Gráf. 2. 35- Relación entre k_2 y fh (A), entre $h_{0,2}$ y pH_{ZPC} (B), entre $h_{0,2}$ y fh (C), entre t_e y pH_{ZPC} (D), y entre t_e y fh (E) (ajuste exponencial: trazo continuo, ajuste lineal: trazo discontinuo y ajuste polinómico de orden 2: trazo punteado).

Como se observa en los *gráficos 2.30 – 2.33*, parecen existir relaciones de dependencia entre los 4 parámetros de adsorción y las 8 propiedades texturales evaluadas. Para $q_{e,calc}$, k_2 y $h_{0,2}$, las relaciones con todas las características texturales son positivas, a excepción de R_{mic} con la que se establecen relaciones negativas. Para t_e , se visualiza el comportamiento opuesto.

El 62.5 % de las correlaciones parecen de tipo lineal. En algunos casos, como $q_{e,calc}$ vs. R_{mic} , $q_{e,calc}$ vs. R_{mes} y t_e vs. W_0 , los valores de R^2 resultan reducidos: 0.644, 0.644 y 0.753, respectivamente, aunque visualmente se distinguen tendencias con cierta linealidad. En otros casos, como k_2 vs. R_{mic} , k_2 vs. R_{mes} , t_e vs. R_{mic} y t_e vs. R_{mes} se obtienen R^2 elevados: 0.994, 0.994, 0.997 y 0.997, respectivamente.

El 37.5 % restante exhiben un comportamiento compatible con un desarrollo exponencial o polinómico de segundo orden, con R^2 aceptables en la mayoría de los casos. Es interesante destacar que el 50 % de las correlaciones exponenciales/polinómicas se registran para $h_{0,2}$. Independientemente del valor de R^2 , por lo general, la correlación exponencial parece describir ligeramente mejor la progresión de los datos experimentales frente al ajuste polinómico.

En base a estos resultados, se infiere que los parámetros de adsorción, tanto de equilibrio como cinéticos, se ven fuertemente influenciados por las propiedades texturales de los carbones activados. De esta manera, se alcanzan mayores valores de $q_{e,calc}$, k_2 y $h_{0,2}$ e inferiores valores de t_e cuanto mayores son los volúmenes y los diámetros de poro, el área superficial específica y el grado de mesoporosidad. El mayor desarrollo de las propiedades texturales citadas parece promover y agilizar el acceso de las moléculas de IMZ hacia los centros de adsorción, favoreciendo su retención.

Respecto al grado de microporosidad, se observa que un incremento de la proporción de microporos en el material afecta negativamente a la eliminación de IMZ, provocando un descenso de $q_{e,calc}$, k_2 y $h_{0,2}$ y un aumento de t_e . Con el software libre de optimización de geometrías moleculares empleado en la sección 2.4.3.1.2.1 *Protonación del IMZ*, se han determinado las longitudes mínima y máxima de la molécula de IMZ no disociada y de las moléculas protonadas en los átomos de nitrógeno (1) y (3) del anillo imidazólico, las cuales se presentan en la *figura 2.28*. Al comparar estas dimensiones con los valores de L_0 (ver *tabla 2.8*), se deduce que las 3 formas moleculares del fungicida podrían acceder a los microporos de estos materiales, independientemente de la orientación con la que se aproximen a sus superficies, puesto que las longitudes máximas resultan inferiores a los valores de L_0 . A pesar de que el acceso de las moléculas de IMZ a los microporos parece no estar impedido por efecto de tamiz molecular, una microporosidad desarrollada parece perjudicar a la adsorción de este fungicida debido, probablemente, a problemas difusionales.

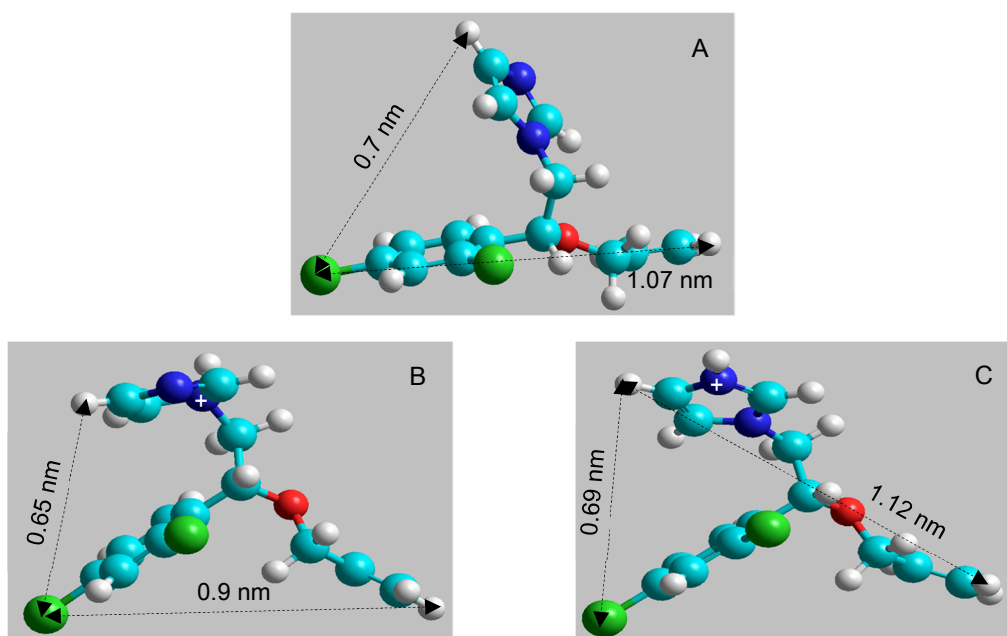


Fig. 2. 28- Longitudes mínimas y máximas para la molécula de IMZ no disociada (A), protonada en el átomo de nitrógeno (1) del anillo imidazólico (B) y protonada en el átomo de nitrógeno (3) (C) (carbono en turquesa, cloro en verde, hidrógeno en blanco, nitrógeno en azul y oxígeno en rojo).

Por otro lado, en cuanto a las propiedades químicas, se registra un menor número de correlaciones con los parámetros de adsorción, de lo que se deduce que en la adsorción de IMZ sobre los carbones activados evaluados, parece tener mayor peso el efecto de las propiedades texturales frente a la influencia de las características químicas.

El parámetro de adsorción para el cual se han detectado más correlaciones es $q_{e,calc}$. Las relaciones entre $q_{e,calc}$ y las características químicas son negativas, a excepción del porcentaje de carbono para el cual se visualiza una relación positiva. De este modo, $q_{e,calc}$ aumenta con la disminución del pH_{ZPC} , del contenido en oxígeno, de la polaridad, de la cantidad de cenizas y del fh (es decir, con el aumento de la hidrofobicidad) así como con el incremento del contenido en carbono, patrones que resultan congruentes. Exceptuando la correlación con el contenido de cenizas, para la cual se obtiene un R^2 reducido de 0.546, para el resto de las relaciones se visualizan tendencias con cierto carácter lineal.

Para k_2 , se obtiene una relación lineal negativa con fh , por tanto, positiva con la hidrofobicidad. Para $h_{0,2}$, la relación con fh también es negativa, pero de naturaleza exponencial/polinómica, mientras que la dependencia de t_e con fh es lineal positiva. Por tanto, en términos cinéticos, la adsorción de IMZ se ve favorecida conforme mayor es la hidrofobicidad superficial del adsorbente, lo cual también favorece a $q_{e,calc}$ como se expuso anteriormente. Un mayor valor de fh implica un mayor carácter hidrófilo de la superficie del adsorbente, que está asociado a la formación de clústeres de moléculas de agua en los grupos funcionales superficiales polares del material, mediante el establecimiento de puentes de hidrógeno. Este fenómeno puede provocar un bloqueo parcial de los poros, dificultando el acceso de las moléculas de IMZ hacia los centros de adsorción y, por tanto, reduciendo y ralentizando su retención.

Para $h_{0,2}$ y t_e , también se visualizan relaciones con el pH_{ZPC} , siendo negativa lineal y positiva exponencial, respectivamente. Se debe recordar que los parámetros de adsorción analizados en esta sección se obtuvieron a un valor de pH inicial de 3.4, ligeramente superior a los valores de pH_{ZPC} de los materiales por lo que, en estas condiciones, presentan carga neta eléctrica superficial negativa, muy suave para la serie CA-PalCan-X, mientras que el IMZ se encuentra mayoritariamente en su forma protonada dado que el pH del medio es inferior a su pK_a . Conforme más ácido es el pH_{ZPC} del carbón activado, mayor es la velocidad inicial de adsorción e inferior es el tiempo requerido para alcanzar la condición de equilibrio debido, principalmente, a una carga negativa más intensa en su superficie que favorece el acercamiento de las moléculas protonadas de fungicida.

Cabe mencionar que para k_2 , $h_{0,2}$ y t_e , no se detectaron relaciones con las propiedades químicas restantes, por lo que el parámetro $q_{e,calc}$ parece ser el más sensible a la química superficial de estos materiales.

2.4.5 Adsorción de IMZ de un efluente real

A lo largo de esta última sección, se presentan y discuten los resultados obtenidos en la eliminación de IMZ, en matriz real, mediante adsorción sobre carbones activados comerciales, en formatos polvo y tela. Inicialmente, se aborda la caracterización del efluente real y de los diferentes adsorbentes utilizados; a continuación, se estudian las cinéticas y las isothermas de adsorción a 25 °C; y, finalmente, se evalúa la reutilización de estos materiales.

2.4.5.1 Caracterización del efluente real

La caracterización del efluente real se recoge en la *tabla 2.22*, la cual reproduce el informe

emitido por el grupo CAFMA, e incluye los valores de concentración de IMZ y TOC, toxicidad y turbidez cuantificados con nuestros equipos.

Tabla 2. 22- Características de una de las muestras de efluente real tomadas en la compañía hortofrutícola local (punto de muestreo: punto de mezcla de la línea de pulverización).

Parámetro	Valor
Amonio (mg NH ₄ ⁺ ·L ⁻¹)	114
Bicarbonatos (mg HCO ₃ ⁻ ·L ⁻¹)	< 10
Calcio (mg Ca ²⁺ ·L ⁻¹)	19
Carbonatos (mg CO ₃ ²⁻ ·L ⁻¹)	< 10
Cloruros (mg Cl ⁻ ·L ⁻¹)	< 25
Conductividad a 20 °C (μS·cm ⁻¹)	832
DBO ₅ (mg O ₂ ·L ⁻¹)	276
DQO (mg O ₂ ·L ⁻¹)	602
Magnesio (mg Mg ²⁺ ·L ⁻¹)	< 5
Nitratos (mg NO ₃ ⁻ ·L ⁻¹)	21.7
Nitritos (mg NO ₂ ⁻ ·L ⁻¹)	< 0.06
pH	3.86
Sólidos disueltos (mg·L ⁻¹)	274
Sólidos en suspensión (mg·L ⁻¹)	< 2.5
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹)	135
Imazalil (mg IMZ·L ⁻¹)	416.88
TOC (mg TOC·L ⁻¹)	241.67
Toxicidad (% INH <i>Vibrio fischeri</i>)	99.79 ± 0.73
Tu (NTU)	4.53

En vista de los parámetros anteriores, este efluente puede catalogarse como:

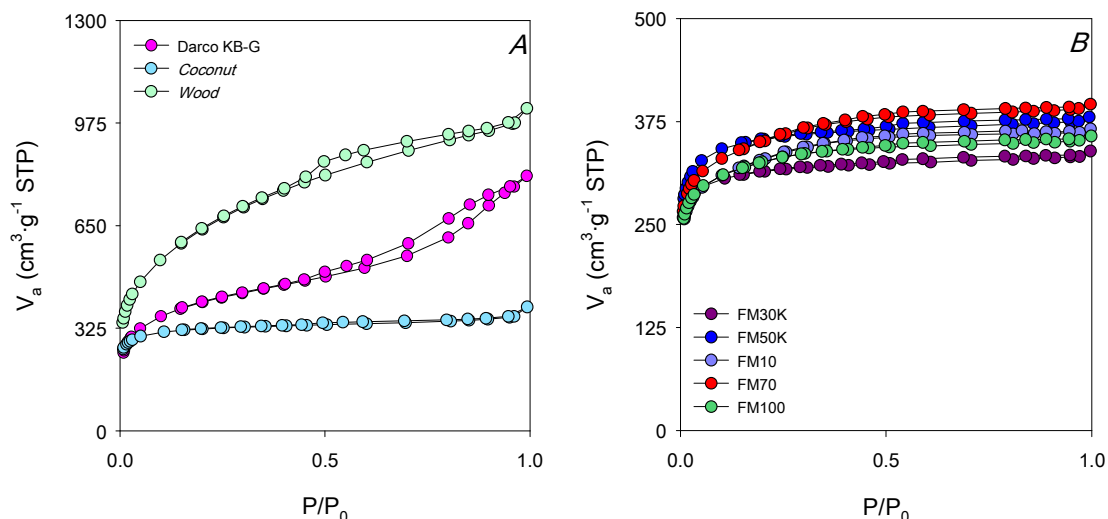
- 1) De alcalinidad baja (alcalinidad: 24.88 mg CaCO₃·L⁻¹, 24.6 – 41 mg CaCO₃·L⁻¹ [228]).
- 2) De dureza moderada (dureza: 68.04 mg CaCO₃·L⁻¹, 50 – 150 mg CaCO₃·L⁻¹ [229]).
- 3) De mineralización media (conductividad: 333 – 833 μS·cm⁻¹ [230]).

- 4) Aparentemente, de naturaleza biodegradable (DBO/DQO: 0.46, < 0.2 baja biodegradabilidad y > 0.4 buena biodegradabilidad [231]).
- 5) Ácido (pH: 3.5 – 5.5 [232]).
- 6) Y tóxico (% INH de *Vibrio fischeri* > 10 % [233]).

El contenido de IMZ en este efluente supone, prácticamente, la totalidad del valor del TOC (en concreto, el 98 %), por lo que se puede descartar la presencia de materia orgánica adicional capaz de competir con el fungicida por los centros de adsorción de los adsorbentes. En lo que atañe a las especies nitrogenadas, la concentración de amonio es congruente con el valor de pH y, puesto que la concentración de nitratos supera a la de nitritos, se deduce que el efluente se halla en condiciones oxigenadas en el punto de muestreo. De las características de este efluente, se extrae la necesidad de su tratamiento, previa descarga a la red, a fin de reducir su elevada carga de pesticida y su toxicidad. Si bien es cierto que este efluente resulta tóxico para la bacteria marina *Vibrio fischeri*, seleccionada como microorganismo de control en esta Tesis, es aparentemente biodegradable, por lo que su tratamiento biológico podría ser factible; no obstante, dada su alta concentración de fungicida, resulta más acertado optar por la técnica de adsorción. El tratamiento de este efluente mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 depositado no es efectivo, como se ha podido comprobar con los sistemas fotocatalíticos empleados en el capítulo 3. Como pretratamiento, se ha aplicado una filtración doble, con filtros con tamaño de poro de 1.2 y 0.45 μm , para eliminar partículas y posibles microorganismos.

2.4.5.2 Caracterización de los carbones activados comerciales

El *gráfico 2.36* presenta las isotermas de adsorción física de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para los carbones activados comerciales en polvo y en tela.



Gráf. 2. 36- Isotermas de fisiorción de N₂ a -196 °C: A) carbonos activados en polvo y B) carbonos activados en tela.

Las isotermas correspondientes a los carbonos en polvo (*gráfico 2.36A*) reflejan que estos adsorbentes presentan estructuras porosas diferentes entre sí. Así, Darco® KB-G exhibe una isoterma con geometría tipo IV, como ya se apuntó en la sección *2.4.2.1 Parámetros texturales*; *Wood* también presenta dicha geometría, por lo que ambos adsorbentes presentan una contribución importante de mesoporos. Cabe destacar, la mayor amplitud del codo de la isoterma de *Wood*. Por su parte, la isoterma de *Coconut* puede considerarse híbrida de los tipos I y IV, por su carácter asintótico respecto al eje P/P_0 y por la presencia de lazo de histéresis, respectivamente, además de la existencia de codo, propio de ambas geometrías; en consecuencia, este material puede describirse como eminentemente microporoso. Respecto a los lazos de histéresis son tipo H3 para Darco® KB-G y H4 para *Coconut* y *Wood*, lo que indicaría la existencia de poros tipo rendija en estos sólidos, posiblemente más estrechos en estos 2 últimos carbonos. De los 3 carbonos en polvo, *Wood* cuenta con un entramado poroso más desarrollado, como reflejan los mayores valores de V_a alcanzados por este adsorbente en el intervalo completo de P/P_0 .

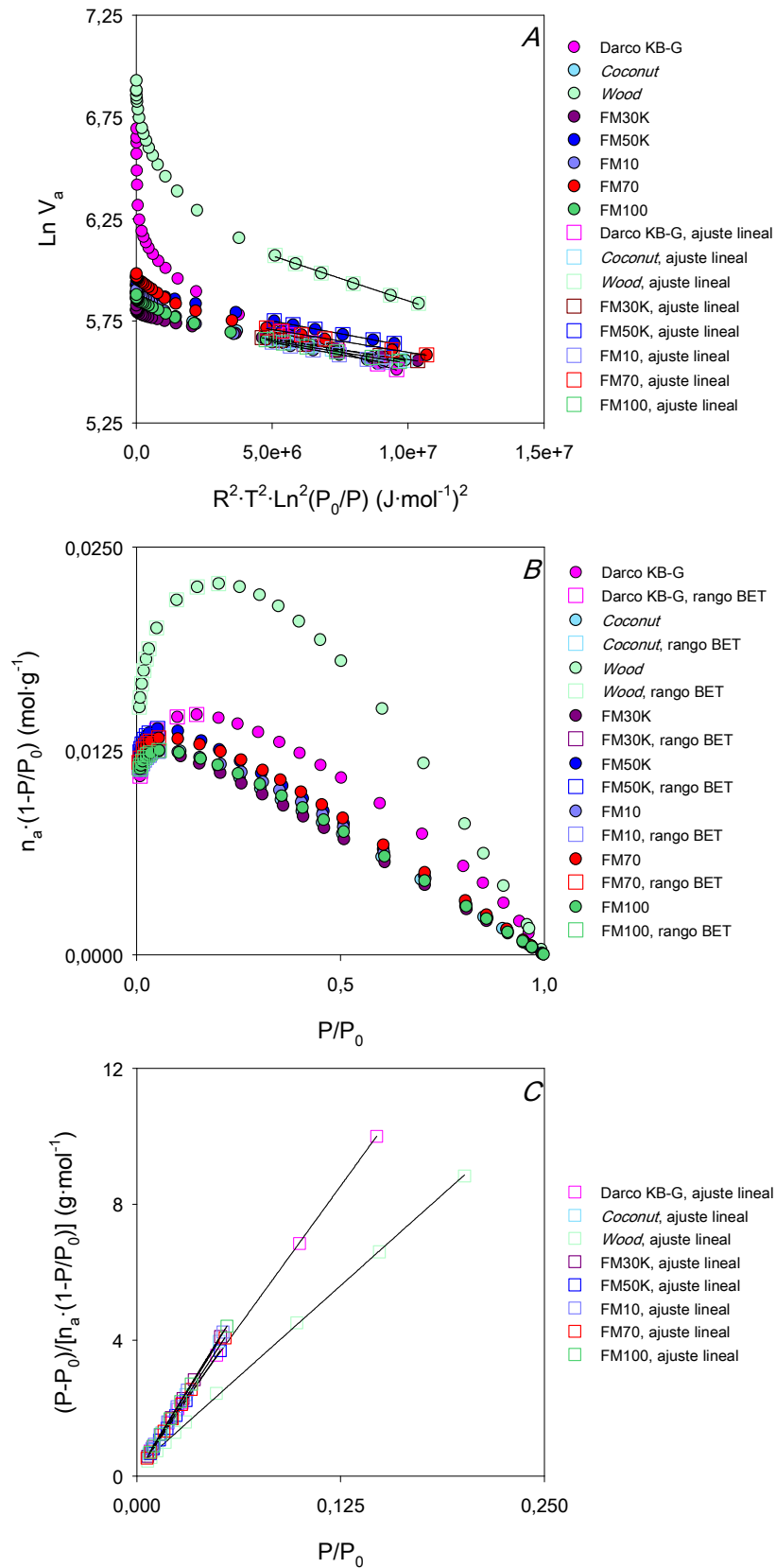
Así, los valores correspondientes a $P/P_0 \approx 1$ son: 1022.0, 807.2 y 392.2 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ STP para *Wood*, Darco® KB-G y *Coconut*, respectivamente.

En cuanto a los carbones en tela, sus isotermas presentan la misma geometría (*gráfico 2.36B*): híbrida de los tipos I y IV, con lazo de histéresis tipo H4, lo cual revela su naturaleza fuertemente microporosa y la presencia de poros rendija estrechos. Las isotermas de estos 5 materiales están muy próximas entre sí, por lo que cabe esperar que sus parámetros texturales sean equiparables. Además, su desarrollo es comparable al del carbón en polvo *Coconut*, de hecho, su isoterma es prácticamente coincidente con la correspondiente a la tela FM100. Los valores de V_a a P/P_0 próxima a la de saturación para las telas oscilan entre 339.3 y 396.0 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ STP.

Avanzando en el análisis textural de estos materiales, el *gráfico 2.37* recoge las representaciones de los modelos de Dubinin-Radushkevich y de Brunauer-Emmett-Teller, incluidas las gráficas de Rouquerol, mientras que los parámetros texturales derivados se reúnen en la *tabla 2.23*.

Respecto a la representación de Dubinin-Radushkevich, para los carbones en polvo, se aprecia para Darco® KB-G y *Wood*, una desviación de la linealidad tipo IV [83], comentada con anterioridad en la sección *2.4.2.1 Parámetros texturales*. En el caso de *Coconut*, la desviación se produce a partir de mayores valores de P/P_0 , por encima de 0.6, guardando mayor similitud con el tipo II, el cual Martín-Martínez [83] atribuye a los fenómenos de adsorción multicapa y condensación capilar en las mesoporosidades. Para las telas de la serie *knitted*, se puede afirmar que prácticamente no existe desviación o esta es irrelevante, puesto que la linealidad se mantiene hasta valores elevados de P/P_0 , entre 0.8 y 0.9. Para las telas de la serie *woven*, la desviación se asemeja a los tipos II y IV, por lo que, para estos materiales, la tipificación no resulta tan evidente.

Capítulo 2- Resultados



Gráf. 2. 37- A) Representación del modelo de Dubinin-Radushkevich, B) representación de Rouquerol, para determinar el rango de P/P_0 válido para la aplicación del modelo de Brunauer-Emmett-Teller, y C) representación del modelo de Brunauer-Emmett-Teller para los carbones activados comerciales.

Tabla 2. 23- Parámetros texturales de los carbones activados comerciales.

Modelo de Dubinin-Radushkevich						
	Carbón	Rango de P/P ₀	R ²	W ₀ (cm ³ ·g ⁻¹)	E ₀ (kJ·mol ⁻¹)	L ₀ [*] (nm)
Polvo	Darco® KB-G	≤ 0.03	0.999	0.58	14.1	1.70
	<i>Coconut</i>	≤ 0.03	0.998	0.50	19.8	1.21
	<i>Wood</i>	≤ 0.03	0.997	0.83	14.0	1.72
Tela	FM30K	≤ 0.04	0.999	0.49	20.9	1.14
	FM50K	≤ 0.03	0.998	0.55	18.6	1.29
	FM10	≤ 0.03	0.999	0.49	19.0	1.26
	FM70	≤ 0.03	0.998	0.52	19.7	1.22
	FM100	≤ 0.03	0.999	0.49	19.9	1.21
Modelo de Brunauer-Emmett-Teller						
	Carbón	Rango de P/P ₀	R ²	n _{mono} (mol·g ⁻¹)	C _{BET}	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)
Polvo	Darco® KB-G	≤ 0.15	0.999	0.015	248	1469
	<i>Coconut</i>	≤ 0.05	1.000	0.013	929	1261
	<i>Wood</i>	≤ 0.20	0.999	0.023	174	2262
Tela	FM30K	≤ 0.05	1.000	0.013	1255	1240
	FM50K	≤ 0.05	1.000	0.014	763	1384
	FM10	≤ 0.05	1.000	0.013	804	1242
	FM70	≤ 0.05	0.999	0.014	916	1318
	FM100	≤ 0.06	1.000	0.013	954	1243
Otros parámetros texturales						
	Carbón	W ₀ +V _{mes} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{mes} (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p (nm)	R _{mic}	R _{mes}
Polvo	Darco® KB-G	1.25	0.67	3.40	0.46	0.54
	<i>Coconut</i>	0.61	0.11	1.92	0.82	0.18
	<i>Wood</i>	1.58	0.75	2.80	0.53	0.47
Tela	FM30K	0.52	0.03	1.69	0.94	0.06
	FM50K	0.59	0.04	1.70	0.93	0.07
	FM10	0.57	0.08	1.82	0.86	0.14
	FM70	0.61	0.09	1.86	0.85	0.15
	FM100	0.55	0.06	1.78	0.89	0.11

*L₀ calculado mediante la ecuación de Dubinin (ver ecuación 2.5), válida para E₀ < 20 kJ·mol⁻¹.

Todos los materiales presentan valores similares de volumen de microporo, entre 0.49 y 0.58 cm³·g⁻¹, a excepción de *Wood*, cuyo valor es superior e igual a 0.83 cm³·g⁻¹. Los valores de tamaño medio de microporo fluctúan entre 1.14 y 1.72 nm, lo que indica la existencia de supermicroporos [143], ligeramente más anchos en los carbones en polvo Darco® KB-G y *Wood*.

Se debe aclarar que, en el caso de FM30K, cuyo valor de E_0 es levemente superior a 20 kJ·mol⁻¹ (en 1 unidad), el valor de L_0 se calculó mediante la ecuación de Stoeckli y colaboradores (ecuación 2.6). El valor resultante coincide con el obtenido por medio de la ecuación de Dubinin, debido a que el valor de esta magnitud energética, para esta tela, se encuentra en el límite que delimita el uso de ambas expresiones.

En lo que se refiere a los parámetros derivados del modelo de Brunauer-Emmett-Teller, por lo general y exceptuando a *Wood*, los valores de la constante C_{BET} son mayores que 200, propios de una adsorción enérgica en las microporosidades [86]; cabe destacar los elevados valores de esta constante para FM30K, FM100, *Coconut* y FM70, lo cual revela, según Naderi [234], una interacción muy fuerte entre el adsorbato (N₂) y estos adsorbentes. Los valores de área superficial específica son de similar orden de magnitud, oscilando entre 1240 y 1469 m²·g⁻¹, excepto *Wood*, con un valor notablemente superior, por encima de los 2000 m²·g⁻¹, por lo que puede englobarse dentro de los denominados *carbones superactivados*. Como ya se apuntó en el apartado 2.4.2.1 *Parámetros texturales*, el valor de S_{BET} de Darco® KB-G es ligeramente inferior al indicado en su ficha técnica; la misma situación se da para *Coconut*, mientras que para *Wood* el valor se encuentra dentro del rango proporcionado por el fabricante (consultar *tabla 2.6*). Para las telas, Chemviron Carbon informa que estos materiales disponen de valores de S_{BET} entre 1000 y 2000 m²·g⁻¹, sin embargo, no superan los 1400 m²·g⁻¹.

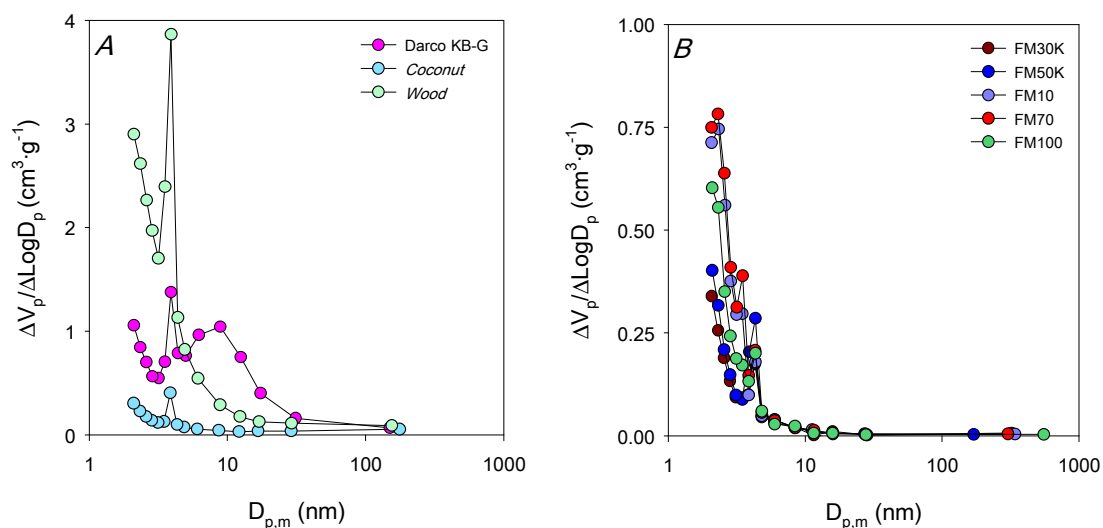
Los valores del parámetro volumen de microporo+volumen de mesoporo están comprendidos, para la mayoría de los materiales, entre 0.52 y $0.61 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, presentando valores sensiblemente superiores los carbones en polvo *Wood* ($1.58 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) y Darco® KB-G ($1.25 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). Es interesante destacar, que los carbones CA-PalCan-550 y CA-PalCan-650, sintetizados en este capítulo, presentan valores superiores para este parámetro (0.83 y $0.88 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) en comparación con *Coconut* ($0.61 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), a igualdad de formato.

Las telas Zorflex® ACC presentan valores reducidos para el volumen de mesoporo, inferiores a $0.1 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, siendo ligeramente menores para la serie *knitted*. El valor correspondiente a *Coconut* es equiparable a los de las telas *woven* FM10 y FM70, mientras que Darco® KB-G y *Wood* exhiben valores importantes, entre 0.6 y $0.8 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

En lo que atañe al diámetro medio de poro, suponiendo geometría cilíndrica, las telas y el carbón en polvo *Coconut* presentan tamaños inferiores a 2 nm , lo que ratifica su fuerte componente microporosa, mientras que Darco® KB-G y *Wood* disponen de diámetros ligeramente mayores que 2 nm , lo que corrobora una contribución importante de mesoporosidad.

Respecto a los grados de micro y mesoporosidad, se puede afirmar que tanto las telas, en especial la serie *knitted*, como el carbón en polvo *Coconut* son predominantemente microporosos, con valores de R_{mic} superiores a 0.8 ; mientras que *Wood* y Darco® KB-G son adsorbentes de naturaleza mixta, micro-mesoporosa, con valores de R_{mic} y R_{mes} cercanos a 0.5 .

Las PSDs, en la región mesoporosa, de estos 8 materiales se plasman en el *gráfico 2.38*. Se debe apuntar que, dada la naturaleza microporosa de *Coconut* y las telas, hubiera sido recomendable utilizar otro método complementario para la obtención de sus PSDs.

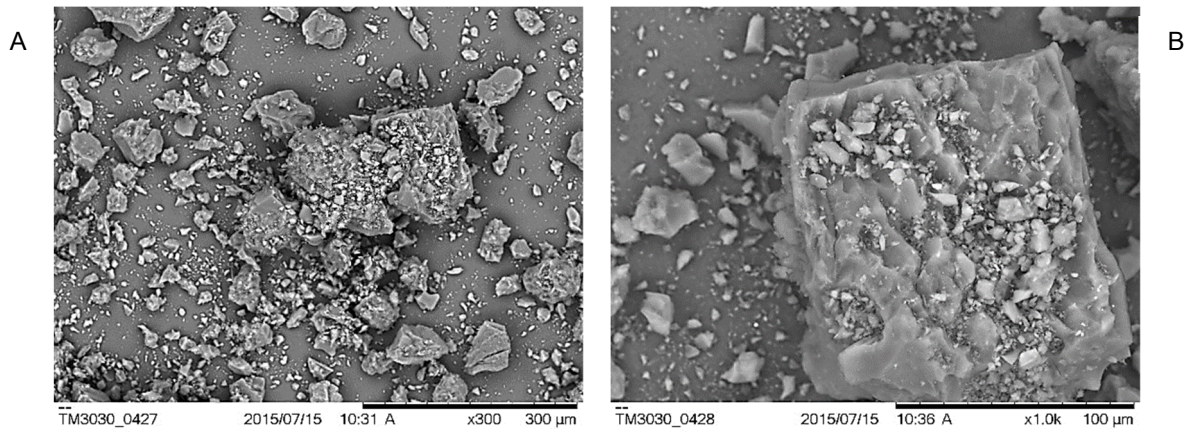


Gráf. 2. 38- PSDs en la región mesoporosa obtenidas a partir del modelo BJH, aplicado a las ramas de desorción de las isothermas de fisisorción de N₂ a -196 °C: A) carbonos activados en polvo y B) carbonos activados en tela.

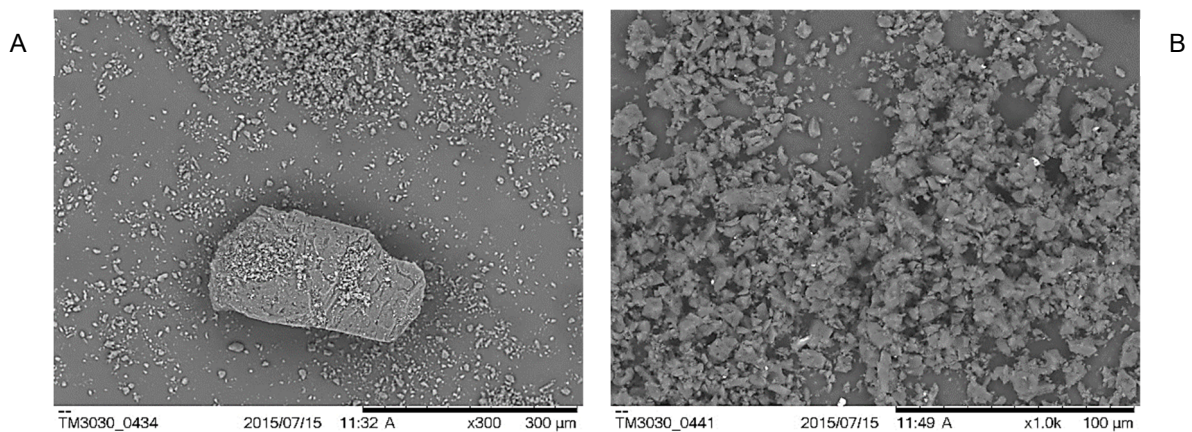
Las PSDs de todos los materiales tienen en común el carácter ascendente hacia pequeños valores de $D_{p,m}$. En las distribuciones de los carbonos en polvo, se observa el pico *artefacto* en torno a 3.9 nm, así como un pico localizado a 8.9 nm para Darco® KB-G, mientras que para *Coconut* y *Wood* no se aprecian picos diferentes al *artefacto*. Para las telas Zorflex® ACC, se visualiza un pico ubicado a 4.3 nm, el cual podría corresponder con el pico *artefacto*, ligeramente desplazado hacia mayor valor de $D_{p,m}$, y no se detectan picos adicionales destacables, al igual que para *Coconut* y *Wood*.

En cuanto a la morfología, la correspondiente a Darco® KB-G ya fue analizada en el epígrafe 2.4.2.2 *Morfología y composición química superficial*, y se caracteriza por la heterogeneidad de sus partículas, tanto en forma como en tamaño, y por la irregularidad de su superficie. Unas características similares se observan, para *Wood*, en las *micrografías 2.6A* y *B*. Sin embargo, en el caso de *Coconut*, excepto algunos granos puntuales de mayores dimensiones, el resto de las partículas se encuentran finamente divididas, con un tamaño

aparentemente uniforme, si bien es cierto que su geometría es diversa, como se aprecia en las *micrografías 2.7A y B*. En lo que respecta a las telas Zorflex® ACC, su morfología dista, sustancialmente, de la descrita para los carbones activados en polvo. En este sentido, en general, se observa uniformidad de forma y grosor en las fibras que componen estas telas, y su superficie se percibe aparentemente regular, libre de desperfectos importantes, como muestra el conjunto de *micrografías 2.8*. Cabe resaltar la mayor incidencia de partículas blanquecinas en las telas de la serie *woven* FM10 y FM70, las cuales podrían constituir posibles impurezas.

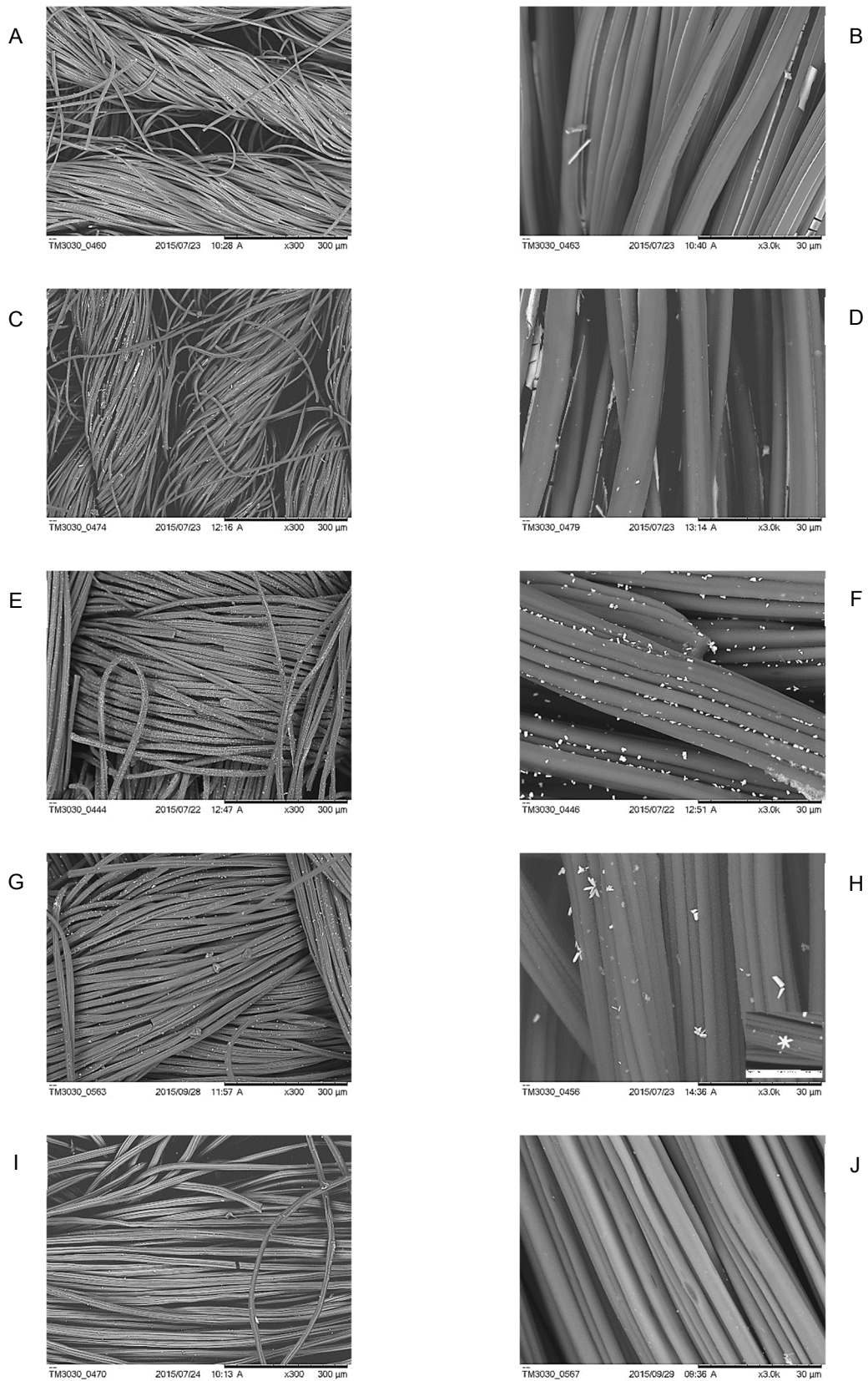


Mic. 2. 6- Micrografías SEM de *Wood*.



Mic. 2. 7- Micrografías SEM de *Coconut*.

Capítulo 2- Resultados



Mic. 2. 8- Micrografías SEM de las telas Zorflex® ACC: FM30K (A y B), FM50K (C y D), FM10 (E y F), FM70 (G y H) y FM100 (I y J).

Atendiendo a los parámetros texturales, recogidos en la *tabla 2.23*, y a la morfología comentada, puesto que *Coconut* y las telas Zorflex® ACC presentan inferiores volúmenes de mesoporo y menores diámetros medios de poro en comparación con Darco® KB-G y *Wood*, y que, además, las telas carecen de una rugosidad superficial notoria, es posible que tanto *Coconut* como las telas exhiban un peor comportamiento en la adsorción de IMZ respecto a Darco® KB-G y *Wood*. No obstante, puesto que existen otras características (químicas) que también influyen en la eliminación del fungicida mediante este proceso de separación, el cumplimiento de este comportamiento se evaluará, posteriormente, en la sección correspondiente.

En lo referente a la composición química superficial, la *tabla 2.24* contiene los porcentajes másicos de los diferentes elementos detectados por la sonda EDX en los diferentes adsorbentes evaluados.

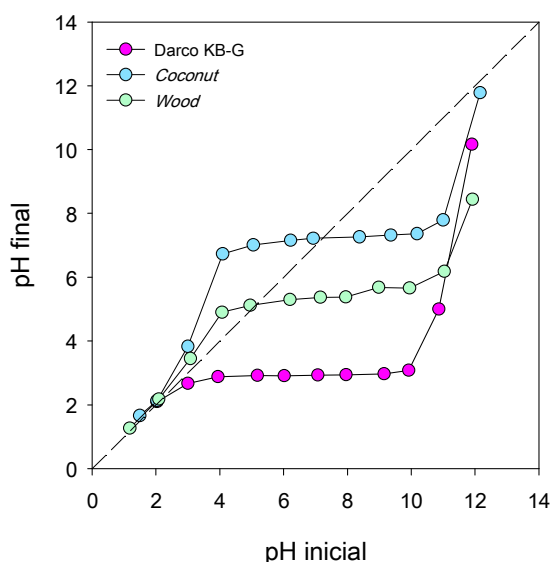
Tabla 2. 24- Composición química superficial para los carbones activados comerciales.

Elemento	Carbón							
	Polvo			Tela				
	Darco® KB-G	<i>Coconut</i>	<i>Wood</i>	FM30K	FM50K	FM10	FM70	FM100
	Porcentajes másicos (%)							
C	86.81	89.08	82.38	81.79	81.98	87.31	70.69	85.95
O	10.82	10.32	14.80	11.39	10.87	10.12	16.81	7.55
P	1.55	n.dt.	1.64	n.dt.	n.dt.	n.dt.	n.dt.	n.dt.
Si	0.46	0.39	n.dt.	0.05	0.10	0.06	1.30	0.02
Al	0.36	0.13	0.22	2.12	1.83	1.08	3.88	1.26
S	n.dt.	0.08	n.dt.	0.09	0.23	0.07	0.29	0.31
Na	n.dt.	n.dt.	0.96	n.dt.	0.36	0.19	0.28	0.18
Zn	n.dt.	n.dt.	n.dt.	4.20	4.46	0.93	6.18	4.34
Ca	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0.27	0.05	0.05	0.34	n.dt.
Cl	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0.09	0.12	0.19	0.22	0.39

n.dt.: no detectado.

Para todos los carbones comerciales evaluados, el elemento que predomina en la superficie es el carbono, seguido por el oxígeno, siendo la tela FM70 el material con menor contenido en C y mayor porcentaje en O. Los carbones en polvo presentan pocos componentes minoritarios, entre los que se encuentran el Al en los 3 adsorbentes, el Si en Darco® KB-G y *Coconut*, el Na en *Wood* y el S en *Coconut*. Tanto Darco® KB-G como *Wood* presentan también fósforo, en un porcentaje similar, como consecuencia del método de síntesis empleado en su fabricación (impregnación con H₃PO₄). Por su parte, las telas exhiben una composición superficial más compleja, presentando, además de Al, Si, Na (excepto FM30K) y S, Ca (excepto FM100) y Cl. Cabe destacar, la presencia de Zn en las telas de ambas series.

Por otro lado, las representaciones pH final vs. pH inicial para determinar los valores de pH_{ZPC} (mediante el método *drift*), para los carbones en polvo, se muestran en el *gráfico 2.39*. Los valores extraídos de estas representaciones se recogen en la *tabla 2.25*, la cual incluye también los valores obtenidos por el método no destructivo, para los 8 materiales estudiados.



Gráf. 2. 39- Representaciones pH final vs. pH inicial para determinar los valores de pH_{ZPC} de los carbones activados comerciales en polvo.

Tabla 2. 25- Valores de pH_{ZPC} para los carbones activados comerciales.

Carbón		pH _{ZPC}	
		Método <i>drift</i>	Método no destructivo
Polvo	Darco® KB-G	2.2	2.19 ± 0.05
	<i>Coconut</i>	7.2	7.33 ± 0.17
	<i>Wood</i>	5.2	4.95 ± 0.01
Tela	FM30K	n.c.	4.66 ± 0.06
	FM50K	n.c.	4.02 ± 0.01
	FM10	n.c.	6.70 ± 0.03
	FM70	n.c.	6.95 ± 0.01
	FM100	n.c.	6.55 ± 0.14

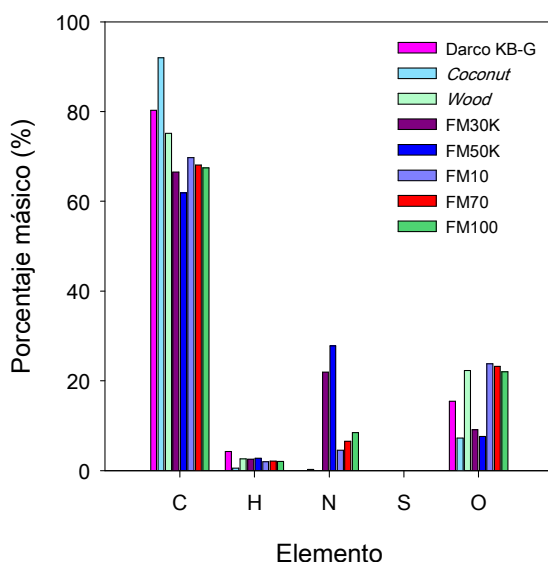
n.c.: dato no calculado.

Como ya se indicó en el apartado 2.4.2.3 *Valor del pH en el punto de carga cero*, Darco® KB-G es un carbón activado de naturaleza fuertemente ácida. *Wood* también presenta un carácter ácido, aunque menos intenso. Por su parte, *Coconut* tiene un valor de pH_{ZPC} prácticamente neutro. Los valores de pH_{ZPC} para estos 3 materiales son consistentes con los rangos de pH establecidos por los respectivos fabricantes (ver *tabla 2.6*). Como se observa en la *tabla 2.25*, para los carbones en polvo, hay correspondencia entre los valores obtenidos mediante el método *drift* y los derivados del método no destructivo, por lo que los valores resultantes para las telas mediante este último procedimiento pueden interpretarse con garantías; además, este método tiene una reproducibilidad adecuada, como se deduce de los reducidos valores de desviación estándar obtenidos. En este sentido, las telas de la serie *knitted* presentan carácter ácido, de intensidad similar al carbón en polvo *Wood*, mientras que la naturaleza de las telas de la serie *woven* tiende a la neutralidad, como es el caso del carbón en polvo *Coconut*.

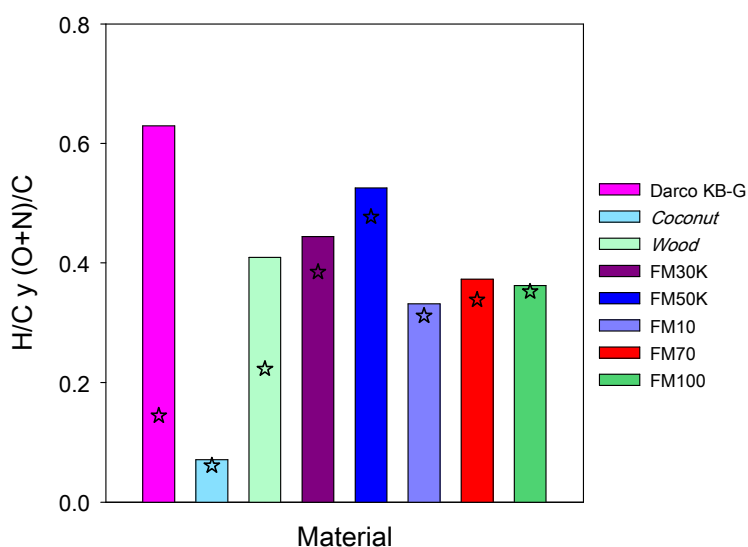
Se debe tener en cuenta que el valor de pH del efluente real es 3.86 (ver *tabla 2.22*). En estas condiciones, la concentración de la especie H⁺ es 1.9·10⁶ veces mayor, en términos

de molaridad, que la concentración de la especie OH⁻; además, predomina la forma protonada del IMZ (99.8 % de moléculas disociadas frente al 0.2 % de moléculas sin disociar, ver *gráfico 2.18*), puesto que el valor de pH del medio es inferior al pK_a del pesticida (base débil). En las circunstancias del efluente real, de los 8 materiales evaluados, Darco® KB-G sería el único que exhibiría carga eléctrica neta superficial negativa, puesto que el valor del pH del medio supera a su pH_{ZPC}. Los adsorbentes restantes presentarían carga neta positiva (pH medio < pH_{ZPC}), más intensa en *Coconut* y las telas de la serie *woven*, y más suave en *Wood* y las telas de la serie *knitted*, en especial, para FM50K, cuya carga tendería a la neutralidad. En el caso de Darco® KB-G, se produciría atracción electrostática entre las moléculas protonadas de IMZ y la superficie de este carbón activado, mientras que para el resto de los materiales existiría repulsión electrostática entre sus superficies y la forma catiónica del fungicida. Hay que tener presente que, las especies NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y H⁺, presentes en la matriz real, podrían interferir en la eliminación de IMZ en el caso de Darco® KB-G; y que los aniones SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻ y NO₂⁻ podrían hacerlo para los materiales restantes. En consecuencia, tomando en consideración exclusivamente los valores de pH_{ZPC} de los carbones evaluados, cabría esperar la siguiente tendencia respecto a la capacidad de adsorción de IMZ: Darco® KB-G > FM50K > FM30K > *Wood* > FM100 > FM10 > FM70 > *Coconut*. Sin embargo, debido a la influencia de otras características de los adsorbentes, es probable que este patrón no se cumpla de manera estricta, siendo factible, por ejemplo, que *Wood* se posicione en los primeros puestos debido a su elevada área superficial específica.

Continuando con las características químicas, el *gráfico 2.40* muestra la composición elemental de los 8 carbones activados comerciales, mientras que sus relaciones estimadas de aromaticidad y polaridad pueden observarse en el *gráfico 2.41*.



Gráf. 2. 40- Composición elemental de los carbones activados comerciales (contenido en oxígeno calculado por diferencia).



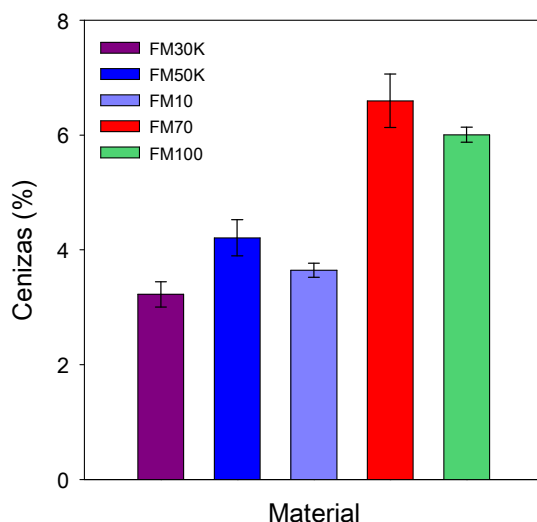
Gráf. 2. 41- Relaciones atómicas H/C (barras) y (O+N)/C (estrellas) para los carbones activados comerciales.

El carbono constituye el elemento mayoritario en todos los materiales, presentando *Coconut* el mayor porcentaje, superior al 90 %, y las telas Zorflex® ACC los menores contenidos, entre 61 y 70 %. El oxígeno es el segundo elemento en importancia, tanto en los carbones en polvo como en las telas de la serie *woven*, presentando los menores contenidos en este componente *Coconut* y las telas *knitted*. Para estas últimas, el nitrógeno constituye el

segundo elemento más abundante, con porcentajes considerables, entre 20 y 30 %. No se ha detectado S en estos adsorbentes mediante esta técnica, y las cantidades de hidrógeno son reducidas, oscilando entre 0.5 y 5 %.

En cuanto al ratio H/C, el grado de aromaticidad crece en el siguiente orden: Darco® KB-G < FM50K < FM30K < *Wood* < FM70 < FM100 < FM10 < *Coconut*, mientras que el grado de polaridad, representado por la relación (O+N)/C, aumenta del siguiente modo: *Coconut* < Darco® KB-G < *Wood* < FM10 < FM70 < FM100 < FM30K < FM50K. De acuerdo con lo anterior, *Coconut* aúna la mayor aromaticidad y la menor polaridad. Atendiendo a esta última característica, los carbones en polvo deberían ser más hidrófobos en comparación con las telas, por lo que cabría esperar que la afinidad del fungicida por el primer grupo de materiales fuera superior. No obstante, este patrón se comprobará, en lo sucesivo, mediante los valores de fh.

Respecto al contenido en cenizas, el *gráfico 2.42* recoge los porcentajes máxicos de las telas Zorflex® ACC. Al comparar estos valores con los correspondientes a los carbones en polvo (consultar *tabla 2.6*), se extrae que *Coconut* es el adsorbente con menor presencia de esta fracción mineral, seguido por Darco® KB-G, FM30K, FM10, FM50K, FM100 y FM70, mientras que, para *Wood*, el rango proporcionado por el fabricante fluctúa entre los valores de FM30K y FM100. Los porcentajes de esta fracción inorgánica en estos materiales pueden considerarse reducidos, especialmente, si se comparan con los obtenidos en este capítulo para la serie CA-PalCan-X (ver sección *2.4.2.5 Contenido en cenizas y composición de las mismas*), y con los registrados por Fierro y colaboradores [169] para carbones activados generados a partir de paja de arroz mediante activación química con H₃PO₄.



Gráf. 2. 42- Porcentajes máxicos de cenizas para las telas Zorflex® ACC.

Por otra parte, la *tabla 2.26* recopila los valores de las entalpías de inmersión en H₂O y C₆H₆, y de fh, para este conjunto de materiales.

Tabla 2. 26- Entalpías de inmersión en agua y benceno, y factores de hidrofobicidad para los carbones activados comerciales.

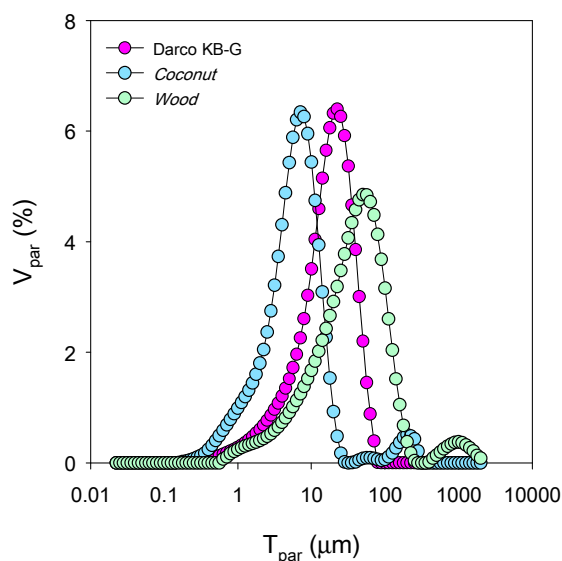
Carbón		$-\Delta H_{\text{inm}}(\text{H}_2\text{O})$ (J·g ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{inm}}(\text{C}_6\text{H}_6)$ (J·g ⁻¹)	fh [$\Delta H_{\text{inm}}(\text{H}_2\text{O})/\Delta H_{\text{inm}}(\text{C}_6\text{H}_6)$]
Polvo	Darco® KB-G	97.14	131.48	0.74
	<i>Coconut</i>	56.27	143.33	0.39
	<i>Wood</i>	159.18	192.27	0.83
Tela	FM30K	90.69	121.27	0.75
	FM50K	104.97	152.58	0.69
	FM10	56.16	150.38	0.37
	FM70	63.99	162.31	0.39
	FM100	74.99	138.71	0.54

En lo referente al $|\Delta H_{\text{inm}}(\text{H}_2\text{O})|$, sus valores son superiores para los carbones activados con mayores valores de S_{BET} (*Wood* y Darco® KB-G) y para los adsorbentes con mayores contenidos en N (FM50K y FM30K), seguidos por los materiales con inferiores porcentajes

de este elemento y con áreas superficiales específicas similares a las correspondientes a las telas de la serie *knitted* (FM100, FM70, *Coconut* FM10). Para esta entalpía, se observan relaciones positivas, no solo con S_{BET} y con el contenido en N, sino también con las proporciones de O y cenizas, en el caso de los carbones en polvo, y con la relación de polaridad para ambos formatos. Con respecto al pH_{ZPC} , se visualiza, por lo general, una dependencia negativa, mostrando una mayor afinidad por el agua los adsorbentes más ácidos. En lo que atañe al $|\Delta H_{\text{inm}}(\text{C}_6\text{H}_6)|$, sus valores son de similar orden de magnitud, siendo ligeramente mayor en el caso de *Wood* debido a su superior S_{BET} . De acuerdo con los valores de f_h , *Wood*, FM30K, Darco® KB-G y FM50K se posicionan como los materiales más hidrófilos, presentando FM100 una hidrofiliidad intermedia, y situándose FM70, *Coconut* y FM10 como los adsorbentes con menor afinidad por el agua. La información extraída de los valores de f_h , acerca de la hidrofobicidad de los materiales, no coincide con la deducida a partir de los valores de $(\text{O}+\text{N})/\text{C}$. Esto puede atribuirse a que la entalpía de inmersión en agua no depende, exclusivamente, de las interacciones específicas (con los grupos oxigenados superficiales, con los grupos básicos libres de O y con la materia mineral), sino que también es función de las interacciones no específicas (llenado de los microporos y adsorción en la superficie externa) [103]. A la vista de lo anterior, se desaconseja el empleo de la relación de polaridad estimada $(\text{O}+\text{N})/\text{C}$ como indicador único en la comparación de la hidrofiliidad/hidrofobicidad de un conjunto de materiales con características texturales diferentes.

Para concluir la caracterización de estos adsorbentes comerciales, se presentan las distribuciones de tamaño de partícula, en vía seca, para los carbones activados en polvo, en el *gráfico 2.43*. Las curvas mostradas corresponden con los promedios de 6 medidas realizadas para cada material. La *tabla 2.27* recoge los valores de $d(0.1)$, $d(0.5)$ y $d(0.9)$ (μm), que corresponden con los diámetros por debajo de los cuales se encuentran el

10, el 50 y el 90 % de la población de partículas [235], respectivamente.



Gráf. 2 43- Distribuciones de tamaño de partícula, en vía seca, para los carbones activados comerciales en polvo.

Tabla 2. 27- Valores de $d(0.1)$, $d(0.5)$ y $d(0.9)$ para los carbones activados comerciales en polvo.

Carbón	$d(0.1)$ (μm)	$d(0.5)$ (μm)	$d(0.9)$ (μm)
Darco® KB-G	4.06	16.76	37.41
Coconut	1.47	5.74	13.58
Wood	6.26	36.63	108.95

Las distribuciones son asimétricas para los 3 carbones en polvo, siendo unimodal en el caso de Darco® KB-G, y bimodales para Coconut y Wood. En lo que respecta a los valores de la moda, tamaño/s de partícula más comúnmente encontrado/s en la distribución [235], son sensiblemente inferiores en el caso de Coconut (principal: 7.10 μm , secundario: 200 μm), intermedio para Darco® KB-G (22.44 μm), y superiores para Wood (principal: 50.24 μm , secundario: 1002.37 μm). A la vista de estos resultados, se extrae que Coconutes el material con menor tamaño de partícula, encontrándose el 90 % de las mismas por debajo de

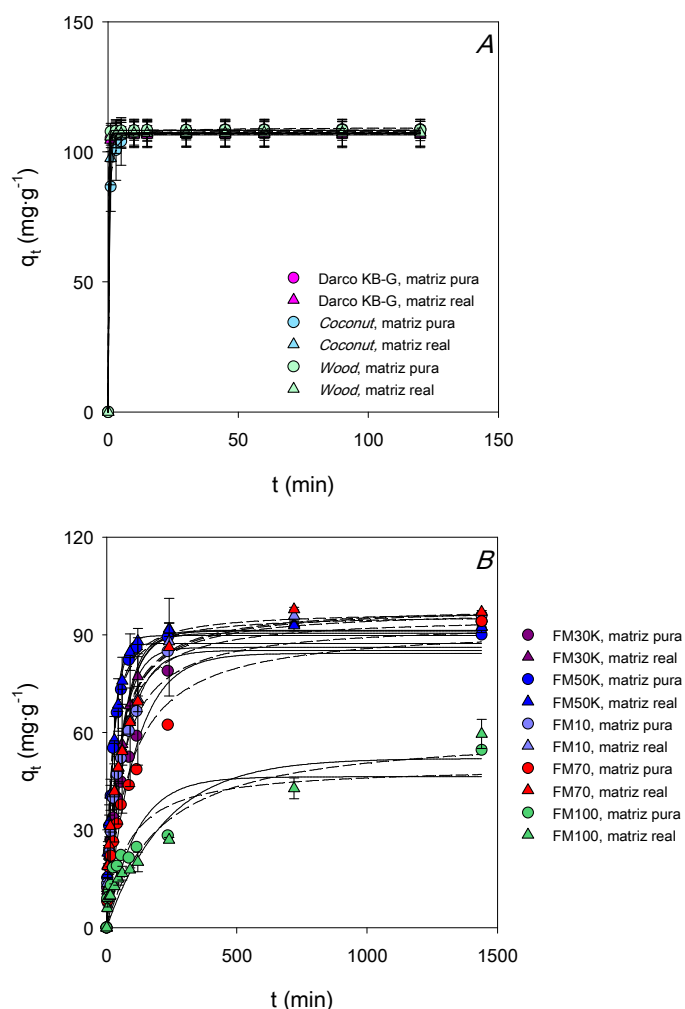
13.58 μm , seguido por Darco® KB-G, en el que el 90 % de la población es inferior a 37.41 μm , y, en último lugar, por *Wood*, donde la mayoría de las partículas son menores que 108.95 μm . De acuerdo con Marsh y Rodríguez-Reinoso [86], la dimensión de partícula es una propiedad relevante para los carbones activados en polvo que influye, entre otros aspectos, en la cinética de adsorción. La velocidad de adsorción parece depender inversamente del tamaño de partícula, de tal manera que, cuanto menor es el tamaño, más rápida será la adsorción [86]. Esto es lógico, puesto que, a mayor grado de división del material, mejor será el contacto entre las moléculas de adsorbato y las partículas de adsorbente, favoreciendo la eliminación. En consecuencia, *Coconut* parece presentar la distribución de tamaño de partícula más favorable para la retención del fungicida.

2.4.5.3 Cinéticas de adsorción

Las curvas q_t vs. t , incluidos los ajustes de los datos experimentales a los modelos cinéticos PPO y PSO, para la adsorción de IMZ, en matrices pura y real, por parte de los carbones activados comerciales, en polvo y tela, se presentan en el *gráfico 2.44*. Los parámetros estadísticos y cinéticos derivados se recopilan en las *tablas 2.28* y *2.29*.

Comenzando por los carbones en formato polvo, sus perfiles cinéticos, en ambas matrices, resultan prácticamente coincidentes, lo que impide extraer información preliminar del análisis visual de los mismos, siendo necesario recurrir a los parámetros estadísticos y cinéticos para discernir comportamientos. Para estos materiales, la reproducibilidad de las cinéticas es adecuada, tanto en matriz pura como real, como se deduce de las barras de error. Los estadísticos incluidos en la *tabla 2.28* revelan que ambos modelos cinéticos correlacionan satisfactoriamente los datos experimentales, proporcionando elevados R^2 y reducidos RMSE y E, siendo este último estadístico inferior al 10 % para todas las combinaciones

carbón-matriz consideradas. No obstante, en 5 de los 6 casos analizados, el modelo PSO da lugar a inferiores RMSE y E, lo que podría indicar quimisorción como RLS. En cuanto a la predicción de q_e , no se puede establecer cuál de los 2 modelos lo predice con mayor exactitud, puesto que en el 50 % de los casos es el modelo de Lagergren el que genera inferiores valores para $|\Delta q_e|$, mientras que el modelo de Ho lo hace para el 50 % restante. En cualquier caso, los valores de $|\Delta q_e|$ son reducidos, indicativo de una buena predicción de este parámetro por parte de ambos modelos. El modelo PPO subestima sutilmente este parámetro, mientras que el modelo PSO tiende, por lo general, a sobrestimarlos ligeramente.



Gráf. 2. 44- Cinéticas de adsorción de IMZ, en matrices pura y real: A) carbones activados en polvo y B) carbones activados en tela (pHi: natural y T: ambiental) (ajustes al modelo PPO: trazo continuo y ajustes al modelo PSO: trazo discontinuo).

En lo que concierne a los parámetros cinéticos, llama la atención que, a pesar de presentar características físico-químicas muy diferentes entre sí (consultar sección 2.4.5.2 *Caracterización de los carbones activados comerciales*), la capacidad de adsorción experimental en el equilibrio, para los 3 adsorbentes, en las 2 matrices, presenta un valor idéntico, en torno a $107.57 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ⁷². Esto podría ser consecuencia de la dosis utilizada, la cual podría provocar que el carbón activado se encontrase en condiciones de exceso, eliminando prácticamente la totalidad del IMZ presente en la fase líquida⁷³. No obstante, lo anterior podrá verificarse en la siguiente sección, en la que se estudiará la influencia de la dosis de adsorbente. Las capacidades de adsorción en el equilibrio alcanzadas posibilitan reducidos valores de concentración de IMZ remanente en fase líquida, en ambos tipos de agua: inferior a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para *Coconut y Wood*, y menor que $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para Darco® KB-G, lo que implica porcentajes de eliminación del fungicida elevados, entre 98.7 y 99.9 %. Las especies distintas del IMZ, presentes en el efluente real, parecen no afectar a q_e . Tampoco parecen influir significativamente en k_2 para Darco® KB-G y *Coconut*, observándose un valor inferior, pero de similar orden de magnitud, para *Wood* en efluente real respecto a matriz pura. En lo que atañe a $h_{0,2}$, no se observa un patrón común para los 3 adsorbentes en lo referente a la influencia de la matriz. Los t_e tampoco parecen depender del tipo de matriz y son reducidos, en torno a 1, 3 y 5 min para *Wood*, Darco® KB-G y *Coconut*, respectivamente, lo que hace de estos materiales una opción muy interesante para el tratamiento de este efluente real, con elevada carga contaminante.

De los valores de k_2 y t_e , se extrae que *Wood* es el carbón en polvo más rápido en la eliminación de IMZ, seguido por Darco® KB-G y, en última instancia, por *Coconut*. *Wood* se

⁷² Promedio de los valores de $q_{e,exp}$, para los 3 adsorbentes, en las 2 matrices estudiadas.

⁷³ De hecho, el valor promedio de $q_{e,exp}$ es prácticamente coincidente con la relación entre la cantidad de IMZ presente inicialmente en la fase fluida y la cantidad de carbón activado empleada.

sitúa en primera posición como consecuencia de su estructura porosa más desarrollada, a pesar de presentar un pH_{ZPC} mayor que Darco® KB-G, un contenido en cenizas superior a este carbón y a *Coconut*, un carácter más hidrófilo que estos adsorbentes y la distribución de tamaño de partícula más desfavorable. Por su parte, *Coconut* se sitúa en último lugar, a pesar de contar con el menor contenido mineral, la mayor hidrofobicidad y la distribución de tamaño de partícula más adecuada, lo que puede atribuirse a su estructura porosa menos desarrollada y a su superior pH_{ZPC} .

Continuando con los carbones en tela, sus perfiles cinéticos no se solapan, como se aprecia en el *gráfico 2.44B*, el cual permite adelantar el peor comportamiento de FM100 respecto al resto de telas. En términos globales, la reproducibilidad en matriz real es adecuada, registrándose las mayores desviaciones estándar para FM70. De la *tabla 2.29*, se deduce que los modelos cinéticos aplicados no se ajustan tan satisfactoriamente a los datos experimentales en comparación con los carbones en polvo. Por lo general, para el modelo PPO, los R^2 no son muy elevados, los RMSE son considerables, y los E son superiores al 10 %. En cuanto al modelo PSO, sus estadísticos parecen ser algo mejores, observándose mayores R^2 , inferiores RMSE y E más pequeños, inferiores o próximos al 10 % en el 70 % de los casos evaluados, lo que indicaría adsorción química como posible RLS. En referencia a la predicción de q_e , el modelo PSO lo predice con mayor exactitud en el 70 % de los casos, como así lo indica $|\Delta q_e|$. Al igual que ocurría con los carbones en polvo, el modelo PPO subestima el valor de q_e ; por su parte, el modelo PSO lo subestima en el 30 % de los casos y lo sobrestima en el 70 % restante. A pesar de que los estadísticos parecen indicar que la bondad de los ajustes no es tan buena como cabría desear, si se analiza de forma individual cada curva q_t vs. t con sus respectivas correlaciones, se observa, en términos generales, un buen acoplamiento entre los datos y las predicciones, como se aprecia, por ejemplo, en el *gráfico 2.45* para la tela FM10, en efluente real.

Capítulo 2- Resultados

Tabla 2. 28- Parámetros cinéticos y estadísticos de las cinéticas de adsorción de IMZ, en matrices pura y real, para los carbones activados comerciales en polvo (pHi: natural y T: ambiental).

Carbón	Matriz	$q_{e,exp}$	Modelo cinético PPO								Modelo cinético PSO						
			$q_{e,calc}$	Δq_e	k_1	$h_{0,1}$	R^2	RMSE	E	$q_{e,calc}$	Δq_e	k_2	$h_{0,2}$	R^2	RMSE	E	
Polvo	Darco® KB-G	Pura	107.16 ± 2.90	107.13	0.03	4.01	429.21	0.999	0.26	0.17	107.33	-0.17	0.45	5190.64	1.000	0.09	0.07
		Real	106.61 ± 5.07	106.54	0.07	4.01	427.34	0.999	0.24	0.16	106.73	-0.12	0.46	5216.15	1.000	0.08	0.06
	Coconut	Pura	108.56 ± 3.28	107.13	1.43	1.62	173.50	0.995	2.29	1.69	109.31	-0.75	0.04	421.79	0.999	0.41	0.31
		Real	107.40 ± 5.16	107.16	0.25	2.41	258.69	0.999	0.44	0.28	107.98	-0.57	0.09	1100.59	0.999	0.65	0.52
	Wood	Pura	108.40 ± 3.19	108.28	0.13	5.34	578.60	1.000	0.14	0.10	108.34	0.06	1.50	17612.23	1.000	0.08	0.06
		Real	107.26 ± 5.13	107.10	0.15	4.43	474.95	1.000	0.17	0.12	107.23	0.02	0.69	7925.95	1.000	0.03	0.03

$q_{e,exp}$: valor experimental de q_t para $t = 120$ min.

$$\Delta q_e = (q_{e,exp} - q_{e,calc}).$$

Unidades: $q_{e,exp}$, $q_{e,calc}$, Δq_e : $mg \cdot g^{-1}$; k_1 : min^{-1} ; k_2 : $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$; $h_{0,1}$, $h_{0,2}$: $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$; E (%).

Capítulo 2- Resultados

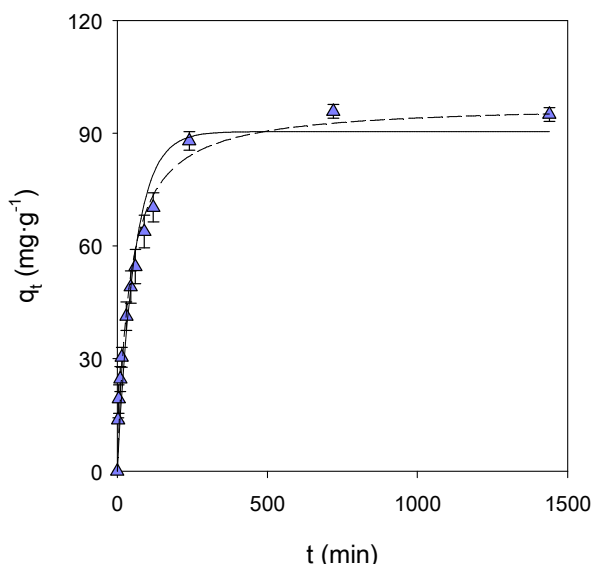
Tabla 2. 29- Parámetros cinéticos y estadísticos de las cinéticas de adsorción de IMZ, en matrices pura y real, para los carbones activados comerciales en tela (pHi: natural y T: ambiental).

Carbón	Matriz	q _{e,exp}	Modelo cinético PPO							Modelo cinético PSO							
			q _{e,calc}	Δq _e	k ₁	h _{0,1}	R ²	RMSE	E	q _{e,calc}	Δq _e	k ₂	h _{0,2}	R ²	RMSE	E	
Tela	FM30K	Pura	94.14	85.14	8.98	0.014	1.21	0.922	7.79	23.54	98.80	-4.66	0.0002	1.95	0.970	5.84	16.03
		Real	92.44 ± 0.20	91.33	1.11	0.018	1.61	0.981	4.52	16.05	99.04	-6.60	0.0003	2.94	0.989	4.66	10.26
	FM50K	Pura	90.00	87.32	2.69	0.039	3.36	0.992	2.83	6.81	96.17	-6.17	0.0006	5.55	0.993	2.99	5.04
		Real	92.34 ± 1.70	89.69	2.65	0.037	3.35	0.984	4.12	10.28	97.18	-4.83	0.0006	5.67	0.994	2.81	5.15
	FM10	Pura	95.83	86.07	9.75	0.019	1.62	0.938	7.33	19.48	95.59	0.24	0.0003	2.74	0.982	4.55	10.34
		Real	95.01 ± 1.85	90.42	4.59	0.017	1.56	0.947	7.30	21.29	97.80	-2.79	0.0003	2.87	0.981	5.07	12.67
	FM70	Pura	94.10	84.28	9.82	0.009	0.79	0.900	8.35	28.87	92.73	1.37	0.0001	0.86	0.958	6.99	26.32
		Real	96.92 ± 0.57	91.12	5.80	0.017	1.54	0.941	7.78	22.30	98.73	-1.81	0.0002	1.95	0.980	5.69	16.88
	FM100	Pura	54.61	46.34	8.27	0.009	0.41	0.720	7.38	39.44	49.57	5.04	0.0003	0.74	0.829	5.89	28.11
		Real	59.47 ± 4.48	51.98	7.49	0.004	0.23	0.860	6.04	41.59	60.62	-1.15	8.3·10 ⁻⁵	0.30	0.901	5.09	36.49

q_{e,exp}: valor experimental de q_t para t = 1440 min.

$$\Delta q_e = (q_{e,exp} - q_{e,calc})$$

Unidades: q_{e,exp}, q_{e,calc}, Δq_e: mg·g⁻¹; k₁: min⁻¹; k₂: g·mg⁻¹·min⁻¹; h_{0,1}, h_{0,2}: mg·g⁻¹·min⁻¹; E (%).



Gráf. 2. 45- Cinética de adsorción de IMZ, en matriz real, para la tela de carbón activado FM10.

En cuanto a los parámetros cinéticos, considerando todas las telas excepto FM100, cuyo comportamiento se analizará individualmente con posterioridad, los valores experimentales de q_e son similares para todas las telas, en ambas matrices, en torno a $93.97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ⁷⁴, capacidades que dan lugar a concentraciones de fungicida remanente en fase líquida reducidas, inferiores a $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y a porcentajes de eliminación elevados, superiores al 99 %. Para este conjunto de telas, al igual que sucedía con los carbones en polvo, q_e no se ve afectada por el tipo de matriz, observación extensible a k_2 . Para $h_{0,2}$, se visualizan diferentes comportamientos respecto a la matriz en función de la tela: así, para FM50K y FM10 los valores obtenidos para ambos tipos de agua son idénticos, mientras que para FM30K y FM70 son del mismo orden de magnitud, pero mayores para efluente real. Las observaciones extraídas para $h_{0,2}$ deben, para este conjunto de materiales, interpretarse con cierta cautela, puesto que se trata de una magnitud derivada de 2 parámetros cinéticos (q_e y h_2) obtenidos de correlaciones con una bondad de ajuste algo limitada de acuerdo con los estadísticos resultantes. En cuanto a t_e , para esta familia de materiales, no se puede hacer

⁷⁴ Promedio de los valores de $q_{e,exp}$, de los carbones en tela (excepto FM100), en las 2 matrices estudiadas.

una comparativa del efecto matriz, debido a la escasez de puntos experimentales en el tramo de elevados tiempos de contacto adsorbato-adsorbente para matriz pura, consecuencia de la cantidad disponible limitada de estas telas. Para matriz real, que es la que verdaderamente interesa de cara a una posible aplicación real de estos materiales, t_e resulta inferior para las telas de la serie *knitted* (≈ 240 min) en comparación con las de la serie *woven* (≈ 720 min).

Por tanto, en cuanto a la rapidez en la eliminación de este plaguicida por parte de las telas, puesto que los valores de k_2 son similares para FM30K, FM50K, FM10 y FM70, en ambas matrices, si se recurren a los valores de t_e , se infiere que las telas correspondientes a la serie *knitted* parecen ser más rápidas que las telas de la serie *woven*.

Desde el punto de vista textural, las telas de ambas series presentan una porosidad similar, si bien es cierto que FM30K y FM50K tienen una componente microporosa mayor y un diámetro medio de poro ligeramente inferior, lo que debería, en todo caso, afectar negativamente a la velocidad de adsorción debido a limitaciones difusionales. Asimismo, las telas *knitted* presentan mayores f_h (y, por tanto, inferior hidrofobicidad) respecto a las *woven*, aspecto que debería ir en detrimento de la rapidez de adsorción para el primer grupo de materiales respecto al segundo. Sin embargo, los pH_{ZPC} de FM30K y FM50K son inferiores a los correspondientes a FM10 y FM70, característica que podría explicar la mayor rapidez del grupo *knitted*.

En lo que concierne a la tela *woven* FM100, sus perfiles cinéticos en matrices pura y real presentan un desarrollo similar. Para esta tela, se registran los estadísticos de peor calidad, por lo que sacar conclusiones de los parámetros cinéticos resultantes es arriesgado. En términos generales, se puede afirmar que esta tela es la más lenta en la eliminación de IMZ, de hecho, no se intuye meseta de estabilización en los perfiles. Además, su capacidad de

adsorción es considerablemente inferior a la del resto de telas. Su peor comportamiento debe estar relacionado con sus características constructivas, ya que sus parámetros texturales son idénticos a los del resto de las telas, su pH_{ZPC} es similar a los de las telas de su serie, su contenido en cenizas es semejante al de este grupo de materiales y su hidrofobicidad es intermedia. Si se analiza la *tabla 2.7*, se observa que FM100 tiene una densidad superficial entre 1.4 y 2 veces superior al resto de telas. Esto implica que, para una dosis determinada de adsorbente, la superficie del fragmento de FM100 a emplear es inferior a la correspondiente al fragmento equivalente de cualquiera de las otras telas, por lo que la fracción de adsorbente en contacto directo con el adsorbato es menor, lo cual va en detrimento tanto de la velocidad como de la capacidad de adsorción.

En lo que respecta al manejo de las telas, es importante destacar que mientras que las telas de la serie *knitted* se cortan con facilidad, sin deshilacharse, tal y como informa su ficha técnica, las correspondientes a la serie *woven* se deshilachan durante el corte y desprenden pequeños fragmentos durante su uso en fase líquida, lo que requeriría, en una aplicación real de estos materiales, una etapa posterior de separación (por ejemplo, filtración) que alargaría el proceso y lo encarecería.

Desde el punto de vista estrictamente cinético, los carbones activados en polvo empleados, especialmente *Wood*, se comportan mejor en la adsorción de IMZ, en ambas matrices, con superiores k_2 ($0.04 - 1.50 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) e inferiores t_e ($1 - 5 \text{ min}$), en comparación con las telas de carbón activado utilizadas (k_2 : $0.0001 - 0.0006 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ y t_e : $240 - 720 \text{ min}$ ⁷⁵). Diversos autores, como es el caso de Cukierman [236], indican que las telas tienden a exhibir un mejor comportamiento cinético en comparación con los formatos tradicionales debido a la conexión directa de su red de microporos con la superficie externa del material, lo cual

⁷⁵ Valores para todas las telas, excepto FM100.

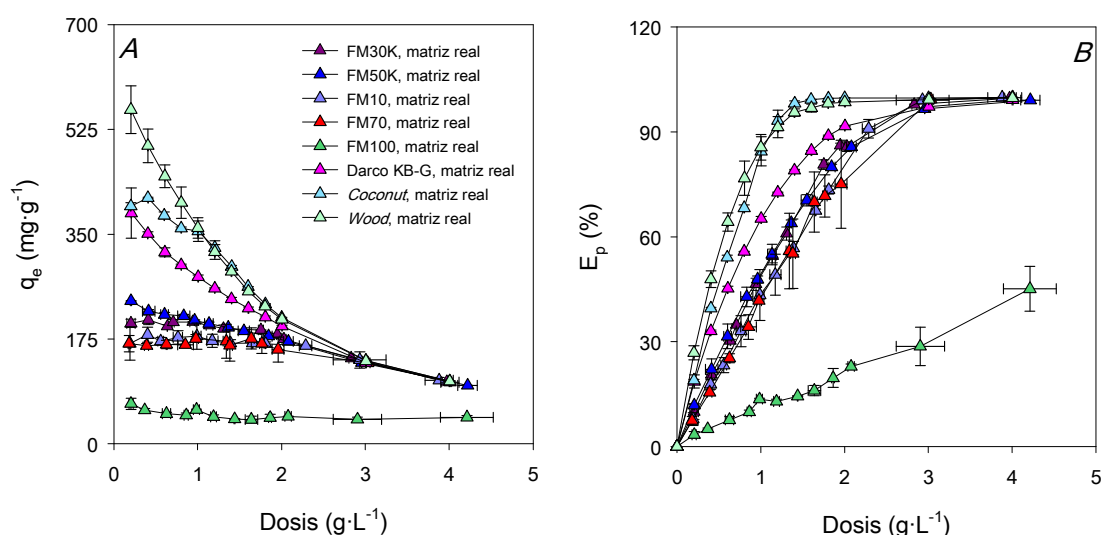
disminuye, entre otros fenómenos, la resistencia a la transferencia de masa. Sin embargo, en esta Tesis, se observa el patrón opuesto. El mejor desarrollo cinético de los carbones en polvo frente a las telas podría estar relacionado con el grado de división, que posibilitaría un contacto más íntimo adsorbato-adsorbente para el primer grupo de materiales frente al segundo. A lo anterior, habría que sumar la estructura porosa más desarrollada de los adsorbentes en polvo, especialmente, en los casos de Darco® KB-G y *Wood*. En lo relativo a la capacidad de adsorción, los carbones en polvo también parecen funcionar mejor en comparación con las telas; no obstante, este aspecto se analizará en mayor profundidad en la siguiente sección.

2.4.5.4 Efecto de la dosis de adsorbente en la eliminación de IMZ e isothermas de adsorción

Al obtener las isothermas de adsorción mediante el método de modificación de la masa de adsorbente, se ha podido estudiar el efecto de su dosis en la eliminación de IMZ. De este modo, el *gráfico 2.45* presenta la evolución de la capacidad de adsorción en el equilibrio y de la eliminación porcentual de IMZ (calculada mediante la *ecuación 2.29*) en función de la dosis, para ambos grupos de materiales, en matriz real.

A la vista de dicho gráfico, se extrae que mientras q_e decrece con el incremento de la dosis de adsorbente (también para FM100, aunque no lo parezca por motivos de escala), E_p aumenta notablemente hasta llegar a una dosis determinada, a partir de la cual, se estabiliza (para FM100, no se observa dicha estabilización). Estos comportamientos han sido visualizados por numerosos investigadores [237, 238, 239, 240, 241, 242], para diferentes sistemas de adsorción en fase líquida.

El descenso de q_e con el aumento de la dosis es atribuible a la insaturación de los centros de adsorción [237, 238], es decir, al emplear mayores dosis de adsorbente, existirá en el sistema un mayor número de sitios de adsorción, pero no todos serán ocupados por las moléculas de IMZ, una parte quedará libre y no será útil en el proceso de eliminación, lo que provoca la disminución de la capacidad de adsorción unitaria. El ascenso de E_p con el incremento de la dosis es achacable al aumento del área superficial disponible para la adsorción y al incremento del número de centros de adsorción [238, 241], y la estabilización de esta magnitud a elevadas dosis puede ser fruto de la aglomeración de las partículas de adsorbente (en el caso de los carbones en polvo), fenómeno que merma dicha área superficial y aumenta la longitud del recorrido de difusión [237], además de la insaturación ya comentada. La variación de q_e con la dosis es más pronunciada para los adsorbentes en polvo respecto a los carbones en tela, mientras que la evolución de E_p con esta variable guarda similitud para todos los materiales evaluados, excepto FM100.



Gráf. 2. 46- Influencia de la dosis de adsorbente en la capacidad de adsorción de IMZ en el equilibrio (A) y en la eliminación porcentual de IMZ (B)⁷⁶.

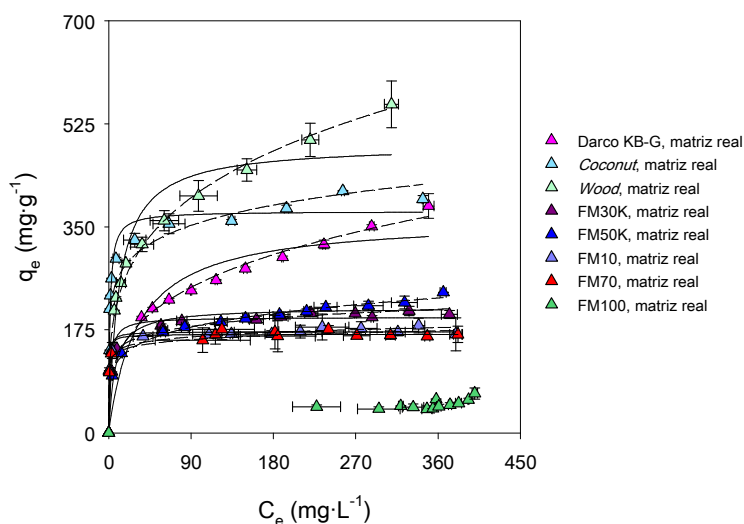
⁷⁶ En el caso de las telas, los datos experimentales incluyen también las barras de error correspondientes a la dosis de adsorbente. Esto es debido a la dosificación más compleja de estos materiales.

En la literatura, se han localizado 2 interpretaciones diferentes para el concepto de *dosis óptima*. En este sentido, Harrache *et al.* [240] consideran como dosis óptima aquella que proporciona el mayor valor de q_e , mientras que la mayoría de los investigadores, como es el caso de Wong *et al.* [243], entienden como dosis óptima aquella que permite alcanzar la mayor eliminación porcentual de adsorbato y, a partir de la cual, no se produce mejora en dicha magnitud, la cual se mantiene estable o decrece ligeramente.

El enfoque adecuado del concepto podría depender de las circunstancias del caso real objeto de estudio. A tal respecto, si la concentración final de adsorbato en el medio permitida no ha de ser excesivamente reducida y se pretende que el proceso sea lo más económico posible, se podría optar por una dosis de adsorbente que permita un elevado valor de q_e ; sin embargo, si la concentración límite es muy estricta, será preciso recurrir a una dosis que nos permita alcanzar el mayor valor de E_p , escenario que suele ser el más frecuente, aunque económicamente implique un mayor desembolso. Atendiendo a este último criterio, la dosis óptima para Darco® KB-G y las telas (excepto FM100) está en torno a $3 - 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, para *Wood* es $1.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y para *Coconut* $1.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A partir de estas dosis, E_p se mantiene prácticamente constante, por lo que utilizar más cantidad de adsorbente, no solo no mejoraría el resultado, sino que encarecería el proceso. Para FM100, no se puede establecer la dosis óptima debido a la ausencia de meseta en la curva E_p vs. dosis. A raíz de estos resultados, se infiere que la dosis utilizada en la obtención de las cinéticas de adsorción y en el estudio de la reutilización de estos materiales ($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), implica que el carbón activado se encuentre en condiciones de exceso. De haber optado por una dosis inferior a $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en la realización de dichos ensayos, los diferentes materiales se hubieran encontrado en diferente coyuntura, por ejemplo, si se hubiera aplicado una dosis de $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, *Coconut* y *Wood* se encontrarían prácticamente en exceso, mientras que las telas estarían lejos de dicha condición, por lo que la situación no sería ecuánime para todos los adsorbentes.

En el apartado anterior, se determinó que, de los carbones en polvo, *Coconut* presentaba el peor comportamiento cinético, con un t_e ligeramente mayor y con un valor de k_2 inferior respecto a *Woody* y Darco® KB-G; sin embargo, desde el punto de vista de la dosis, tiene un comportamiento análogo a *Woody* y mejor que Darco® KB-G, lo cual podría estar relacionado con su distribución de tamaño de partícula, entre otras posibles causas.

Por otra parte, el gráfico 2.47 presenta las curvas q_e vs. C_e , con los ajustes de los datos experimentales a los modelos de Langmuir y Freundlich, para los carbones activados comerciales. Los parámetros derivados de dichas correlaciones se recopilan en la tabla 2.30.



Gráf. 2. 47- Isotermas de adsorción de IMZ a 25 °C, en matriz real, para los carbones activados comerciales (ajustes al modelo de Langmuir: trazo continuo y ajustes al modelo de Freundlich: trazo discontinuo).

Para la tela FM100, de forma similar a lo que ocurría inicialmente para PalCan, las dosis utilizadas parecen ser insuficientes, como refleja su curva q_e vs. C_e , con ausencia de puntos en el tramo correspondiente a bajas-medias C_e . Las opciones posibles en este caso serían:

- 1) Emplear mayores dosis de tela.

- 2) Obtener la isoterma mediante el método de variación de la concentración inicial de IMZ, como se hizo con PalCan (ello requeriría hacer diluciones del efluente real con agua de la red de abastecimiento empleada en la compañía hortofrutícola, a fin de no alterar la naturaleza de la matriz).
- 3) Y obtener la isoterma por modificación del volumen de disolución.

Las 3 opciones fueron descartadas, ya que cualquiera de ellas implicaría consumir más tela FM100 y gastar más volumen de efluente real. Hay que tener en cuenta, que se dispone de una cantidad limitada de esta tela, y puesto que su peor comportamiento cinético y en el equilibrio en comparación con el resto de los materiales es más que evidente, es preferible reservar la tela restante para los ensayos de reutilización, con el objetivo de comprobar si este material pudiera presentar algún tipo de ventaja en este sentido. Respecto a la disponibilidad de agua real para la realización de los ensayos, si bien es cierto que la compañía hortofrutícola siempre ha mostrado buena disposición para la cesión de la misma, hay que tener presente que, en la línea de pulverización, no siempre emplean IMZ como agente fungicida, hay épocas concretas del año en las que sustituyen este producto fitosanitario por otros fungicidas naturales tales como clavo y tomillo, por lo que el suministro continuo del caldo de pulverización con IMZ no está garantizado. Estos motivos obligan a adoptar una actitud conservadora en la utilización de ambos recursos.

Analizando los estadísticos contemplados en la *tabla 2.30*, se extrae que si bien es cierto que los R^2 no son muy elevados y los RMSE son altos, ambos modelos parecen ajustar adecuadamente los datos experimentales, proporcionando valores de E inferiores o próximos al 10 %. El modelo de Langmuir correlaciona mejor los datos de *Coconut* y FM70, mientras que el modelo de Freundlich lo hace para Darco® KB-G, *Wood* y las telas de la serie *knitted*. En el caso particular de FM10, los 2 modelos dan lugar a estadísticos similares.

Capítulo 2- Resultados

Tabla 2. 30- Parámetros de equilibrio y estadísticos de las isotermas de adsorción de IMZ a 25 °C, en matriz real, para los carbones activados comerciales.

Carbón	Modelo de Langmuir							Modelo de Freundlich						
	q_{mon} ($mg \cdot g^{-1}$)	K_L ($L \cdot mg^{-1}$)	AR ($L \cdot g^{-1}$)	R_L	R^2	RMSE	E (%)	K_F [$(mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n}$]	n	1/n	R^2	RMSE	E (%)	
Polvo Darco® KB-G		363.63	0.03	11.45	0.069	0.915	30.92	13.19	66.26	3.42	0.29	0.994	7.99	2.84
	<i>Coconut</i>	376.27	0.72	270.80	0.003	0.966	23.09	8.11	192.19	7.42	0.13	0.927	33.89	14.73
	<i>Wood</i>	489.53	0.09	43.91	0.026	0.932	41.99	14.28	123.11	3.82	0.26	0.990	15.85	6.79
Tela	FM30K	196.42	0.55	107.89	0.004	0.970	10.22	5.15	111.18	9.26	0.11	0.985	7.08	3.28
	FM50K	212.57	0.15	31.46	0.016	0.947	14.82	7.30	81.57	5.70	0.18	0.996	4.29	2.15
	FM10	171.65	1.92	329.14	0.001	0.985	6.16	3.26	120.69	14.99	0.07	0.981	6.83	3.66
	FM70	167.30	2.13	356.98	0.001	0.986	5.72	2.97	118.04	15.34	0.07	0.974	7.81	4.63
	FM100	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.

n.c.: dato no calculado.

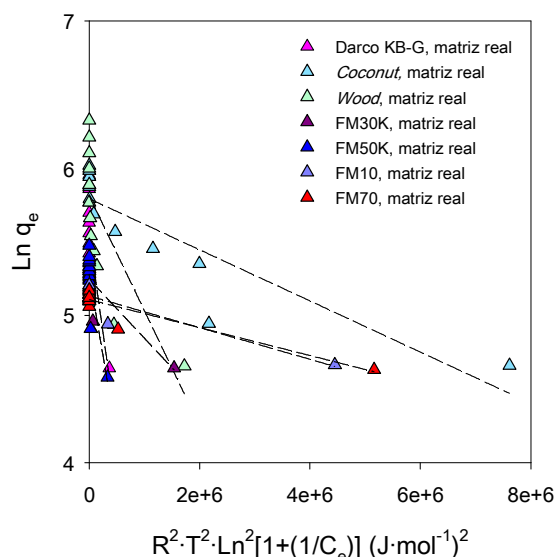
Por tanto, atendiendo a lo anterior, la retención de IMZ para *Coconut* y FM70 podría transcurrir mediante la formación de una monocapa de moléculas de fungicida sobre la superficie de estos materiales, mientras que para Darco® KB-G, *Wood* y las telas *knitted* podría ocurrir a través del establecimiento de múltiples capas de moléculas de IMZ. Sin embargo, cuando ambos modelos proporcionan un ajuste adecuado para la misma batería de datos experimentales, apostar por un mecanismo u otro resulta osado.

El buen ajuste de ambos modelos en todos los casos, de acuerdo con los valores del estadístico E, permite comparar los parámetros correspondientes, observándose los siguientes comportamientos:

- 1) q_{mon} aumenta en el siguiente orden: FM70 < FM10 < FM30K < FM50K < Darco® KB-G < *Coconut* < *Wood*, por lo que los carbones en polvo, especialmente *Wood*, presentan un mayor poder de remoción de IMZ del efluente real respecto a las telas. Asimismo, las telas de la serie *knitted* presentan una capacidad de adsorción ligeramente superior a las telas FM10 y FM70 de la serie *woven*. Cabe destacar el mejor comportamiento de *Coconut* respecto a Darco® KB-G, lo que podría deberse a ciertas características físico-químicas más adecuadas del primer carbón respecto al segundo, tales como: mayor pureza (inferior contenido en elementos polares y cenizas), superior hidrofobicidad y mejor distribución de tamaño de partícula, a pesar de presentar un pH_{ZPC} neutro. El mejor comportamiento de las telas *knitted* frente a las *woven* podría ser consecuencia de sus pH_{ZPC} más ácidos, como también se indicó previamente en el estudio de las cinéticas de adsorción.
- 2) En cuanto a AR, en términos generales, se observa una mayor afinidad relativa por el IMZ en aquellos materiales con un carácter hidrofóbico más acusado.

- 3) Los valores de R_L oscilan entre 0 y 1, por lo que la adsorción de IMZ por parte de los materiales evaluados, en las condiciones adoptadas, constituye un proceso de naturaleza favorable [121], siendo más favorable para FM10, FM70 y *Coconut* (inferiores valores de R_L).
- 4) K_F aumenta del siguiente modo: Darco® KB-G < FM50K < FM30K < FM70 < FM10 < *Wood* < *Coconut*. En esta ocasión, no existe correspondencia entre los patrones de q_{mon} y K_F , como sí se pudo observar para PalCan, la serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G en la sección 2.4.3.3 *Isotermas de adsorción*.
- 5) Los valores de n oscilan entre 1 y 10, siendo ligeramente superiores a 10 para FM10 y FM70. Esto ratifica la naturaleza favorable del proceso de adsorción [166], ya indicada por el parámetro R_L .
- 6) En lo que respecta a $1/n$, por un lado, adopta valores inferiores a la unidad, propios de quimisorción [121], y por otro, estos valores son reducidos, lo que revelaría una fuerte interacción entre las moléculas del pesticida y los adsorbentes estudiados [216].

Para estos adsorbentes comerciales, a excepción de FM100, los datos de las isotermas de adsorción fueron también correlacionados al modelo de Dubinin-Radushkevich, en su versión linealizada para fase líquida, al igual que se realizó en la primera parte del capítulo para PalCan, serie CA-PalCan-X y Darco® KB-G. El *gráfico 2.48* presenta dichas correlaciones, mientras que los parámetros correspondientes se recogen en la *tabla 2.31*.



Gráf. 2. 48- Representación del modelo de Dubinin-Radushkevich para fase líquida linealizado para los carbones activados comerciales (excepto FM100).

Tabla 2. 31- Parámetros derivados del modelo de Dubinin-Radushkevich para fase líquida linealizado para los carbones activados comerciales (excepto FM100).

Material		q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	β ($mol \cdot J^{-1}$) ²	E_{ads} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	R^2	RMSE	E (%)
Polvo	Darco® KB-G	258.92	$2.68 \cdot 10^{-6}$	0.43	0.537	62.24	20.79
	Coconut	327.73	$1.74 \cdot 10^{-7}$	1.70	0.785	48.07	16.24
	Wood	335.12	$7.80 \cdot 10^{-7}$	0.80	0.585	102.65	28.09
Tela	FM30K	189.84	$4.00 \cdot 10^{-7}$	1.12	0.779	15.65	6.57
	FM50K	196.59	$2.20 \cdot 10^{-6}$	0.48	0.713	23.32	10.05
	FM10	169.19	$1.08 \cdot 10^{-7}$	2.16	0.849	8.87	3.79
	FM70	165.09	$9.49 \cdot 10^{-8}$	2.30	0.862	8.30	3.58
	FM100	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.

n.c.: dato no calculado.

Como se observa en la tabla anterior, los R^2 no son elevados, en especial, para Darco® KB-G y Wood, los materiales con inferiores R_{mic} . Para estos 2 adsorbentes, los RMSE y E son considerables, por lo que no es conveniente extraer conclusiones a partir de sus valores de E_{ads} . Para el resto de los carbones, los R^2 son superiores, los RMSE inferiores

y los E son menores o próximos al 10 %. Para este último grupo de materiales, los valores de E_{ads} son típicos de adsorción física [219]. El parámetro q_m aumenta de acuerdo con el siguiente orden: FM70 \approx FM10 < FM30K < FM50K < Darco® KB-G < *Coconut* < *Wood*, tendencia también observada para q_{mon} , existiendo correspondencia entre los valores de ambos parámetros, para cada adsorbente, siendo las diferencias más acusadas para Darco® KB-G y *Wood*.

2.4.5.5 Reutilización

Uno de los principales hándicaps que siempre se achaca a la adsorción sobre carbón activado en comparación con otras técnicas de tratamiento de efluentes contaminados es qué hacer con este adsorbente una vez ha sido utilizado. En este punto, existen 3 alternativas posibles:

- 1) Desechar directamente este material.
- 2) Proceder a su regeneración.
- 3) Tratar de reutilizarlo, sin regenerarlo previamente.

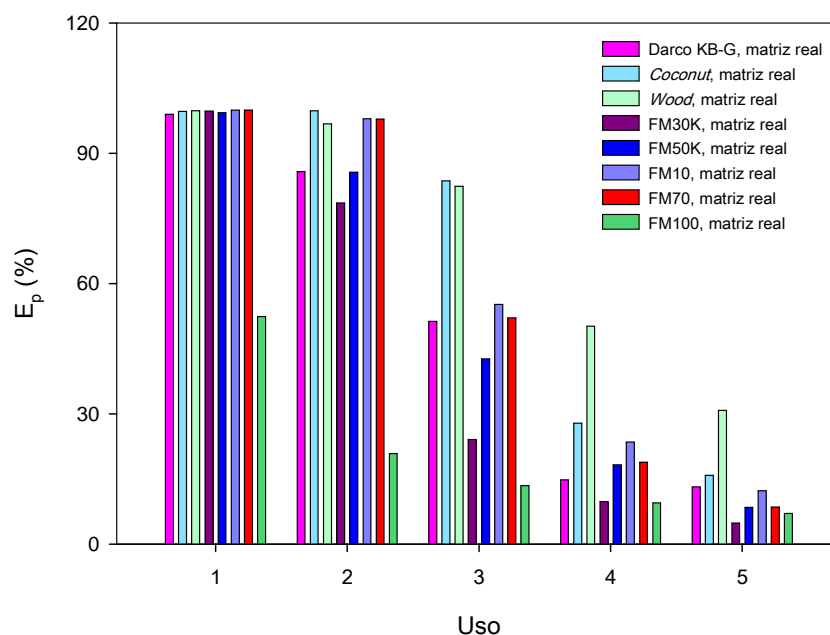
La primera opción es la más drástica, tanto desde el punto de vista medioambiental como desde la perspectiva económica, ya que por un lado, se genera una gran cantidad de material contaminante que debe ser convenientemente gestionado y, por otro, se requiere de una mayor inversión de capital para poder adquirir nuevo carbón activo que permita continuar con el proceso de tratamiento [244].

La segunda opción parece más acertada que la primera, al menos desde el prisma medioambiental, existiendo diferentes opciones para regenerar el carbón saturado, tal y como mencionan McQuillan y colaboradores en su *review* [245], entre las que mencionan la

regeneración electroquímica, microbiana, química y térmica, algunas ya implementadas a escala industrial y otras en fase de estudio. Sin embargo, la mayoría de los procesos regenerativos presentan una serie de inconvenientes asociados [244, 245]:

- 1) La regeneración *in-situ* no siempre es factible, por lo que se requiere el transporte del carbón activado saturado hacia la planta de regeneración y, una vez regenerado, su traslado de vuelta hacia la planta de tratamiento.
- 2) En función del tipo de regeneración, el coste energético puede ser muy elevado, como es el caso de la regeneración térmica.
- 3) La regeneración conlleva una pérdida de material inevitable.
- 4) Evitar los cambios físicos, químicos y/o texturales en el carbón es prácticamente imposible.
- 5) Pueden generarse problemas medioambientales adicionales.
- 6) No es posible restaurar, al 100 %, la tasa de eliminación inicial.

Una vía intermedia entre desechar el carbón activado tras su primer uso y proceder a su regeneración una vez saturado, es reutilizarlo, sin aplicar entre sus usos sucesivos procesos de reactivación. De hecho, el reuso debe ser una fase previa a la regeneración de este adsorbente. En esta Tesis, se ha estudiado la posibilidad de reutilización de los carbones comerciales en polvo y tela en la eliminación de IMZ en matriz real. De este modo, el *gráfico 2.49* plasma la evolución del parámetro E_p con el número de usos para dichos materiales.



Gráf. 2. 49- Evolución de la eliminación porcentual de IMZ con el número de usos para los carbones activados comerciales, en matriz real: ensayos de reutilización.

En lo relativo a los carbones en polvo, Darco® KB-G es el que exhibe peores resultados, pudiendo reutilizarse 2 veces consecutivas, con tasas de eliminación por encima del 85 %; sin embargo, a partir del segundo uso, el porcentaje de eliminación cae desde un 51 hasta un 13 %. Por su parte, *Coconut* y *Wood* pueden utilizarse durante 3 ciclos de tratamiento, manteniendo la eliminación porcentual superior al 80 %. Del tercer uso en adelante, E_p disminuye, mostrando *Wood* un mejor comportamiento respecto a *Coconut*, lo que puede atribuirse a la textura porosa más desarrollada del carbón obtenido a partir de madera. Las telas *knitted* y las *woven* (excepto FM100) pueden utilizarse durante 2 ciclos, manteniendo la tasa de remoción de IMZ en torno al 80 % en los casos de FM30K y FM50K, y prácticamente inalterada respecto al primer uso para FM10 y FM70. La evolución a partir del segundo uso guarda similitud con la tendencia visualizada para Darco® KB-G. En el apartado precedente, se determinó que las telas del grupo *woven* presentan unas capacidades de adsorción de IMZ en el equilibrio ligeramente inferiores a las telas *knitted*

(consultar *tabla 2.30*); sin embargo, FM10 y FM70 se comportan mejor al ser reutilizadas, lo cual podría guardar conexión con sus volúmenes de mesoporo ligeramente mayores y con su superior hidrofobicidad (ver *tablas 2.23 y 2.26*). En lo que atañe a FM100, no muestra ninguna ventaja en lo que se refiere a la reutilización: de hecho, tras su primer uso, la tasa de eliminación de fungicida decrece en un 60 %.

En definitiva, los mejores candidatos para la reutilización son, sin duda, *Wood* y *Coconut*, seguidos por FM10 y FM70. Es importante destacar que, en esta Tesis, la viabilidad del reuso de estos materiales se ha centrado en la tasa de remoción del IMZ. Sería aconsejable estudiar la viabilidad en términos cinéticos, puesto que la aplicación reiterada de estos materiales podría mermar su velocidad de adsorción.

2.5 Conclusiones

Para finalizar, se exponen los resultados destacables del presente capítulo:

Lavado de los carbonizados y rendimientos de producción:

- ✓ Se precisan al menos 4 etapas de extracción Soxhlet con agua calidad Milli-Q® en el lavado de los carbonizados, para lograr estabilizar el pH, la conductividad eléctrica y la concentración de fosfatos en los líquidos que se generan en esta fase. Prolongar el lavado más allá de 4 etapas no es recomendable, pues las magnitudes anteriores permanecen estables y aumenta el consumo eléctrico, de agua y tiempo.
- ✓ Los carbones activados sintetizados tienden a acidificar el pH del medio, comportándose como *carbones tipo L*. Esta tipología de carbones resulta especialmente versátil en la adsorción de contaminantes de naturaleza básica (catiónica). En este sentido, podrían

constituir buenos candidatos para eliminar metales pesados en fase acuosa.

- ✓ Para los 3 adsorbentes, el volumen de agua consumido en el lavado del carbonizado correspondiente resulta inferior al volumen de agua contaminada con IMZ (100 mg·L⁻¹, pH 3.4) que puede ser tratado con la cantidad de carbón activado producida, aspecto positivo para la sostenibilidad del proceso de síntesis.
- ✓ Los rendimientos de producción obtenidos son los habituales en la fabricación de carbones activados mediante impregnación húmeda con H₃PO₄.

Caracterización del biosorbente y de los carbones activados sintetizados:

- ✓ Los restos de poda de *Phoenix canariensis* presentan una estructura porosa escasamente desarrollada en la región micro-mesoporosa. Desde el punto de vista químico, se trata de un residuo vegetal de naturaleza ligeramente ácida, alto contenido en cenizas y fuerte carácter hidrofílico.
- ✓ A partir de este desecho poco poroso ($S_{\text{BET}} = 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), se ha logrado sintetizar carbones activados micro-mesoporosos, con porosidad muy desarrollada, con S_{BET} considerables entre 988 y 1305 m²·g⁻¹. El aumento de la temperatura de activación-carbonización desde 450 a 550 °C resulta beneficioso para todos los parámetros texturales, mientras que el incremento de 550 a 650 °C solo conduce a una mejora de V_{mes} y D_p . Estos adsorbentes presentan carácter fuertemente ácido, elevada proporción de cenizas y naturaleza hidrófila. Su alto contenido mineral y su baja hidrofobicidad afectan negativamente a su capacidad de adsorción de IMZ. En trabajos futuros, sería interesante abordar la desmineralización de estos materiales, por ejemplo, mediante tratamiento con HCl y HF, a fin de disminuir su contenido en cenizas y fomentar su hidrofobicidad.

Adsorción de IMZ en matriz pura, a concentraciones moderadas:

- ✓ Desde el punto de vista cinético, en términos generales, el modelo PSO proporciona una mejor correlación matemática de los datos experimentales y predice con mayor exactitud el parámetro $q_{e,calc}$.
- ✓ El incremento de la concentración inicial de IMZ y del pH inicial produce un aumento de $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$. A pH inicial 7, el carbón activado obtenido a 550 °C alcanza una $q_{e,calc}$ próxima a la del carbón activado comercial. De las 3 temperaturas evaluadas, por lo general, se logran mayores $q_{e,calc}$ y $h_{0,2}$ a 25 °C. La modificación de estas 3 variables no induce alteraciones significativas en los t_e , que pueden aceptarse como reducidos para los carbones sintetizados a 550 y 650 °C, aspecto beneficioso para su posible aplicación a escala real.
- ✓ Termodinámicamente, la adsorción de IMZ sobre los carbones activados generados constituye un proceso espontáneo. La espontaneidad aumenta conforme menor es la concentración inicial de pesticida y mayores son el pH inicial y la temperatura. La retención del fungicida por parte del adsorbente natural derivado de los restos de poda de palmera canaria también es espontánea.
- ✓ Tanto el modelo de Langmuir como el de Freundlich describen satisfactoriamente los datos experimentales de los ensayos de equilibrio, para los materiales evaluados. Para los diferentes adsorbentes, la eliminación de IMZ es favorable.
- ✓ Los valores de E_a , ΔG° y E_{ads} indican la existencia de fisorción, mientras que el mejor ajuste del modelo cinético PSO y los valores de $1/n$ del modelo de equilibrio de Freundlich, inferiores a la unidad, indican participación de quimisorción en la retención de este fungicida sobre los materiales estudiados. Por consiguiente, parece factible la

coexistencia de ambos mecanismos.

- ✓ Los restos de poda de palmera canaria constituyen un biosorbente adecuado para la eliminación de IMZ a pH inicial 3.4. A pHs iniciales 5 y 7 se detectan comportamientos anómalos en la eliminación de este pesticida debido a la lixiviación parcial de la lignina de este residuo, que interfiere negativamente en el proceso de adsorción. Es factible prescindir del lavado del precursor de cara al empleo de este desecho como adsorbente natural. De los 3 biosorbentes evaluados, el derivado de la palmera canaria muestra la mayor capacidad de adsorción de IMZ, con una reproducibilidad adecuada.

Correlación de los parámetros de adsorción con las características de los carbones activados:

- ✓ Los parámetros de adsorción, tanto cinéticos como de equilibrio, dependen fuertemente de las características texturales de los carbones activados. En este sentido, estos parámetros se ven favorecidos conforme más desarrollada es la porosidad del carbón activado en términos de volumen, diámetro de poro, área superficial específica y grado de mesoporosidad. Una elevada microporosidad en el carbón activado no es deseable, pues provoca la merma de los parámetros de adsorción debido a una difusión más limitada en estas porosidades de menores dimensiones.
- ✓ Las características químicas parecen ejercer una menor influencia en los parámetros de adsorción, siendo más sensible a este grupo de propiedades $q_{e,calc}$. La adsorción del fungicida se ve beneficiada conforme más ácida e hidrófoba es la superficie del carbón.

Adsorción de IMZ en matriz real, a concentración elevada:

- ✓ La naturaleza de la matriz no parece afectar a la adsorción del fungicida sobre los

materiales comerciales evaluados. La ausencia de carga orgánica adicional en el efluente real tratado puede ser la causa de este aspecto ventajoso. Las especies iónicas existentes en la matriz real parecen no interferir en la eliminación del pesticida.

- ✓ Desde el punto de vista cinético, los carbones comerciales en polvo se comportan mejor respecto a las telas. Este aspecto queda reflejado en los t_e , que oscilan entre 1 – 5 min para los adsorbentes en polvo y entre 240 – 720 min para los adsorbentes en tela. El mejor comportamiento cinético de las telas frente a los formatos tradicionales, indicado por numerosos investigadores, no ha sido observado en esta Tesis.
- ✓ Los carbones en polvo también presentan superiores capacidades de adsorción de IMZ en comparación con las telas (polvo: $q_{mon} = 363 - 490 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, telas: $q_{mon} = 167 - 213 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Los parámetros de Langmuir (R_L) y Freundlich (n) manifiestan la naturaleza favorable del proceso de adsorción del fungicida, para los diferentes sistemas de adsorción considerados.
- ✓ El mejor comportamiento cinético y de equilibrio de los carbones en polvo frente a las telas es atribuible a 2 aspectos fundamentales: estructura porosa más desarrollada y mayor grado de división, lo que se traduce en un mejor contacto adsorbato-adsorbente.
- ✓ Comparando los materiales por familias, de los adsorbentes en polvo, *Wood* es el que trabaja mejor, con inferior t_e , mayor q_e , dosis óptima reducida (próxima a la de *Coconut*) y mejor comportamiento en la reutilización a partir del uso 3. De los adsorbentes en tela, la categoría *knitted* funciona mejor, con inferior t_e y mayor q_e , presentando además un manejo más cómodo y sencillo, y no desprendiendo fragmentos durante su uso en fase líquida. El aspecto negativo del grupo *knitted* frente al *woven* es su peor comportamiento en términos de reutilización.

- ✓ La tela FM100, de la serie *woven*, es, de los adsorbentes evaluados, el que peor se comporta, con inferiores q_e , no siendo factible su reuso en ciclos de tratamiento consecutivos.
- ✓ Excepto FM100, los adsorbentes comerciales estudiados pueden reutilizarse de 2 a 3 veces consecutivas (en función del material), manteniendo una tasa de eliminación de IMZ aceptable, sin necesidad de implementar etapas intermedias de reactivación. Esto constituye un aspecto positivo, pues favorece la economía del proceso y reduce el impacto medioambiental.
- ✓ La adsorción con carbón activado constituye una técnica de tratamiento adecuada para la eliminación de este fungicida de efluentes agro-industriales reales. No obstante, si bien es cierto que, para el efluente real utilizado en este capítulo, con los adsorbentes comerciales evaluados y en las condiciones de trabajo adoptadas se consiguen elevados porcentajes de eliminación de IMZ, superiores al 98 %, no se ha logrado disminuir la concentración de este pesticida por debajo de $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, por lo que sería necesario combinar esta tecnología con otra técnica para cumplir con el límite establecido por la normativa.

Por consiguiente, se ha logrado satisfacer los objetivos planteados al inicio de este capítulo.

2.6 Referencias

- [1] M. Costa, J. Güemes, C. Bento, E. Estrelles, J. Riera y M. Carrau, El jardín botánico de la Universidad de Valencia, Valencia: Publicaciones de la Universitat de València, 2001.
- [2] I. Nehdi, H. Zarrouk y S. Al-Resayes, «Changes in chemical composition of *Phoenix canariensis* Hort. Ex *Chabaud* palm seed oil during the ripening process,» *Scientia Horticulturae*, vol. 129, nº 4, pp. 724-729, 2011.

- [3] «Atlas Rural de Gran Canaria,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/3ufkH9>. [Último acceso: 27 julio 2016].
- [4] «Biogeografía, Conservación y Territorio, Grupo de Investigación, ULPGC,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/fbcLPf>. [Último acceso: 27 julio 2016].
- [5] A. Naranjo, P. Sosa y M. Márquez, «Palmerales de *Phoenix canariensis* endémicos canarios,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/QaM6yg>. [Último acceso: 27 junio 2016].
- [6] «ISA Hispana Sociedad Internacional de Arboricultura,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/yjwq8Q>. [Último acceso: 27 junio 2016].
- [7] «Ayuntamiento de Las Palmas de Gran Canaria,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/diy12f>. [Último acceso: 27 julio 2016].
- [8] T. García-Ortuño, M. T. Ferrández-García, J. Andreu-Rodríguez, C. E. Ferrández-García y M. Ferrández-Villena, «Valorization of pruning residues: the use of *Phoenix canariensis* to elaborate eco-friendly particleboards,» de *Structures and Environmental Technologies. International Conference of Agricultural Engineering - CIGR-AgEng 2012: agriculture and engineering for a healthier life*, Valencia, 2012.
- [9] E. De Gea, «Usan palmeras afectadas por el picudo para hacer fertilizantes,» *Información.es: El periódico de la provincia de Alicante*, 5 abril 2012.
- [10] A. Ferrer, I. Filpponen, A. Rodríguez, J. Laine y O. Rojas, «Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper,» *Bioresource Technology*, vol. 125, pp. 249-255, 2012.
- [11] V. Dal Prá, J. Ferreria Soares, D. Luana Monego, R. Guidetti Vendruscolo, D. Guimarães Freire, M. Alexandri, A. Koutinas, R. Wagner, M. Mazutti y M. Barcellos da Rosa, «Extraction of bioactive compounds from palm (*Elaeis guineensis*) pressed fiber using different compressed fluids,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 112, pp. 51-56, 2016.
- [12] O. Al-Khashman, A. Al-Muhtaseb y K. Ibrahim, «Date palm (*Phoenix dactylifera* L.) leaves as biomonitors of atmospheric metal pollution in arid and semi-arid environments,» *Environmental Pollution*, vol. 159, nº 6, pp. 1635-1640, 2011.
- [13] M. Fomina y G. Gadd, «Biosorption: current perspectives on concept, definition and application,» *Bioresource Technology*, vol. 160, pp. 3-14, 2014.
- [14] F. Khelaifia, S. Hazourli, S. Nouacer, H. Rahima y M. Ziati, «Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies,» *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 114, pp. 76-86, 2016.
- [15] H. Setiabudi, R. Jusoh, S. Suhaimi y S. Masrur, «Adsorption of methylene blue onto oil palm (*Elaeis guineensis*) leaves: Process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 63, pp. 363-370, 2016.
- [16] S. Sidik, A. Jalil, S. Triwahyono, S. Adam, M. Satar y B. Hameed, «Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 203, pp. 9-18, 2012.
- [17] K. Riahi, S. Chaabane y B. Thayer, «A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers in batch mode,» *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, nº 1, pp. S143-S152, 2017.

Capítulo 2- Referencias

- [18] A. Soliman, H. Elwy, T. Thiemann, Y. Majedi, F. Labata y N. Al-Rawashdeh, «Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated palm tree leaves,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 58, pp. 264-273, 2016.
- [19] E. El-Shafey, S. Ali, S. Al-Busafi y H. Al-Lawati, «Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, nº 3, pp. 2713-2724, 2016.
- [20] E. El-Shafey, H. Al-Lawati y A. Al-Sumri, «Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, nº 9, pp. 1579-1586, 2012.
- [21] R. Wirasnita, T. Hadibarata, A. Yusoff y Z. Yusop, «Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunch,» *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 225, pp. 2148-2160, 2014.
- [22] «El Digital,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/LHDVZX>. [Último acceso: 28 junio 2016].
- [23] B. Saavedra Casiano, «Salvar el palmeral de Salvago,» *La Provincia Diario de Las Palmas*, 26 agosto 2013.
- [24] Y. Jin, Z. Zhu, Y. Wang, E. Yang, X. Feng y Z. Fu, «The fungicide imazalil induces developmental abnormalities and alters locomotor activity during early developmental stages in zebrafish,» *Chemosphere*, vol. 153, pp. 455-461, 2016.
- [25] T. Lv, Y. Zhang, P. Carvalho, C. Arias y H. Brix, «Removal of the pesticides imazalil and tebuconazole in saturated constructed wetland mesocosms,» *Water Research*, vol. 91, pp. 126-136, 2016.
- [26] «PubChem Open Chemistry Database,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/DTTK86>. [Último acceso: 29 junio 2016].
- [27] «Registro de Productos Fitosanitarios del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medioambiente,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/abF5tc>. [Último acceso: 29 junio 2016].
- [28] N. Cartaya Delgado, E. Domínguez Palarea, A. Buena Díaz, M. Duque Yanes, J. Torres Sánchez, J. Oramas González-Moro, J. Pereyra León, G. Lobo Rodrigo, J. Hernández Hernández, R. Díaz Díaz y S. Perera González, «Determinación de la curva de disipación del Imazalil en postcosecha del plátano,» 2011. [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/Q2U1rx>. [Último acceso: 29 junio 2016].
- [29] COPLACA, Postcosecha del plátano, Tenerife: Ed. COPLACA.
- [30] S. G. d. A. y. Alimentación, «Registro de Productos Fitosanitarios del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medioambiente,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/ikhgai>. [Último acceso: 29 junio 2016].
- [31] D. Santiago, J. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña y A. Silva, «Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 138-139, pp. 391-400, 2013.
- [32] «PAN Pesticides Database - Chemicals,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/tZgvr2>. [Último acceso: 28 junio 2016].

- [33] R. Pennati, S. Groppelli, G. Zega, M. Biggiogero, F. De Bernardi y C. Sotgia, «Toxic effects of two pesticides, Imazalil and Triadimefon, on the early development of the ascidian *Phallusia mammillata* (Chordata, Ascidiacea),» *Aquatic Toxicology*, vol. 79, nº 3, pp. 205-212, 2006.
- [34] «Seriously fish,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/gCVsvM>. [Último acceso: 29 junio 2016].
- [35] «Estudio integrado de los ecosistemas demersales explotados,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/963pC5>. [Último acceso: 29 junio 2016].
- [36] D. Santiago, M. Espino-Estévez, G. González, J. Araña, O. González-Díaz y J. Doña-Rodríguez, «Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO₂ photoreactor,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, pp. 1-9, 2015.
- [37] J. Campo, A. Masiá, C. Blasco y Y. Picó, «Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 263, pp. 146-157, 2013.
- [38] R. Hazime, C. Ferronato, L. Fine, A. Salvador, F. Jaber y J.-M. Chovelon, «Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 126, pp. 90-99, 2012.
- [39] R. Hazime, Q. Nguyen, C. Ferronato, T. Huynh, F. Jaber y J.-M. Chovelon, «Optimization of imazalil removal in the system UV/TiO₂/K₂S₂O₈ using a response surface methodology (RSM),» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols.132-133, pp. 519-526, 2013.
- [40] R. Hazime, Q. Nguyen, C. Ferronato, A. Salvador, F. Jaber y J.-M. Chovelon, «Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, pp. 286-291, 2014.
- [41] D. Santiago, E. Pulido Melián, C. Fernández-Rodríguez, J. Ortega Méndez, S. Pérez-Báez y J. Doña-Rodríguez, «Degradation and Detoxification of Banana Postharvest Treatment Water Using Advanced Oxidation Techniques,» *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 1, pp. 39-46, 2011.
- [42] D. Santiago, J. Araña, O. González-Díaz, M. Alemán-Domínguez, A. Acosta-Dacal, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña y J. Doña-Rodríguez, «Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil,» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 2156-157, pp. 284-292, 2014.
- [43] D. Santiago, J. Araña, O. González-Díaz, E. Henríquez-Cárdenes, J. Ortega-Méndez, E. Pulido-Melián, J. Doña-Rodríguez y J. Pérez-Peña, «Treatment of wastewater containing imazalil by means of Fenton-based processes,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, nº 30, pp. 13865-13877, 2016.
- [44] M. Jiménez-Tototzintle, I. Oller, A. Hernández-Ramírez, S. Malato y M. Maldonado, «Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂/H₂O₂ solar photocatalysis,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 273, pp. 205-213, 2015.
- [45] P. Karas, A. Metsoviti, V. Zisis, C. Ehaliotis, M. Omirou, E. Papadopoulou, U. Menkissoglou-Spiroudi, S. Manta, D. Komiotis y D. Karpouzas, «Dissipation, metabolism and sorption of pesticides used in fruit-packaging plants: Towards an optimized depuration of their pesticide-contaminated agro-industrial effluents,» *Science of The Total Environment*, Vols. 530-531, pp. 129-139, 2015.

- [46] «Red de Acción en Plaguicidas y sus Alternativas para América Latina,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/BjFqQn>. [Último acceso: 30 junio 2016].
- [47] J.-Y. Hu, T. Aizawa, Y. Ookuboa, T. Moritaa y Y. Magarab, «Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon,» *Water Research*, vol. 32, nº 9, pp. 2593-2600, 1998.
- [48] M. Gamba, F. Flores, J. Madejová y R. Torres Sánchez, «Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, nº 5, pp. 1529-1538, 2015.
- [49] K. Foo y B. Hameed, «Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, nº 1-3, pp. 1-11, 2010.
- [50] V. Lacerda, J. López-Sotelo, A. Correa-Guimarães, S. Hernández-Navarro, M. Sánchez-Báscones, L. Navas-Gracia, P. Martín-Ramos y J. Martín-Gil, «Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste,» *Journal of Environmental Management*, vol. 155, pp. 67-76, 2015.
- [51] J. Xu, L. Chen, H. Qu, Y. Jiao, J. Xie y G. Xing, «Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄,» *Applied Surface Science*, vol. 320, pp. 674-680, 2014.
- [52] E. Gilman, *An illustrated guide to pruning*, Delmar, Cengage Learning, 2012.
- [53] M. Hifnawy, A. Mahrous y R. Ashour, «Phytochemical investigation of *Phoenix canariensis Hort. ex Chabaud* leaves and pollen grains,» *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, vol. 6, nº 12, pp. 103-109, 2016.
- [54] A. Olawale, O. Ajayi, M. Olakunle, M. Ityokumbul y S. Adefila, «Preparation of phosphoric acid activated carbons from *Canarium Schweinfurthii* Nutshell and its role in methylene blue adsorption,» *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, vol. 6, nº 2, pp. 9-14, 2015.
- [55] W. S. C. Lim y A. Shoaibi, «Cleaner production of porous carbon from palm shells through recovery and reuse of phosphoric acid,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 102, pp. 501-511, 2015.
- [56] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati y S. Ismadji, «Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 140, pp. 32-42, 2008.
- [57] S. Anisuzzaman, C. Joseph, W. Daud, D. Krishnaiah y H. Yee, «Preparation and characterization of activated carbon from *Typha orientalis* leaves,» *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 6, nº 1, pp. 9-21, 2015.
- [58] M. Asadullah, M. Rahman, M. Motin y M. Sultan, «Preparation and Adsorption Studies of High Specific Surface Area Activated Carbons Obtained from the Chemical Activation of Jute Stick,» *Adsorption Science & Technology*, vol. 24, nº 9, pp. 761-770, 2006.
- [59] A. Kriaa, N. Hamdi y E. Srasra, «Removal of Cu (II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation,» *Desalination*, vol. 250, nº 1, pp. 179-187, 2010.
- [60] C. Qin, Y. Chen y J.-M. Gao, «Manufacture and characterization of activated carbon from marigold straw (*Tagetes erecta* L) by H₃PO₄ chemical activation,» *Materials Letters*, vol. 135, pp. 123-126, 2014.

- [61] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche y L. Duclaux, «Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves,» *Fuel Processing Technology*, vol. 92, nº 6, pp. 1203-1212, 2011.
- [62] N. Sych, S. Trofymenko, O. Poddubnaya, M. Tsyba, V. Sapsay, D. Klymchuk y A. Puziy, «Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob,» *Applied Surface Science*, vol. 261, pp. 75-82, 2012.
- [63] S. Westermark, *Use of Mercury porosimetry and Nitrogen adsorption in characterisation of the pore structure of mannitol and microcrystalline cellulose powders, granules and tablets*, Helsinki, Finlandia: Academic Dissertation, Pharmaceutical Technology Division, Department of Pharmacy, University of Helsinki, 2000.
- [64] P. De John y T. Eggenhuisen, «Supported materials and confined liquids,» de *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*, Heidelberg, Springer, 2014, pp. 99-120.
- [65] S. Alatel, «LABTE: Laboratorio de Técnicas Espectroscópicas, Universidad Rey Juan Carlos,» 2013. [En línea]. Available: <https://bit.ly/2Wbxhxx>. [Último acceso: 28 Marzo 2016].
- [66] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas y M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, New York: Springer Science+Business Media, 2004.
- [67] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, G. Maurin y P. Llewellyn, «Introduction,» de *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press-Elsevier Ltd., 2014, pp. 1-24.
- [68] M. Thommes, «Recent advances in the characterization of mesoporous materials by physical adsorption,» de *Annual review of nanoresearch volume 3*, Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2010, pp. 515-555.
- [69] U. d. Alicante, «Análisis de la textura porosa de sólidos,» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2Vloev3>. [Último acceso: 28 marzo 2016].
- [70] G. Reichenauer, «Structural characterization of aerogels,» de *Aerogels handbook*, Springer Science+Business Media, LLC, 2011, pp. 449-498.
- [71] Y. Wang, H. Ngo y W. Guo, «Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal,» *Science of the total environment*, vol. 533, pp. 32-39, 2015.
- [72] Ç. Şentorun-Shalaby, M. Uçak-Astarlioglu, L. Artok y Ç. Sarici, «Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones,» *Microporous and mesoporous materials*, vol. 88, nº 1-3, pp. 126-134, 2006.
- [73] M. Nahil y P. Williams, «Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 37, pp. 142-149, 2012.
- [74] N. Khalili, M. Campbell, G. Sandi y J. Golás, «Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation,» *Carbon*, vol. 38, nº 14, pp. 1905-1915, 2000.
- [75] T. Vernersson, P. Bonelli, E. Cerrella y A. Cukierman, «*Arundo donax* cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation,» *Bioresource Technology*, vol. 83, pp. 95-104, 2002.

- [76] A. Kumar y H. Jena, «High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation,» *Applied Surface Science*, vol. 356, pp. 753-761, 2015.
- [77] S. Yorgun y D. Yildiz, «Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 53, pp. 122-131, 2015.
- [78] M. Izquierdo, A. Martínez de Yuso, B. Rubio y M. Pino, «Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, pp. 1235-1244, 2011.
- [79] G. Kyzas, E. Deliyanni y K. Matis, «Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 490, pp. 74-83, 2016.
- [80] K. Kaneko, «Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts,» *Journal of Membrane Science*, vol. 96, pp. 59-89, 1994.
- [81] R. Vyas, Shashi y S. Kumar, «Determination of micropore volume and surface area of zeolite molecular sieves by D-R and D-A equations: A comparative study,» *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 11, pp. 704-709, 2004.
- [82] M. Gómez-Corzo, «Carbonizados obtenidos a partir de huesos de cereza,» *Revista de Estudios Extremeños*, vol. LXIII, nº 2, pp. 1053-1083, 2007.
- [83] J. Martín-Martínez, Adsorción física de gases y vapores por carbones: 5. Porosidad de carbones. II. Teoría de Polanyi-Dubinin, Alicante: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1990.
- [84] L. Méndez-Liñán, F. López-Garzón, M. Domingo-García y M. Pérez-Mendoza, «Carbon Adsorbents from Polycarbonate Pyrolysis Char Residue: Hydrogen and Methane Storage Capacities,» *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 3394-3400, 2010.
- [85] F. Emmerling, «Precision measurement of the specific surface area of solids by gas adsorption,» Febrero 2014. [En línea]. Available: <https://bit.ly/2JOrWWb>. [Último acceso: 05 Abril 2016].
- [86] H. Marsh y F. Rodríguez-Reinoso, Activated carbon, Elsevier Ltd., 2006.
- [87] K. Sing, F. Rouquerol, J. Rouquerol y P. Llewellyn, «Assessment of mesoporosity,» de *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*, Academic Press Elsevier Ltd., 2014, pp. 269-302.
- [88] G. Scherperel, *Electrospray ionization tandem mass spectrometry for the detection and characterization of smokeless powders*, Michigan State University: Thesis (Master of Science degree), 2007.
- [89] D. Skoog, F. Holler y T. Nieman, Principios de Análisis instrumental, McGraw Hill, 1992.
- [90] H. H.-T. i. Europe, «Tabletop Microscope TM3030,» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2Qce3SJ>. [Último acceso: 18 mayo 2019].
- [91] I. Ted Pella, «PELCO Tabs™ Carbon Conductive Tabs, Double Coated,» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2YBD8cJ>. [Último acceso: 18 mayo 2019].
- [92] Y. Jia, B. Xiao y K. Thomas, «Adsorption of Metal Ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated Carbons,» *Langmuir*, vol. 18, nº 2, pp. 470-478, 2002.

- [93] A. Keane y S. Ghoshal, «Acid Hydrolysis Lignin as a Sorbent for Naphthalene,» *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 36, nº 4, pp. 719-735, 2001.
- [94] L. Gonsalvesh, S. Marinov, G. Gryglewicz, R. Carleer y J. Yperman, «Preparation, characterization and application of polystyrene based activated carbons for Ni(II) removal from aqueous solution,» *Fuel Processing Technology*, vol. 149, pp. 75-85, 2016.
- [95] L. Giraldo y J. Moreno-Piraján, «Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues,» *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, nº 1, pp. 143-151, 2008.
- [96] «Servicio de Análisis Elemental - SEGAJ - Universidad de La Laguna,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/dFA2of>. [Último acceso: 08 julio 2016].
- [97] B. Chen, M. Yuan y H. Liu, «Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 188, nº 1-3, pp. 436-442, 2011.
- [98] R. Bansode, J. Losso, W. Marshall, R. Rao y R. Portier, «Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons,» *Bioresource Technology*, vol. 90, nº 2, pp. 175-184, 2003.
- [99] A. Abdullah, A. Kassim, Z. Zainal, M. Hussien, D. Kuang, F. Ahmad y O. Wooi, «Preparation and characterization of activated carbon from Gelam Wood Bark (*Melaleuca cajuputi*),» *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 7, nº 1, pp. 65-68, 2001.
- [100] K. Silgado, G. Marrugo y J. Puello, «Adsorption of Chromium(VI) by Activated Carbon Produced from Oil Palm Endocarp,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 37, pp. 721-726, 2014.
- [101] J. Silvestre-Albero, C. Gómez de Salazar, A. Sepúlveda-Escribano y F. Rodríguez-Reinoso, «Characterization of microporous solids by immersion calorimetry,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vols. 187-188, pp. 151-165, 2001.
- [102] P. Rodríguez Estupiñán, L. Giraldo y J. Moreno-Piraján, «Relación entre entalpías de inmersión de carbones activados modificados en su química superficial en diferentes líquidos y sus características físicoquímicas,» *Afinidad*, vol. LXXII, nº 570, pp. 114-119, 2015.
- [103] L. Pastrana-Martínez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Jaén, 2010.
- [104] «Laboratorio de Materiales Avanzados,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/zTP8BX>. [Último acceso: 11 julio 2016].
- [105] «Fomesa Fruitech,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/N2Hd2C>. [Último acceso: 15 julio 2016].
- [106] S. Larous y A.-H. Meniai, «Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, nº 24, pp. 10380-10390, 2016.
- [107] P. Kumar, K. Ramakrishnan, S. Kirupha y S. Sivanesan, «Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk,» *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, nº 2, pp. 347-355, 2010.
- [108] J. Chen, S. Yiacoumi y T. Blaydes, «Equilibrium and kinetic studies of copper adsorption by activated carbon,» *Separations Technology*, vol. 6, nº 2, pp. 133-146, 1996.

- [109] R.-L. Tseng, F.-C. Wu y R.-S. Juang, «Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons,» *Carbon*, vol. 41, nº 3, pp. 487-495, 2003.
- [110] M. Al Bahri, L. Calvo, M. Gilarranz y J. Rodríguez, «Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 203, pp. 348-356, 2012.
- [111] G. Moussavi, H. Hosseini y A. Alahabadi, «The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 214, pp. 172-179, 2013.
- [112] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, G. Stavropoulos, M. A. Islam y T. Albanis, «Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption,» *Chemosphere*, vol. 80, nº 11, pp. 1328-1336, 2010.
- [113] K. Vasanth Kumar, «Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, nº 3, pp. 1538-1544, 2006.
- [114] J. Lin y L. Wang, «Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon,» *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, vol. 3, nº 3, pp. 320-324, 2009.
- [115] B. Hameed y M. El-Khaiary, «Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 159, nº 2-3, pp. 574-579, 2008.
- [116] Y. Ho y G. McKay, «Pseudo-second order model for sorption processes,» *Process Biochemistry*, vol. 34, nº 5, pp. 451-465, 1999.
- [117] B. Hameed, A. Din y A. Ahmad, «Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, nº 3, pp. 819-825, 2007.
- [118] K. Tano, C. Yué bi Yao, F. Kouamé Akissi y M. Oulé Kégnon, «Determination and Modelling of Moisture Sorption Isotherms of Chitosan and Chitin,» *Acta Chimica Slovenica*, vol. 55, pp. 677-682, 2008.
- [119] K. Vasanth Kumar y S. Sivanesan, «Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 134, nº 1-3, pp. 237-244, 2006.
- [120] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt y S. Gaspard, «Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, nº 1-3, pp. 1029-1039, 2009.
- [121] T. Khan, S. Chaudry y I. Ali, «Thermodynamic and kinetic studies of As(V) removal from water by zirconium oxide-coated marine sand,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 20, nº 8, pp. 5425-5440, 2013.
- [122] M. Dural, L. Cavas, S. Papageorgiou y F. Katsaros, «Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, nº 1, pp. 77-85, 2011.
- [123] K. Foo y B. Hameed, «Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, nº 1, pp. 2-10, 2010.

- [124] D. Dang, W. Ding, A. Cheng, S. Liu y X. Zhang, «Isotherm Equation Study of F Adsorbed from Water Solution by Fe₂(SO₄)₃-modified Granular Activated Alumina,» *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 19, nº 4, pp. 581-585, 2011.
- [125] A. y. M. (. Ministerio de Agricultura y Pesca, «Atlas de las plantas alóctonas invasoras de España,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/W4MkMn>. [Último acceso: 11 enero 2017].
- [126] Freepik, «Cavendish banana,» [En línea]. Available: <https://bit.ly/30wYM3W>. [Último acceso: 20 mayo 2019].
- [127] P. Live, «Cyperus Alternifolius SSP. Flabelliformis,» [En línea]. Available: <https://bit.ly/2HLJdQ>. [Último acceso: 20 mayo 2019].
- [128] H. A. c. solutions, «Activated Carbon Basics,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/tmVkyv>. [Último acceso: 30 agosto 2017].
- [129] H. Guedidi, L. Reinert, Y. Soneda, N. Bellakhal y L. Duclaux, «Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, nº 2, pp. S3584-S3594, 2017.
- [130] C. Carbon, «Zorflex ACC 100 % Activated Knitted Cloth,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/iC8aVh>. [Último acceso: 6 septiembre 2017].
- [131] C. C. a. C. Carbon, «Zorflex Activated Carbon Cloth,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/JSrN4W>. [Último acceso: 7 septiembre 2017].
- [132] C. Carbon, «ZORFLEX ACC 100 % Activated Woven Carbon Cloth,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/bEHRpk>. [Último acceso: 6 septiembre 2017].
- [133] A. Geethakarathi y B. Phanikumar, «Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by tannery sludge developed activated carbon: Kinetic and equilibrium studies,» *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 8, nº 3, pp. 561-570, 2011.
- [134] S. Mohammad y S. Ahmed, «Preparation of environmentally friendly activated carbon for removal of pesticide from aqueous media,» *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 8, nº 2, pp. 121-132, 2017.
- [135] F. DeSilva, «Filtration media: The issue of pH adjustment in acid-washed carbons,» *Water Conditioning & Purification*, vol. 43, nº 5, pp. 40-44, 2001.
- [136] K. Qureshi, I. Bhatti, R. Kazi y A. Ansari, «Physical and chemical analysis of activated carbon prepared from sugarcane bagasse and use for sugar decolorisation,» *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 1, nº 3, pp. 145-149, 2008.
- [137] I. Bhatti, K. Qureshi, R. Kazi y A. Ansari, «Preparation and Characterisation of Chemically Activated Almond Shells by Optimization of Adsorption Parameters for Removal of Chromium VI from Aqueous Solutions,» *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 1, nº 3, pp. 150-155, 2008.
- [138] H. Allaboun y F. Al-Rub, «Removal of 4-Chlorophenol from Contaminated Water Using Activated Carbon from Dried Date Pits: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics Analyses,» *Materials*, vol. 9, nº 251, pp. 1-15, 2016.

- [139] A. Kumar y H. Jena, «Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H_3PO_4 ,» *Results in Physics*, vol. 6, pp. 651-658, 2016.
- [140] A. Kurniawan, A. Kosasih, J. Febrianto, Y.-H. Ju, J. Sunarso, N. Indraswati y S. Ismadji, «Evaluation of cassava peel waste as lowcost biosorbent for Ni-sorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, n° 1, pp. 158-166, 2011.
- [141] K. Kaneko, C. Ishii y T. Rybolt, «Superhigh surface area determination of microporous carbons,» de *Studies in Surface Science and Catalysis: Characterization of Porous Solids III, Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS III), Marseille, France, May 9-12, 1993*, Elsevier Science B.V., 1994, pp. 583-592.
- [142] R. Yang, G. Liu, X. Xu, M. Li, J. Zhang y X. Hao, «Surface texture, chemistry and adsorption properties of acid blue 9 of hemp (*Cannabis sativa L.*) bast-based activated carbon fibers prepared by phosphoric acid activation,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, n° 1, pp. 437-445, 2011.
- [143] A. Afzali y S. Maghsoodlou, «Nanofiber membranes: A practical guide,» de *Nanostructured polymer blends and composites in textiles*, Apple Academic Press, Inc., 2016.
- [144] G. El-Sayed, M. Yehia y A. Asaad, «Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid,» *Water Resources and Industry*, Vols. 7-8, pp. 66-75, 2014.
- [145] L. i. p. Norit, «Datasheet,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/birhVX>. [Último acceso: 05 septiembre 2016].
- [146] M. Rahimdokht, E. Pajootan y M. Arami, «Central composite methodology for methylene blue removal by *Elaeagnus angustifolia* as a novel biosorbent,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, n° 2, pp. 1407-1416, 2016.
- [147] H. Asberry, C.-Y. Kuo, C.-H. Gung, E. Conte y S.-Y. Suen, «Characterization of water bamboo husk biosorbents and their application in heavy metal ion trapping,» *Microchemical Journal*, vol. 113, pp. 59-63, 2014.
- [148] F. Shaarani y B. Hameed, «Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste,» *Desalination*, vol. 255, n° 1-3, pp. 159-164, 2010.
- [149] V. Njoku, M. Azharul Islam, M. Asif y B. Hameed, «Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 251, pp. 183-191, 2014.
- [150] A. Hossain, H. Ngo, W. Guo, J. Zhang y S. Liang, «A laboratory study using maple leaves as a biosorbent for lead removal from aqueous solutions,» *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 49, n° 3, pp. 195-209, 2014.
- [151] M. Dizbay-Onat, U. Vaidya y C. Lungu, «Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics,» *Industrial Crops and Products*, vol. 95, pp. 583-590, 2017.
- [152] S.-L. Liu, Y.-N. Wang y K.-T. Lu, «Preparation and pore characterization of activated carbon from Ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*) by H_3PO_4 chemical activation,» *Journal of Porous Materials*, vol. 21, n° 4, pp. 459-466, 2014.

- [153] S. Manocha, P. Joshi, A. Brahmabhatt, A. Banerjee, S. Sahoo y L. Manocha, «Development of activated carbon using one step carbonization and activation reaction by polymer blend method,» *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 57, pp. 156-162, 2015.
- [154] P. Bertier, K. Schweinar, H. Stankeje, A. Ghanizadeh, C. Clarkson, A. Busch, N. Kampan, D. Prinz, A. Amann-Hildenbrand, B. Kroos y V. Pipich, «On the use and abuse of N₂ physisorption for the characterization of the pore structure of shales,» *The Clay Minerals Society Workshop Lectures Series*, vol. 21, nº 12, pp. 151-161, 2016.
- [155] A. Puziy, O. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, A. Castro-Muñiz, F. Suárez-García y J. Tascón, «Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material,» *Carbon*, vol. 45, nº 10, p. 1941-1950, 2007.
- [156] A. Goswami y M. Purkait, «Chapter 8. Kaolin as an adsorbent for color removal,» de *Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*, Presses universitaires de Franche-Comté, 2010.
- [157] E. Unuabonah, G. Adie, L. Onah y O. Adeyemi, «Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted *Carica papaya* seeds,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, nº 3, pp. 567-579, 2009.
- [158] W. Alencar, E. Acayanka, E. Lima, B. Royer, F. De Souza, J. Lameira y C. Alves, «Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 209, pp. 577-588, 2012.
- [159] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang y L. Guo, «Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation,» *Industrial Crops and Products*, vol. 31, nº 2, pp. 233-238, 2010.
- [160] A.-A. Peláez-Cid, A.-M. Herrera-González, M. Salazar-Villanueva y A. Bautista-Hernández, «Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization,» *Journal of Environmental Management*, vol. 181, pp. 269-278, 2016.
- [161] A. SenGupta, *Environmental Separation of Heavy Metals: Engineering Processes*, Florida: CRC Press LLC, 2002.
- [162] J. Park, I. Hung, Z. Gan, O. Rojas, K. Lim y S. Park, «Activated carbon from biochar: Influence of its physicochemical properties on the sorption characteristics of phenanthrene,» *Bioresource Technology*, vol. 149, pp. 383-389, 2013.
- [163] D. Knappe, L. Li, P. Quinlivan y T. Wagner, *Effects of activated carbon characteristics on organic contaminant removal*, AWWA Research Foundation, 2004.
- [164] L. Lim, N. Priyantha, C. Ing, M. Dahri, D. Tennakoon, T. Zehra y M. Suklueng, «*Artocarpus odoratissimus* skin as a potential low-cost biosorbent for the removal of methylene blue and methyl violet 2B,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 53, nº 4, pp. 964-975, 2015.
- [165] A. Puziy, O. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García y J. Tascón, «Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air,» *Carbon*, vol. 41, nº 6, pp. 1181-1191, 2003.

- [166] Y. Kang, M. Poon, P. Monash, S. Ibrahim y P. Saravanan, «Surface chemistry and adsorption mechanism of cadmium ion on activated carbon derived from *Garcinia mangostana* shell,» *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 30, nº 10, pp. 1904-1910, 2013.
- [167] F. Çeçen y Ö. Aktaş, *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment*, Weinheim (Alemania): Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.
- [168] M. Greenbank y S. Spotts, «Carbon filters: Effects of starting material on activated carbon characteristics and performance,» 1995. [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/R9LYeV>. [Último acceso: 05 octubre 2016].
- [169] V. Fierro, G. Muñiz, A. Basta, H. El-Saied y A. Celzard, «Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, nº 1-3, pp. 27-34, 2010.
- [170] D. Vargas, G. Giraldo y P. Moreno, «Enthalpic characterisation of activated carbon monoliths obtained from lignocellulosic materials,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 111, nº 2, pp. 1067-1072, 2013.
- [171] D. Vargas, L. Giraldo y J. Moreno-Piraján, «Accessible area and hydrophobicity of activated carbons obtained from the enthalpy characterization,» *Adsorption*, vol. 22, nº 1, pp. 3-11, 2016.
- [172] M. Abdel daiem, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo y R. Ocampo-Pérez, «Single, competitive, and dynamic adsorption on activated carbon of compounds used as plasticizers and herbicides,» *Science of The Total Environment*, vol. 537, pp. 335-342, 2015.
- [173] M. Montes, D. Suárez, J. Menéndez y E. Fuente, «The basicity of carbons,» de *Novel carbon adsorbents*, Elsevier, 2012, pp. 173-203.
- [174] V. Njoku, M. Azharul Islam, M. Asif y B. Hameed, «Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 110, pp. 172-180, 2014.
- [175] J. Salman, V. Njoku y B. Hameed, «Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 174, nº 1, pp. 41-48, 2011.
- [176] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily y O. Abdelwahab, «Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, nº 1-3, pp. 100-110, 2009.
- [177] S. Rengaraj, Y. Kim, C. Joo y J. Yi, «Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 273, nº 1, pp. 14-21, 2004.
- [178] B. Koumanova, P. Peeva-Antova y Z. Yaneva, «Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions on activated carbon-kinetic study,» *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 40, nº 3, pp. 213-218, 2005.
- [179] V. Njoku, M. Asif y B. Hameed, «2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto coconut shell-activated carbon: isotherm and kinetic modeling,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 55, nº 1, pp. 132-141, 2014.
- [180] S. Hirunpraditkoon, P. Srinophakun, N. Sombun y E. Moore, «Synthesis of activated carbon from *Jatropha* seed coat and application to adsorption of Iodine and Methylene Blue,» *Chemical Engineering Communications*, vol. 202, nº 1, pp. 32-47, 2015.

- [181] B. Noeline, D. Manohar y T. Anirudhan, «Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor,» *Separation and Purification Technology*, vol. 45, nº 2, pp. 131-140, 2005.
- [182] C. De Smedt, F. Ferrer, K. Leus y P. Spanoghe, «Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents,» *Adsorption Science & Technology*, vol. 33, nº 5, pp. 457-485, 2015.
- [183] Z. He, J. Yang, H. Li y H. Song, «Adsorption kinetics and isotherms of 4BS dye on low-cost calcium-based adsorbent,» de *Environment, energy and sustainable development, Volume 1*, Boca Ratón, CRC Press Taylor & Francis Group, 2014, pp. 177-182.
- [184] S. Hafeez, X. Fan y A. Hussain, «A Kinetic Study of CO₂ Adsorption in Cellulose Acetate Membranes,» *International Journal of Environmental Science and Development*, vol. 6, nº 10, pp. 755-759, 2015.
- [185] J. Salman y B. Hameed, «Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon,» *Desalination*, vol. 256, nº 1-3, pp. 129-135, 2010.
- [186] M. Saad, R. Khiari, E. Elaloui y Y. Moussaoui, «Adsorption of anthracene using activated carbon and *Posidonia oceanica*,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 7, nº 1, pp. 109-113, 2014.
- [187] N. Salem y S. Yakoot, «Adsorption kinetic and mechanism studies of thorium on nitric acid oxidized activated carbon,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, nº 58, pp. 28313-28322, 2016.
- [188] C. Moreno-Castilla, «Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials,» vol. 42, nº 1, pp. 83-94, 2004.
- [189] D. Skoog, D. West y F. Holler, *Fundamentos de Química Analítica*, Barcelona: Reverté, S.A., 2003.
- [190] P. Ures-Rodríguez, J. Suárez-López y A. Jácome-Burgos, «Fichas técnicas de etapas de proceso de plantas de tratamiento de aguas residuales de la industria textil (FT-TER-002),» Water and Environmental Engineering Group, INDITEX y Universidade da Coruña, [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/WKb7F1>. [Último acceso: 10 noviembre 2016].
- [191] S. Singh y A. Dash, «Physical properties, their determination, and importance in pharmaceuticals,» de *Pharmaceutics: basic principles and application to pharmacy practice*, Academic Press, Elsevier Inc., 2014, pp. 51-84.
- [192] L. Garófalo-Chaves y G. Alves-Tito, «Adsorção de cádmio e cobre em bentonita: efeito do pH e da granulometria,» *Revista Ciência Agronômica*, vol. 42, nº 2, pp. 278-284, 2011.
- [193] R. Mendoza-Carrasco, E. Cuerda-Correa, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González y V. Gómez-Serrano, «Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution,» *Journal of Environmental Management*, vol. 181, pp. 522-535, 2016.
- [194] P. Alonso-Dávila, O. Torres-Rivera, R. Leyva-Ramos y R. Ocampo-Pérez, «Removal of Pyridine from Aqueous Solution by on an Activated Carbon Cloth,» *Clean-Soil, Air, Water*, vol. 40, nº 1, pp. 45-53, 2012.
- [195] C.-C. Europea, «Servicio de Información Comunitario sobre Investigación y Desarrollo,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/vPtYyz>. [Último acceso: 10 noviembre 2016].

- [196] P. Thue, M. Adebayo, E. Lima, J. Sieliechi, F. Machado, G. Dotto, J. Vaghetti y S. Dias, «Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 223, pp. 1067-1080, 2016.
- [197] M. Vukčević, A. Kalijadis, B. Babić, Z. Laušević y M. Laušević, «Influence of different carbon monolith preparation parameters on pesticide adsorption,» *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 78, nº 10, pp. 1617-1632, 2013.
- [198] S. Inamdar, «BOD reduction using low cost adsorbents,» *Journal of Industrial Pollution Control*, vol. 22, nº 1, pp. 111-120, 2006.
- [199] A. Aksu y E. Kabasakal, «Adsorption Characteristics of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solution on Powdered Activated Carbon,» *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, vol. 40, nº 4, pp. 545-570, 2005.
- [200] X. Wei, N. Gao, C. Li, J. Deng, Y. Zhu y Q. Wang, «Adsorption of bentazon on two kinds of granular activated carbons: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, nº 9, pp. 28762-28775, 2016.
- [201] C.-S. Zhu, L.-P. Wang y W.-B. Chen, «Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, nº 2-3, pp. 739-746, 2009.
- [202] R. Han, L. Zhang, C. Song, M. Zhang, H. Zhu y L. Zhang, «Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 79, nº 4, pp. 1140-1149, 2010.
- [203] C. Theivarasu y S. Chandra, «Adsorption performance of activated carbon prepared from elephant (*Elephas maximus*) dung for the removal of Reactive Yellow 15 from aqueous solution,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 51, nº 40-42, pp. 7639-7654, 2013.
- [204] A. Ojedokun y O. Bello, «Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of Congo red dye using guava leaf-based activated carbon,» *Applied Water Science*, vol. 7, nº 4, pp. 1965-1977, 2017.
- [205] M. Hossain y M. Al-Hassan, «Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Crystal Violet onto Used Black Tea Leaves,» *The Electronic Journal of Chemistry*, vol. 5, nº 3, 2013.
- [206] L. Bronstein, V. Matveeva y E. Sulman, «Nanoparticulate Catalysts Based on Nanostructured Polymers,» de *Nanoparticles and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 93-128.
- [207] Y. Önal, C. Akmil-Başar y Ç. Sarici-Özdemir, «Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 148, nº 3, pp. 727-734, 2007.
- [208] A. El-Bindary, A. El-Sonbati, A. Al-Sarawy, K. Mohamed y M. Farid, «Adsorption of hazardous azocoumarin from aqueous solution using activated made from rice straw,» *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 6, nº 1, pp. 1-10, 2015.
- [209] R. Ren, K. Li, C. Zhang, D. Liu y J. Sun, «Biosorption of tetradecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on activated sludge: Kinetic, thermodynamic and reaction mechanisms,» *Bioresource Technology*, vol. 102, nº 4, pp. 3799-3804, 2011.

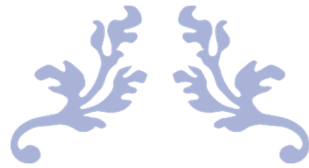
- [210] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, Y. Wang, Y. Gao y Q. Li, «Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by $H_4P_2O_7$ activation and its adsorption behavior for oxytetracycline,» *Powder Technology*, vol. 249, pp. 54-62, 2013.
- [211] L. Cozmuta, A. Cozmuta, A. Peter, C. Nicula, E. Nsimba y H. Tutu, «The influence of pH on the adsorption of lead by Na-clinoptilolite: Kinetic and equilibrium studies,» *Water SA*, vol. 38, nº 2, pp. 269-278, 2012.
- [212] R. López, M. Meléndez y L. Zavaleta, «Adsorción de un residuo peligroso en carbón activado para reciclar alcohol isopropílico,» *Información Tecnológica*, vol. 11, nº 3, pp. 87-92, 2000.
- [213] B. Bhadra y S. Jhung, «Selective Adsorption of n-Alkanes from n-Octane on Metal-Organic Frameworks: Length Selectivity,» *Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, nº 10, pp. 6770-6777, 2016.
- [214] S. Alahmadi, S. Mohamad y M. Maah, «Comparative Study of Tributyltin Adsorption onto Mesoporous Silica Functionalized with Calix[4]arene, *p*-tert-Butylcalix[4]arene and *p*-Sulfonatocalix[4]arene,» *Molecules*, vol. 19, nº 4, pp. 4524-4547, 2014.
- [215] M. Idris, Z. Ahmad y M. Ahmad, «Adsorption equilibrium of malachite green dye onto rubber seed coat based activated carbon,» *International Journal of Basic & Applied Sciences*, vol. 11, nº 3, pp. 38-43, 2011.
- [216] G. Prados-Joya, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada, 2010.
- [217] A. Dada, A. Olalekan, A. Olatunya y O. Dada, «Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk,» *Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, nº 1, pp. 38-45, 2012.
- [218] E. Rojas-García, R. López-Medina, M. May-Lozano, I. Hernández-Pérez, M. Valero y A. Maubert-Franco, «Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron-Benzenetricarboxylate,» *Materials*, vol. 7, nº 12, pp. 8037-8057, 2014.
- [219] M. Ibrahim y S. Sani, «Comparative Isotherms Studies on Adsorptive Removal of Congo Red from Wastewater by Watermelon Rinds and Neem-Tree Leaves,» *Open Journal of Physical Chemistry*, vol. 4, nº 4, pp. 139-146, 2014.
- [220] E. Rosales, J. Meijide, T. Tavares, M. Pazos y M. Sanromán, «Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 101, pp. 61-71, 2016.
- [221] N. Chaukura, W. Gwenzi, N. Tavengwa y M. Manyuchi, «Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries,» *Environmental Development*, vol. 19, pp. 84-89, 2016.
- [222] V. Tran, H. Ngo, W. Guo, J. Zhang, S. Liang, C. Ton-That y X. Zhang, «Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water,» *Bioresource Technology*, vol. 182, pp. 353-363, 2015.
- [223] M. Islam, V. Sakkas y T. Albanis, «Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, nº 1, pp. 230-238, 2009.
- [224] M. Al-Zaben y W. Mekhamer, «Removal of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid pesticide using coffee wastes from aqueous solution,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, nº 2, pp. S1523-S1529, 2017.

Capítulo 2- Referencias

- [225] A. García-Gallo y V. Martín-Rodríguez, «Rincones del Atlántico,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/jV8ikH>. [Último acceso: 20 enero 2017].
- [226] M. Bilgin, I. Şimşek y S. Tulun, «Treatment of domestic wastewater using a lab-scale activated sludge/vertical flow subsurface constructed wetlands by using *Cyperus alternifolius*,» *Ecological Engineering*, vol. 70, pp. 362-365, 2014.
- [227] Q. Yan, G. Feng, X. Gao, C. Sun, J.-S. Guo y Z. Zhu, «Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) and toxicological response of *Cyperus alternifolius* exposed to PhACs in microcosm constructed wetlands,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 301, pp. 566-575, 2016.
- [228] F. C. C. d. A. (FCCA), «Software para el cálculo directo de la alcalinidad,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/sTZuWT>. [Último acceso: 3 mayo 2017].
- [229] F. C. C. d. A. (FCCA), «Software para el cálculo directo de la dureza,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/N4ngBr>. [Último acceso: 3 mayo 2017].
- [230] U. d. L. P. d. G. C. (ULPGC), «Análisis de aguas,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/90cC2J>. [Último acceso: 3 mayo 2017].
- [231] F. p. e. C. Madri+d Blogs: El Agua, «Biodegradabilidad de efluentes resultantes del tratamiento de clorofenoles mediante hidrodechloración catalítica,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/cfM9gG>. [Último acceso: 7 diciembre 2017].
- [232] EcuRed, «Clasificaciones químicas del agua,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/D74pwx>. [Último acceso: 3 mayo 2017].
- [233] D. Santiago-García, *Tesis Doctoral*, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 2015.
- [234] M. Naderi, «Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET),» de *Progress in Filtration and Separation*, Academic Press-Elsevier Ltd., 2015, pp. 585-608.
- [235] H. Scientific, «A guidebook to particle size analysis,» [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/udh7Mz>. [Último acceso: 18 marzo 2018].
- [236] A. Cukierman, «Development and Environmental Applications of Activated Cloths,» *ISRN Chemical Engineering*, vol. 2013, pp. 1-31, 2013.
- [237] R. Araga, S. Soni y C. Sharma, «Fluoride adsorption from aqueous solution using activated carbon obtained from KOH-treated jamun (*Syzygium cumini*) seed,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, nº 6, pp. 5608-5616, 2017.
- [238] S. Basu, G. Ghosh y S. Saha, «Adsorption characteristics of phosphoric acid induced activation of bio-carbon: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and batch adsorber design,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 117, pp. 125-142, 2018.
- [239] H. Ait Ahsaine, M. Zbair, Z. Anfar, Y. Naciri, R. El haouti, N. El Alem y M. Ezahri, «Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling,» *Materials Today Chemistry*, vol. 8, pp. 121-132, 2018.
- [240] Z. Harrache, M. Abbas, T. Aksil y M. Trari, «Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon,» *Elsevier*, vol. 144, pp. 180-189, 2019.

Capítulo 2- Referencias

- [241] I. Enniya, L. Rghioui y A. Jourani, «Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels,» *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 7, pp. 9-16, 2018.
- [242] W. Lee, S. Yoo, J. Choe, M. Lee y Y. Choi, «Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution,» *Elsevier*, vol. 639, pp. 1432-1439, 2018.
- [243] S. Wong, Y. Lim, N. Ngadi, R. Mat, O. Hassan, I. Inuwa, N. Mohamed y J. Low, «Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies,», vol. 338, pp. 878-886, 2018.
- [244] U. d. Alicante, «La regeneración electroquímica de carbón activado desplazará a la actual regeneración térmica,» 2014. [En línea]. Disponible: <https://goo.gl/MP6BnS>. [Último acceso: 14 octubre 2018].
- [245] R. McQuillan, G. Stevens y K. Mumford, «The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 355, pp. 34-49, 2018.



Capítulo 3

Aplicación de fotocátalisis heterogénea con catalizador inmovilizado sobre soportes macroporosos reticulados en la eliminación de Imazalil de un efluente real



“Quien no sabe lo que busca, no entiende lo que encuentra”

Claude Bernard (1813 – 1878)

Glosario

[C]	Forma genérica que alude a [IMZ] y [TOC]
[f] ₀	Concentración de fenol a t = 0 min (mg·L ⁻¹)
[f] ₃₀	Concentración de fenol a t = 30 min (mg·L ⁻¹)
[IMZ] ₀	Concentración de IMZ a t = 0 min (mg·L ⁻¹)
[IMZ] _t	Concentración de IMZ a t = t min (mg·L ⁻¹)
[TOC] ₀	Concentración de TOC a t = 0 min (mg·L ⁻¹)
[TOC] _t	Concentración de TOC a t = t min (mg·L ⁻¹)
A	Deposición por aerografía
AC	Corriente Alterna
Ads	Porcentaje de adsorción instantáneo de IMZ (%)
AEMET	Agencia Estatal de Meteorología
APCVD	CVD a Presión Atmosférica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials international</i>
BET	Modelo de Brunauer, Emmett y Teller
CAFMA	Grupo de Control Analítico de Fuentes Medioambientales de la ULPGC
calc	Subíndice que denota valor calculado mediante un modelo
C _{BET}	Constante adimensional del modelo BET
COD	Base de datos <i>Crystallography Open Database</i> para la identificación de fases cristalinas por DRX
CPC	Colector Parabólico Compuesto
CVD	Deposición Química de Vapor
d	Distancia entre los planos de la red cristalina en la ley de Bragg
D	Masa depositada de fotocatalizador (mg o g, según contexto)
D* _{IMZ}	Degradación de IMZ instantánea por unidad de pieza de convertidor fotocatalítico (mg IMZ·L ⁻¹ ·pieza ⁻¹)
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxígeno a los 5 días (mg·L ⁻¹)
DC	<i>Dip-coating</i>
Desp	Masa desprendida de fotocatalizador (mg)
D _f	Degradación de fenol normalizada o específica (mg fenol·L ⁻¹ ·g ⁻¹ P25)
D _{IMZ}	Degradación de IMZ instantánea normalizada o específica (mg IMZ·L ⁻¹ ·g ⁻¹ P25)
D _{IMZp}	Porcentaje de degradación de IMZ instantáneo (%)

Capítulo 3- Glosario

D_p	Diámetro medio de poro (nm)
DQO	Demanda Química de Oxígeno ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
DRS	Espectroscopía UV-Vis por Reflectancia Difusa
E	Módulo de desviación relativa media porcentual (%)
e^-/h^+	Par electrón-hueco fotogenerado
E_a	Energía UV-A acumulada ($\text{kJ}\cdot\text{L}^{-1}$)
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
E_{gap}	Energía de <i>band-gap</i>
ENAC	Entidad Nacional de Acreditación
ENR ₅₀	Caucho natural epoxidado
EPD	Deposición Electroforética
exp	Subíndice que denota valor determinado experimentalmente
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
i	Orden de reacción aparente para la degradación de IMZ
IC	Carbono Inorgánico
IC_0	Intensidad de luminiscencia del control a $t = 0$ min (RLU)
IC_{15}	Intensidad de luminiscencia del control a $t = 15$ min (RLU)
IMZ	Imazalil
INH	Porcentaje de inhibición de bioluminiscencia de la bacteria marina <i>Vibrio fischeri</i> (%)
IT_0	Intensidad de luminiscencia de la muestra a $t = 0$ min (RLU)
IT_{15}	Intensidad de luminiscencia de la muestra a $t = 15$ min (RLU)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
j	Orden de reacción aparente para la mineralización de IMZ
k	Constante de la ecuación de Scherrer
k'	Forma genérica que alude a k'_d y k'_m
k'_d	Constante cinética aparente de degradación de IMZ ($\text{mg}^{1-i}\cdot\text{L}^{i-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
k'_m	Constante cinética aparente de mineralización de IMZ ($\text{mg}^{1-j}\cdot\text{L}^{j-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
k'_{dn}	k'_d normalizada o específica (mg^{1-i} IMZ $\cdot\text{L}^{i-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ P25)
KF	Factor de corrección en el cálculo de INH
k'_{mn}	k'_m normalizada o específica (mg^{1-j} TOC $\cdot\text{L}^{j-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ P25)
L	Tamaño de dominio cristalino (nm)

Capítulo 3- Glosario

M^*_{IMZ}	Mineralización de IMZ instantánea por unidad de pieza de convertidor fotocatalítico ($\text{mg TOC}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{pieza}^{-1}$)
m_c	Masa del filtro comercial calcinado (g)
m_d	Masa del filtro comercial depositado con fotocatalizador comercial P25 (g)
M_{IMZ}	Mineralización de IMZ instantánea normalizada o específica ($\text{mg TOC}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ P25)
M_{IMZp}	Porcentaje de mineralización de IMZ instantáneo (%)
m_l	Masa del filtro comercial limpio (g)
MOCVD	CVD Organometálica
m_{VX-P25}	Masa de la unidad VX-P25 (g)
n	Número entero en la ley de Bragg
N	Número de datos experimentales sometidos a correlación matemática con el modelo correspondiente
n.c.	Dato no calculado
NDIR	Detector de Infrarrojos No Dispersivo
n_{mono}	Capacidad de adsorción monocapa del modelo BET ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
NPOC	Carbono Orgánico No Purgable
P	Penetrabilidad de la radiación UV-A (%)
P/P_0	Presión relativa
P25 c/ T_c	Fotocatalizador comercial P25 calcinado a T_c
P25 s/c	Fotocatalizador comercial P25 sin calcinar
P_{atm}	Presión atmosférica
P_{desp}	Porcentaje de desprendimiento de fotocatalizador (%)
P_e	Potencia emitida por la fuente de radiación UV-A (mW)
pl VX-P25 c/ T_c	Película de P25 recuperada del sistema VX-P25 calcinado a la temperatura T_c
P_m	Pérdida de masa del filtro comercial debido a la calcinación (%)
POC	Carbono Orgánico Purgable
PP	Polipropileno
P_s	Potencia de la radiación que atraviesa el filtro (mW)
PTFE	Politetrafluoroetileno o teflón
P_v	Presión de vacío
PVC	Policloruro de Vinilo
PVDF	Fluoruro de Polivinilideno

Capítulo 3- Glosario

q_t	Capacidad de adsorción de IMZ instantánea ($\text{mg IMZ}\cdot\text{g}^{-1}$ VX-P25)
R	Porcentaje de reflectancia (%)
R^2	Coefficiente de determinación
RAE	Real Academia Española
$-r_{\text{IMZ}}$	Velocidad de degradación de IMZ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
RMSE	Raíz del Error Cuadrático Medio
$-r_{\text{TOC}}$	Velocidad de mineralización de IMZ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
S_{BET}	Área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) determinada mediante el modelo BET
SEGAI	Servicio General de Apoyo a la Investigación de la ULL
SEM-EDX	Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a sonda de Análisis de Energías Dispersivas de rayos X
sp P25 c/ T_c	Suspensión etanólica de fotocatalizador comercial P25 calcinada a T_c
STP	Condiciones estándar de temperatura ($0\text{ }^\circ\text{C}$) y presión ($1\cdot 10^5$ Pa)
t	Tiempo (min)
TAO	Técnica Avanzada de Oxidación
T_c	Temperatura de calcinación ($^\circ\text{C}$)
TC	Carbono Total
TGA	Análisis Termogravimétrico
TOC	Carbono Orgánico Total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
t_p	Tiempo de pulverización en la deposición por aerografía (s)
T_u	Turbidez (NTU)
ULL	Universidad de La Laguna
ULPGC	Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
V	Volumen de agua existente en el reactor en el instante previo a la extracción de la muestra (L) o Deposición por aplicación de vacío, según contexto
VA	Filtro Vukopor® A (LANIK s.r.o.)
V_a	Volumen adsorbido específico de N_2 gas adsorbido (cm^3 STP $\cdot\text{g}^{-1}$)
VA-P25	Filtro VA depositado con fotocatalizador comercial P25
VLD	Filtro Vukopor® LD (LANIK s.r.o.)
VLD-P25	Filtro VLD depositado con fotocatalizador comercial P25
VX-P25	Forma genérica que alude a los filtros VA y VLD depositados con fotocatalizador comercial P25
VZA	Filtro Vzorek® A (LANIK s.r.o.)

Capítulo 3- Glosario

VZA-P25	Filtro VZA depositado con fotocatalizador comercial P25
VZA-TiO ₂	Filtro Vukopor® APL (LANIK s.r.o.) con TiO ₂ incorporado por el fabricante
VZA-X	Forma genérica que alude a los sistemas VZA-P25 y VZA-TiO ₂
W_0+V_{mes}	Volumen de microporos (cm ³ ·g ⁻¹) + volumen de mesoporos (cm ³ ·g ⁻¹)
XRD	Difracción de Rayos X
β	Ancho integral del pico de difracción
θ	Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión en la ley de Bragg
λ	Longitud de onda (nm)

3.1 Introducción

3.1.1 Fotocatálisis heterogénea con catalizador inmovilizado

La fotocatalisis heterogénea ha experimentado una gran expansión en las últimas 4 décadas, con importantes avances en los sectores energético y medioambiental [1]. De acuerdo con Ibhaddon y Fitzpatrick [1], uno de los campos de aplicación más relevante para esta Técnica Avanzada de Oxidación (TAO) es la purificación del aire y del agua con contaminantes presentes en baja concentración.

En el tratamiento de aguas, la implementación de esta técnica, con los catalizadores adecuados, ha demostrado una gran eficiencia en la degradación de una amplia variedad de compuestos orgánicos refractarios⁷⁷ en sustancias fácilmente biodegradables, logrando, en numerosos casos, su mineralización⁷⁸ [2].

Existen diversos semiconductores tales como ZnO, Fe₂O₃, CdS, GaP, ZnS y TiO₂ que pueden emplearse como fotocatalizadores, si bien es cierto que este último ha despertado un gran interés debido a sus importantes ventajas, entre las que cabe destacar su considerable actividad en la región UV-A, de 300 a 400 nm, su estabilidad química y térmica, y el mantenimiento de su actividad catalítica tras varios ciclos de uso [2].

Tradicionalmente, el tratamiento de efluentes líquidos contaminados mediante esta TAO se ha desarrollado con el fotocatalizador en suspensión o *slurry*. La principal ventaja de esta modalidad reside en que la dispersión del catalizador en el seno del fluido permite una mayor área de contacto sólido-líquido, lo que se traduce en una mayor velocidad de degradación

⁷⁷ No biodegradables.

⁷⁸ Degradación completa del contaminante, dando lugar a ácidos inorgánicos, agua y CO₂.

de la sustancia a eliminar [3]. Sin embargo, esta metodología de operación tiene una serie de inconvenientes asociados como la necesidad de una etapa de separación posterior que permita la recuperación del fotocatalizador del efluente tratado, alargando así la duración del proceso y encareciéndolo [4], y los problemas de salud que derivan de su naturaleza nanoparticulada, pues se ha demostrado que estas partículas, de reducidas dimensiones, pueden atravesar las membranas celulares e incorporarse al citoplasma de células mamíferas [5]. Para superar estas limitaciones, una alternativa consiste en inmovilizar el fotocatalizador sobre un soporte adecuado [4].

La fijación del TiO_2 sobre soportes apropiados cuenta con las siguientes ventajas [6]:

- 1) Rendimiento cuántico relativamente alto en comparación con el TiO_2 en suspensión.
El rendimiento cuántico se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos por el sistema [7].
- 2) Recuperación más sencilla del fotocatalizador, lo cual permitiría reducir los costes de operación en aplicaciones a mayor escala.
- 3) Y minimización de pérdidas de fotocatalizador.

Entre sus desventajas cabe reseñar [6]:

- 1) Reducción del área superficial de fotocatalizador disponible para la reacción.
- 2) Y necesidad de un soporte y una técnica de fijación adecuados.

En relación a este último punto, un soporte adecuado debe cumplir, al menos, los siguientes requisitos [8]:

- 1) Permitir una buena adherencia del fotocatalizador.
- 2) No modificar su reactividad.

- 3) Proporcionar una elevada área superficial específica.
- 4) Y presentar una gran afinidad por los contaminantes a eliminar.

Grosso modo, los soportes pueden clasificarse en función de su naturaleza química en inorgánicos y orgánicos [1], y pueden diferenciarse soportes transparentes y opacos [8]. Entre los soportes más estudiados se encuentran el vidrio, el carbón activado, el gel de sílice y diferentes materiales poliméricos, mientras que otros explorados en menor medida son la piedra pómez, la celulosa, el acero inoxidable, las arcillas de alúmina, la arena de cuarzo y las zeolitas [8].

Un soporte que está ganando adeptos entre los investigadores en los últimos años son las espumas cerámicas macroporosas. Consisten en materiales reticulados de alta porosidad, entre 75 y 90 %, con estructura tridimensional abierta que favorece el acceso de la radiación y que ofrece baja resistencia al flujo de fluido, cualidades de interés en la purificación de aguas [9, 10]. Este tipo de soporte ha sido utilizado en diferentes trabajos para la degradación fotocatalítica de contaminantes de diversa índole.

Así, en 2009, Plesch *et al.* [9] estudiaron la mineralización de fenol en disolución acuosa (28.2 mg·L⁻¹) mediante el fotocatalizador comercial Degussa P25⁷⁹ inmovilizado sobre espumas de alúmina con diferente porosidad (15, 20 y 25 ppi). Sintetizaron estas espumas mediante el método *Schwartzwalder*, basado en la utilización de una esponja de poliuretano como plantilla y sinterización⁸⁰ a 1200 °C. Para fijar el TiO₂, prepararon una suspensión acuosa con 20 % m/m de P25, la cual acidificaron con un 10 % de HNO₃ para lograr un valor de pH 2.4. Sumergieron la espuma en esta suspensión durante 5 min y, posteriormente,

⁷⁹ En la literatura especializada, también referido como Aeroxide P25 y Evonik P25. Para simplificar, en adelante, será denotado por P25.

⁸⁰ Sinterizar (RAE): "Producir piezas de gran resistencia y dureza calentando, sin llegar a la temperatura de fusión, conglomerados de polvo a los que se ha modelado por presión."

aplicaron ultrasonidos durante 10 min para mejorar la homogeneidad de la suspensión. Seguidamente, secaron a 80 °C durante 10 min, y calcinaron a 600 °C durante 1 h, adoptando una velocidad de calentamiento de 1 °C·min⁻¹. La *figura 3.1* muestra las espumas de alúmina de 25 y 15 ppi cubiertas con TiO₂. Es interesante destacar que, puesto que obtuvieron diferentes masas inmovilizadas de fotocatalizador en función de la porosidad de la espuma, calcularon la actividad fotocatalítica específica, expresada como los mg·L⁻¹ de fenol mineralizados por 1 mg de TiO₂, y observaron que el sistema TiO₂/espuma de 15 ppi mostró mayor actividad en la mineralización de esta sustancia.

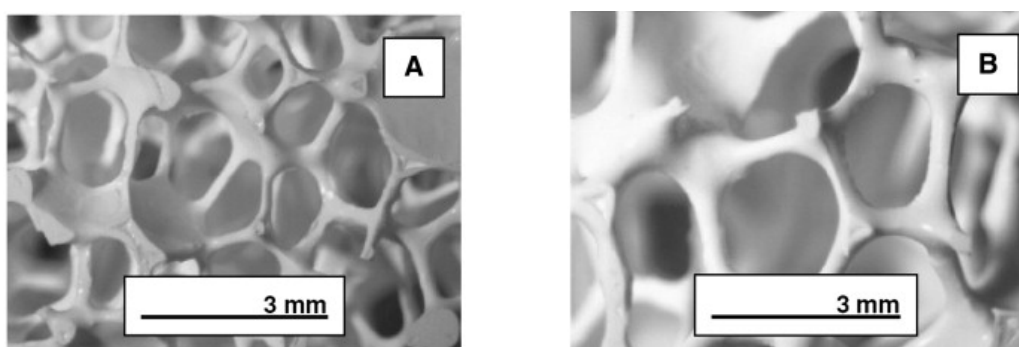


Fig. 3. 1- Espumas de alúmina, A) 25 ppi y B) 15 ppi, sintetizadas y depositadas con P25 por Plesch *et al.* [9].

En 2013, Alijani *et al.* [10] estudiaron la degradación del colorante Rojo Ácido 73 en disolución acuosa (20 mg·L⁻¹) mediante TiO₂ depositado sobre espumas de alúmina macroporosas reticuladas (dimensiones: 95 x 45 x 10 mm y porosidad: 10 ppi), manufacturadas por la empresa M.S.A. Company. Generaron la película de catalizador sobre este soporte mediante inmersión de la espuma en el *sol*⁸¹ de TiO₂ durante 10 min y posterior secado a 80 °C durante 10 min, proceso que repitieron 3 veces. Seguidamente, calcinaron las espumas depositadas a 600 °C durante 1 h, adoptando una rampa de calentamiento de 1 °C·min⁻¹. Así, pudieron verificar la adecuada estabilidad de las películas

⁸¹ Posteriormente, se describirá el proceso *sol-gel*.

de TiO₂ generadas por los métodos *sol-gel* y *sol-gel* modificado⁸², alcanzando una degradación de colorante próxima al 60 %, en este último caso.

En 2015, Micó *et al.* [11] compararon la actividad fotocatalítica de P25 inmovilizado mediante *dip-coating* sobre tubos de vidrio de borosilicato y espumas macroporosas de alúmina de 10 ppi en la degradación de Azul de Metileno en disolución acuosa (1 mg·L⁻¹). Obtuvieron resultados similares para un sistema constituido por 2 tubos de vidrio depositados con TiO₂ y un sistema formado por 1 espuma de alúmina recubierta con el mismo catalizador, con cargas similares del mismo: 400.0 y 418.0 mg·L⁻¹, respectivamente. Al aumentar la carga de catalizador en el sistema TiO₂-espuma de alúmina a 1823.0 mg·L⁻¹ (3 espumas) obtuvieron resultados prácticamente coincidentes con los observados para la dosis de 418.0 mg·L⁻¹ (1 espuma), comportamiento que atribuyeron, entre otras causas, a la limitación en el aprovechamiento de la radiación. También compararon la actividad fotocatalítica de una suspensión de P25 y los sistemas P25-2 tubos de vidrio y P25-1 espuma de alúmina en la degradación de estradiol⁸³ (3.6 µg·L⁻¹), etinilestradiol⁸⁴ (6.7 µg·L⁻¹) y diclofenaco⁸⁵ (25.9 µg·L⁻¹) disueltos en permeado procedente de un biorreactor de membrana de fibra hueca. Los sistemas *slurry* y TiO₂-1 espuma de alúmina exhibieron los mejores comportamientos, alcanzando este último mayores porcentajes de degradación para los 3 contaminantes evaluados para un tiempo de tratamiento de 2 h.

Una variante de las espumas cerámicas macroporosas reticuladas son las estructuras cerámicas tipo panal o *honeycomb*, caracterizadas por una distribución de poros unidireccional. Este tipo de soporte ha sido probado por Du *et al.* [12] en la degradación

⁸² El método *sol-gel* modificado implica la incorporación de TiO₂ comercial durante la preparación del *sol-gel*.

⁸³ Hormona esteroide sexual femenina.

⁸⁴ Estrógeno derivado del estradiol.

⁸⁵ Antiinflamatorio no esteroideo.

fotocatalítica mediante TiO_2 de Azul de Metileno en disolución acuosa ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Estos autores sintetizaron soportes *honeycomb* con diferente carga de Al_2O_3 (10, 15, 20, 25 y 30 % m/m) mediante el método *self-organization*. La *figura 2.2* muestra el aspecto de un soporte *honeycomb* con un 15 % m/m de Al_2O_3 antes y después de la sinterización a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Para crear la película de catalizador sobre el soporte, lo sumergieron en el *sol* aplicando ultrasonidos, secaron a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h y calcinaron a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Observaron que el soporte con 15 % m/m de alúmina en su composición y con una cantidad depositada de TiO_2 del 11.32 % alcanzó una degradación de Azul de Metileno de 79.52 %, próxima a la registrada para una suspensión con la misma dosis de catalizador.

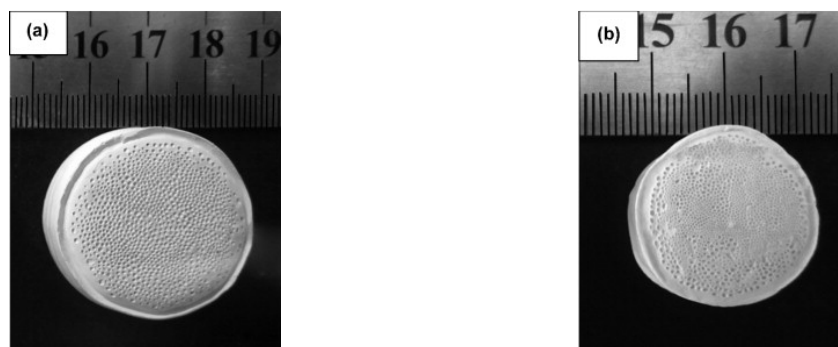


Fig. 3. 2 Aspecto de las estructuras *honeycomb* con 15 % m/m de Al_2O_3 , A) antes de sinterizar y B) tras la sinterización, sintetizadas por Du *et al.* [12].

Además de estos materiales cerámicos, también han logrado captar el interés de los expertos estructuras con carbono en su composición química, para su uso como soporte de TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas medioambientales.

De acuerdo con Bailón-García *et al.* [13], la conjunción del fotocatalizador con un material carbonoso puede mejorar su fotoactividad gracias a los siguientes aspectos:

- 1) El carbono es capaz de absorber radiación en un amplio rango del espectro visible, lo que puede disminuir la energía de *band-gap*, E_{gap} , del TiO_2 .

- 2) Este elemento es un buen aceptor de electrones, por lo que la transferencia de los electrones fotogenerados hacia la fase carbonosa permite reducir la recombinación de los pares electrón-hueco, e^-/h^+ , del fotocatalizador.
- 3) Y promueve la adsorción de los contaminantes debido a su porosidad intrínseca.

Dentro de este grupo de soportes carbonosos se encuentra el carbón activado en sus diferentes formatos (fibras [14], polvo [15], etc.), los nanocarbonos en sus diferentes estructuras (fullerenos [16], grafeno [17], nanotubos [18], xerogeles [13], etc.), los puntos cuánticos de carbono o *C-dots* [19] y las espumas de SiC [20], entre otros.

En particular, los *C-dots* tienen la capacidad de convertir la radiación de baja energía (visible e infrarrojo cercano, desde 500 a 1000 nm) en radiación de alta energía (ultravioleta y visible, desde 325 a 425 nm) mediante la propiedad de absorción múltiple fotónica que los caracteriza, la cual permite aprovechar mejor el espectro solar, resultando en una mejora de la actividad fotocatalítica del TiO_2 [19].

En cuanto a la inmovilización de TiO_2 sobre espumas de SiC parece favorecer también la fotoactividad del catalizador, puesto que los electrones fotoinducidos pueden migrar desde la banda de conducción del SiC a la banda de conducción del TiO_2 y los huecos generados en la banda de valencia del TiO_2 pueden desplazarse a la banda de valencia del SiC [20], separación de cargas que disminuye la probabilidad de recombinación de los pares e^-/h^+ . La *figura 3.3* muestra la apariencia de una espuma de SiC preparada por Hao *et al.* [20] y su aspecto final tras la deposición de TiO_2 mediante el método *sol-gel*.

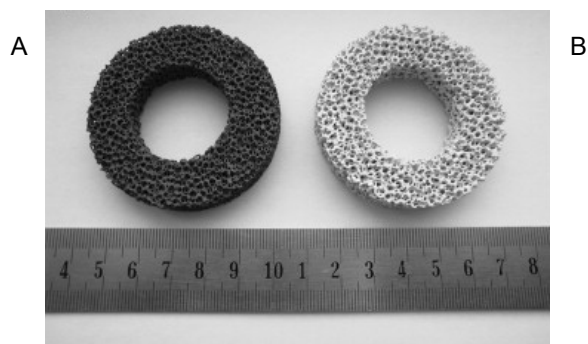


Fig. 3. 3- A) Espuma de SiC sintetizada y B) depositada con TiO₂ por Hao *et al.* [20].

En lo que respecta a las técnicas de inmovilización, el *review* de Shan *et al.* [8] recoge diversos procedimientos para anclar el TiO₂ sobre un soporte, los cuales se describen a continuación:

1) Método *sol-gel* combinado con *dip-coating* o *spread-coating*.

El método *sol-gel* es muy utilizado debido a sus ventajas entre las que destacan reducido coste, flexibilidad de aplicación a soportes de un amplio rango de formas y tamaños, y fuerte adhesión de la película al soporte debido al establecimiento de enlaces químicos [8]. Entre sus inconvenientes es preciso mencionar la amplia distribución de tamaño de partícula resultante y la necesidad de una etapa posterior de calcinación que induzca la cristalización deseada en el TiO₂, la cual puede provocar la fusión del soporte [8], dependiendo de su naturaleza.

Este proceso implica la transición de un sistema en estado líquido llamado *sol*, suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico que están en esta condición gracias al movimiento Browniano⁸⁶, a una fase sólida denominada *gel*, constituida por 2 fases con la líquida atrapada en la sólida [21]. Las reacciones más importantes que tienen lugar en este método durante la generación del *sol* y su

⁸⁶ Movimiento aleatorio de partículas microscópicas que se encuentran inmersas en un medio fluido.

tránsito a *gel*/son hidrólisis y condensación [21].

La inmovilización de TiO₂ sobre un soporte mediante esta técnica comprende, según lo observado en diversas referencias, las siguientes etapas:

- a) Preparación del *sol*: Por ejemplo, Araña *et al.* [22] prepararon una disolución de etanol-butóxido de titanio (50:3.5, relación molar) que dosificaron, gota a gota, sobre una disolución agua-etanol-ácido cítrico (50:60.8:0.36, relación molar). Tras el proceso de mezcla, que duró 3 h, agitaron el preparado durante 30 min.
- b) Envejecimiento: El material resultante se deja envejecer cubierto y a temperatura ambiente durante un período de tiempo variable: 3 y 6 h [23], 48 h [22], 100 h [24].
- c) Inmovilización: El preparado envejecido se deposita sobre el soporte mediante *dip-coating* o *spread-coating*.
- d) Secado: El soporte depositado se seca a temperatura moderada durante un corto período de tiempo: 100 °C – 15 min [25], 100 °C – 60 min [26], 150 °C – 30 min [24].
- e) Calcinación: Induce la cristalización del TiO₂ y mejora su adherencia al soporte. Diferentes condiciones han sido aplicadas por los investigadores: 1.6 °C·min⁻¹, 500 °C y 2 h [23]; 15 °C·min⁻¹, 500 °C y 15 min [25]; 550 °C y 4 h [26].

Como se indicó, la inmovilización puede realizarse por *dip-coating* o *spread-coating*.

- a) El método *dip-coating* requiere un equipo (*dip-coater*) que dispone de un motor ajustable que permite controlar la velocidad de inmersión del soporte en el *sol-gel*

y la velocidad de extracción desde el mismo. Permite la fijación simultánea de TiO_2 en las diferentes caras del soporte, se desarrolla en condiciones atmosféricas, y el espesor de la película de TiO_2 puede variar desde unos pocos nm a $1\ \mu\text{m}$ [27].

- b) Respecto al proceso *spread-coating*, Shan *et al.* [8] no proporcionan una descripción clara del mismo y hacen alusión a referencias en las que, supuestamente, se aplica este método. Al consultar, una a una, dichas referencias se ha podido comprobar como algunas emplean procedimientos de deposición diferentes al *spread-coating* como el *dip-coating* [28] o la Deposición Química de Vapor [29]; en otro trabajo [30] mezclan P25 con carbón activado comercial y aplican directamente esta suspensión para tratar una disolución acuosa de fenol; otros autores [31] incluyen carbón activado en polvo o en gránulos durante la preparación del *sol-gel* y, seguidamente, llevan a cabo el secado ($96\ ^\circ\text{C}$, 5 h) y la calcinación ($300 - 350\ ^\circ\text{C}$, 5 h); Shironita *et al.* [32] mezclan tetraetoxisilano (fuente de sílice), tetraisopropóxido de titanio, dodecilamina, etanol, 2-propanol, ácido clorhídrico y agua, agitan la mezcla durante 24 h, filtran, secan y calcinan ($550\ ^\circ\text{C}$, 5 h) para obtener sílice mesoporoso con titanio; López-Muñoz *et al.* [33] llevaron a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación en el propio soporte e implementaron tratamiento hidrotermal⁸⁷; mientras que algunas referencias no han sido localizadas con la información proporcionada en este *review*.

Estos autores consideran también como *spread-coating* la metodología

⁸⁷ El tratamiento hidrotermal se desarrolla a temperaturas moderadas ($100 - 300\ ^\circ\text{C}$), en un medio acuoso, en el interior de un autoclave a presión superior a $0.1\ \text{MPa}$.

desarrollada en 1995 por Tennakone *et al.* [34]⁸⁸, la cual consiste en situar horizontalmente el soporte limpio y espolvorearlo con TiO₂ en polvo, cubrirlo con una hoja de papel, deslizar una plancha a 74 °C, enjuagar la superficie con hidróxido de sodio y agua, y secar. Y la desarrollada en 2007 por Ao *et al.* [35], la cual consiste en verter el *sol-gel* preparado sobre el soporte (placa Petri), secar (75 °C, 24 h) y calcinar (400 °C, 2 h).

A colación de la información anterior y teniendo en cuenta la traducción al castellano del vocablo *spread*⁸⁹, se deduce que la inmovilización por *spread-coating* consiste en distribuir el TiO₂ sobre el soporte, careciendo este proceso de distribución de control mecánico alguno.

Como se ha podido observar en algunas de las referencias examinadas, los procesos de *dip-coating* y *spread-coating* pueden realizarse con una suspensión de fotocatalizador comercial y no, necesaria y exclusivamente, con la fase *sol-gel*.

2) Método térmico:

La principal ventaja de este método es la inmovilización directa del polvo de TiO₂, mientras que otros procedimientos como el *sol-gel* y la Deposición Química de Vapor recurren a precursores para su síntesis [8].

Daneshvar *et al.* [36] implementaron este proceso para fijar el catalizador comercial P25 sobre cuentas de vidrio. Imprimieron rugosidad en la superficie de las cuentas mediante tratamiento con HF (5 % v/v) durante 24 h, y lavaron con agua destilada. Prepararon una suspensión de P25 en agua destilada (7.5 g·L⁻¹) y la agitaron 24 h.

⁸⁸ Shan *et al.* [8] consideran también como método térmico la metodología de Tennakone *et al.* [34].

⁸⁹ *Spread* (diccionario Collins): Distribuir, esparcir, extender, untar.

Incorporaron las cuentas a la suspensión, agitaron 20 min, retiraron la suspensión y secaron las cuentas depositadas a 150 °C durante 1.5 h. Calcinaron a 500 °C durante 2 h, y lavaron con agua doblemente destilada para eliminar partículas libres de TiO₂.

Khataee *et al.* [37] también optaron por fijar el fotocatalizador sobre su soporte por vía térmica. Prepararon una suspensión del catalizador comercial Millenium PC-500 en agua desionizada (4 g·L⁻¹), ajustaron el pH a valor 3 con HNO₃ diluido y sonicaron el preparado 15 min. Tomaron un cierto volumen de la suspensión, lo derramaron sobre una placa de vidrio a modo de soporte y lo secaron a temperatura ambiente 12 h. Posteriormente, secaron a 100 °C durante 1 h y calcinaron a 475 °C durante 4 h. Este procedimiento lo repitieron 3 veces para lograr un recubrimiento adecuado del soporte. Finalmente, lavaron con agua desionizada para retirar partículas libres de TiO₂.

Cabe resaltar que algunas de las referencias citadas por Shan *et al.* [8] relacionadas con la deposición del catalizador mediante tratamiento térmico aplican, únicamente, una etapa de secado a temperaturas moderadas (55 °C [38], 162 °C [39]), sin calcinación posterior.

3) Deposición Química de Vapor:

La Deposición Química de Vapor (CVD) permite la fijación del catalizador en grandes áreas superficiales, independientemente de la geometría del soporte, y en un corto período de tiempo [8].

Existen diversas modalidades de CVD que difieren entre sí en las condiciones de reacción y en el tipo de precursor [8], entre otros aspectos. Así, por ejemplo, la CVD a Presión Atmosférica (APCVD) se desarrolla a dicha presión y la CVD

Organometálica (MOCVD) utiliza precursores organometálicos [8].

En la CVD clásica, el soporte se expone a una fase gaseosa compuesta por un precursor volátil o una mezcla de estos, en atmósfera inerte, en condiciones controladas de alta temperatura y presión [8]. El precursor (o precursores) se descompone en la superficie del soporte, generando, de esta manera, la delgada película de catalizador [8].

Recientemente, Bessergenev *et al.* [40] han depositado TiO_2 sobre tubos de cuarzo mediante CVD a baja presión, empleando isopropóxido de titanio como precursor. La *figura 3.4* muestra un croquis y el sistema real utilizado por estos investigadores. El vapor de precursor lo canalizaron a través de la superficie del tubo de cuarzo mediante un flujo de Ar/O_2 (50/100). La presión durante el proceso de deposición osciló entre $1.0 \cdot 10^{-1}$ y $1.7 \cdot 10^{-1}$ mbar, la temperatura del vapor fue modificada en el rango de 90 a 210 °C, y la temperatura del tubo de cuarzo se estabilizó entre 400 y 450 °C.

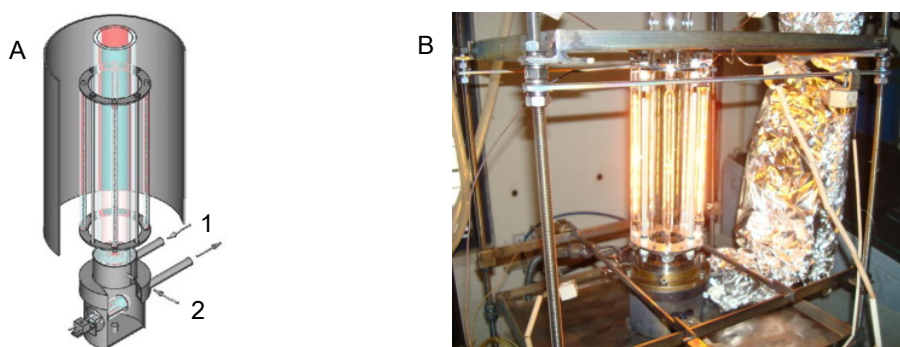


Fig. 3. 4- Sistema CVD a baja presión empleado por Bessergenev *et al.* [40] para crear películas de TiO_2 sobre tubos de cuarzo: A) croquis (1 agua de refrigeración, 2 Ar/O_2) y B) sistema real.

4) Deposición Electroforética:

La Deposición Electroforética (EPD) permite la formación de una película delgada o

de películas multicapas de espesor controlado de TiO₂ en soportes con geometría compleja [8].

Recientemente, Liu *et al.* [41] han implementado este método para preparar un ánodo TiO₂/Ti que utilizaron para la degradación fotoelectroquímica del colorante Naranja G en fase acuosa frente a un cátodo de grafito. Para sintetizar el ánodo, trataron la malla original de titanio con HCl (6 M) a 90 °C durante 30 min, enjuagaron con agua destilada y secaron con N₂. Situaron la malla verticalmente en el interior de una celda de 250 mL, enfrentada a 2 hojas de Pt e iniciaron la EPD a 4 °C. Como disolución de deposición emplearon 200 mL de isopropanol con 1·10⁻² M de Zn(NO₃)₂ y 3.2 g·L⁻¹ de P25. Aplicaron diferentes potenciales (160, 170 y 180 V), durante diferentes tiempos de deposición (0.5, 1, 2 y 3 min). Posteriormente, lavaron los electrodos TiO₂/Ti con agua destilada, y los sometieron a tratamiento térmico en presencia de aire a diferentes temperaturas (200, 250, 350, 450 y 550 °C) durante 60 min.

5) Deposición por *electrospraying*.

Este método no está reflejado en el *review* de Shan *et al.* [8]. Según Ramasundaram *et al.* [42], la atomización electrohidrodinámica o *electrospraying* presenta numerosas ventajas entre las que cabe resaltar gran uniformidad de la película de catalizador sobre el soporte, bajo coste, alta eficiencia de deposición bajo condiciones suaves de operación y sencillo control del espesor.

Estos autores [42] aplicaron esta técnica para inmovilizar TiO₂ sobre una malla de acero. La *figura 3.5* ilustra los diferentes pasos desarrollados por estos investigadores. Mediante *dip-coating*, depositaron sobre la malla de acero fluoruro

de polivinilideno (PVDF) como aglutinante. Prepararon una suspensión de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 en metanol y la atomizaron sobre ambas caras de la malla aplicando un voltaje de 20 kV y un flujo de $6 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$. Los sistemas preparados los sometieron a tratamiento térmico a diferentes temperaturas (140, 160, 180 y $200 \text{ }^\circ\text{C}$) bajo 100 MPa de presión. Finalmente, los enjuagaron con agua desionizada para retirar las partículas libres de TiO_2 y secaron a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h en condiciones de vacío.

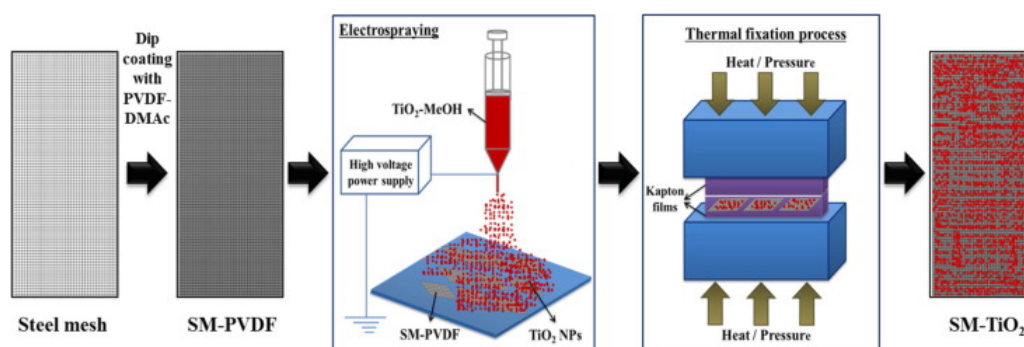


Fig. 3. 5- Proceso desarrollado por Ramasundaram *et al.* [42] para depositar TiO_2 sobre una malla de acero mediante *electrospraying*.

3.1.2 Descontaminación de aguas con Imazalil mediante fotocátalisis heterogénea con catalizador inmovilizado

Como se adelantó en la sección 2.1.2 *El Imazalil como contaminante de las aguas* del capítulo 2, diversos investigadores han abordado la eliminación de Imazalil (IMZ) disuelto en agua a baja concentración, entre 10 y $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mediante fotocátalisis homogénea y heterogénea.

En lo referente a la eliminación de este pesticida mediante fotocátalisis heterogénea, la revisión bibliográfica realizada ha permitido localizar, únicamente, 3 trabajos en los que se ha llevado a cabo la inmovilización del catalizador sobre un soporte, los cuales se desarrollarán a continuación.

El primer trabajo del cual se tiene constancia fue publicado en enero de 2015 por Jiménez *et al.* [43]. Estos investigadores estudiaron la eliminación simultánea de acetamiprid⁹⁰, tiabendazol⁹¹ e IMZ, a una concentración individual de 100 µg·L⁻¹, en diferentes matrices de agua (destilada, sintética de dureza moderada, sintética simulando un efluente procedente de un tratamiento secundario de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR), y efluente real procedente de la EDAR El Bobar situada en Almería), en una planta solar a escala semi-piloto con TiO₂ fijado sobre perlas de vidrio.

Para fijar el TiO₂ sobre las perlas, llevaron a cabo el siguiente procedimiento. Acidificaron 1.8 L de agua destilada con 13 mL de HNO₃, agregaron isopropóxido de titanio y agitaron 24 h. Adicionaron 20 mg·L⁻¹ de polietilenglicol en isopropanol, mezclaron y añadieron 10 g·L⁻¹ de P25. Seguidamente, procedieron a la inmovilización del TiO₂ sobre las esferas mediante *dip-coating*. Secaron a 110 °C durante 90 min, y calcinaron a 400 °C durante 5 h con una rampa de calentamiento de 3 °C·min⁻¹.

Los ensayos de degradación los desarrollaron en una planta solar a escala semi-piloto, con un reactor de 8 L de capacidad, equipado con Colectores Parabólicos Compuestos (CPCs) y 16 tubos de vidrio montados sobre una plataforma inclinada a 37° (latitud local). 2 de los 16 tubos los rellenaron con las perlas con TiO₂ depositado colocando, aproximadamente, 4600 esferas en cada tubo. Realizaron un baipás en la planta para trabajar, únicamente, con los 2 tubos rellenos.

Antes de proceder a evaluar la degradación de los pesticidas citados, realizaron ensayos con acetaminofén⁹² en el efluente real procedente de la EDAR para analizar la estabilidad

⁹⁰ Insecticida.

⁹¹ Fungicida.

⁹² Paracetamol, analgésico no opiáceo.

mecánica y la reutilización de las esferas con catalizador. Optaron por este compuesto por su naturaleza no hidrolizable, su elevada solubilidad en agua y por no experimentar fotólisis⁹³ bajo exposición a la radiación solar. De esta manera, pudieron verificar la adecuada estabilidad de la película de TiO₂, con un desprendimiento inferior a 0.042 mg·L⁻¹, y la factibilidad de reutilizar el sistema al menos 5 veces manteniendo la tasa de degradación inicial de acetaminofén.

En los ensayos de degradación, para el IMZ, observaron una adsorción sobre las perlas depositadas próxima al 20 %, y detectaron degradación completa en matriz de agua destilada, agua sintética de dureza moderada y efluente sintético para valores de energía UV acumulada de 5, 22.5 y 47.5 kJ·L⁻¹, respectivamente. Para el efluente real, a una energía acumulada próxima a 30 kJ·L⁻¹, la degradación alcanzó el 70 %, manteniéndose en dicho valor a 45 kJ·L⁻¹.

El segundo trabajo fue publicado en junio del mismo año por Santiago *et al.* [44]. Estos investigadores desarrollaron un trabajo completo, en el que evaluaron numerosos aspectos.

En primer lugar, compararon la actividad fotocatalítica en la degradación y mineralización de IMZ disuelto en agua pura (25 mg·L⁻¹) a valor de pH 7 de suspensiones de diferentes catalizadores (1 de síntesis propia y 2 comerciales: P25 y P90) (dosis: 1 g·L⁻¹) con tubos de vidrio de borosilicato con estos catalizadores inmovilizados.

Las suspensiones de los catalizadores comerciales para *dip-coating* las prepararon en etanol a una dosis de 2 g·L⁻¹, mientras que para el catalizador propio elevaron la dosis a 4 g·L⁻¹ y adicionaron 0.2 mL de HNO₃ 0.1 M para facilitar la disgregación de las partículas. Adoptaron tiempos de inmersión y secado de 2 y 4 min, respectivamente, y 80 ciclos de

⁹³ Fotólisis (RAE): “Descomposición de una sustancia por acción de la luz u otra radiación electromagnética.”

deposición. Secaron los tubos depositados con TiO_2 a $105\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h y, parte de los mismos, los calcinaron a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante el mismo tiempo. Para los 3 catalizadores evaluados, observaron la siguiente tendencia en la velocidad de degradación de IMZ: suspensión > tubo de vidrio/ TiO_2 secado a $105\text{ }^\circ\text{C}$ + calcinación a $450\text{ }^\circ\text{C}$ > tubo de vidrio/ TiO_2 secado a $105\text{ }^\circ\text{C}$, si bien es cierto que en todos los sistemas se alcanzó una conversión del fungicida superior al 96 % tras 120 min de tratamiento. En cuanto a la mineralización tras 120 min, para los 3 catalizadores, los sistemas en suspensión y depositado sobre tubo de vidrio sometido a secado y calcinación mostraron porcentajes similares que no superaron el 80 %. Puesto que para los diferentes sistemas depositados lograron cantidades de catalizador inmovilizado dispares, optaron por calcular la constante aparente de degradación por unidad de masa de TiO_2 inmovilizado, y observaron que los valores obtenidos para depósito calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ fueron equivalentes a los resultantes para suspensión. La ligera mayor mineralización alcanzada con P25 les llevó a proseguir el estudio con dicho catalizador comercial.

Seguidamente, compararon el comportamiento de 3 soportes: tubo de vidrio, ladrillo refractario y espuma de alúmina macroporosa de 50 ppi. Para los 3 soportes, cotejaron las masas depositadas de catalizador y su desprendimiento tras secado a $105\text{ }^\circ\text{C}$ y secado a $105\text{ }^\circ\text{C}$ + calcinación a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Observaron la siguiente tendencia respecto a la cantidad inmovilizada de P25: espuma de alúmina (304.6 – 310.1 mg) > ladrillo refractario (80 mg) > tubo de vidrio (50 – 55 mg). Para el desprendimiento, observaron, por lo general, el mismo patrón, detectando una mejoría en la adhesión debido a la calcinación. En la eliminación de IMZ en agua pura ($25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH neutro), observaron una mayor degradación para los sistemas P25/espuma de alúmina, mientras que en la mineralización los sistemas P25/tubo de vidrio y P25/espuma de alúmina calcinados a $450\text{ }^\circ\text{C}$ exhibieron una tasa de mineralización similar, próxima al 60 %, a pesar de presentar el tubo de vidrio una cantidad

de P25 significativamente inferior. El sistema P25/ladrillo exhibió los peores resultados en términos de degradación y mineralización, aspecto que estos investigadores atribuyeron a la mayor presencia de especies inorgánicas en la superficie de este soporte.

Posteriormente, compararon la eficiencia fotocatalítica de los sistemas en suspensión de P25, P25/tubo de vidrio y P25/espuma de alúmina calcinados a 450 °C en la degradación y mineralización de IMZ a una concentración ligeramente mayor, 50 mg·L⁻¹, en matriz de agua sintética con iones calcio, cloruro y sulfato. Pudieron verificar la siguiente tendencia en cuanto a la degradación y mineralización: suspensión > P25/alúmina > P25/tubo de vidrio, y para los sistemas depositados observaron una ligera disminución de la tasa de mineralización en comparación con los resultados obtenidos al emplear matriz de agua pura.

Estos investigadores también realizaron ensayos de reutilización (con agua sintética) y regeneración. En las experiencias de reutilización, verificaron la posibilidad de reutilizar 6 veces consecutivas el sistema en suspensión, mientras que en los sistemas con TiO₂ inmovilizado detectaron una desactivación gradual, más pronunciada para el soporte de alúmina. Este descenso en la degradación y mineralización con el incremento en el número de reutilizaciones estuvo acompañado de un amarilleamiento de la película de P25, atribuible a la adsorción de intermedios estables de reacción. Dada la mayor capacidad de reutilización del sistema P25/tubo de vidrio, efectuaron los estudios de recuperación con dicho sistema. Probaron 3 métodos de regeneración: lavado con agua, aireación + radiación UV y recalcinación. El lavado con agua permitió restaurar las tasas iniciales de degradación y mineralización de IMZ.

Para concluir, probaron la actividad del sistema P25/tubo de vidrio calcinado a 450 °C en la eliminación de IMZ (50 mg·L⁻¹ a pH neutro) en matriz sintética, aprovechando la luz solar como fuente natural de radiación UV-A, y alcanzaron degradación completa a una energía

acumulada de $82 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ y mineralización del 75 % a $110 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$.

El tercer trabajo fue publicado en agosto del mismo año por Jiménez-Totoznintle *et al.* [45], y puede considerarse continuación del trabajo publicado en enero de 2015 [43]. En esta investigación, Jiménez-Totoznintle y su equipo analizaron la eliminación de los mismos pesticidas (acetamiprid, tiabendazol e IMZ) presentes en un efluente real procedente de una planta de procesamiento de zumo de naranja ubicada en Almería.

En primer lugar, trataron este efluente en un reactor biológico con biomasa inmovilizada, operando en modo continuo. La corriente de entrada al reactor contenía 85.3, 78.0 y $86.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de acetamiprid, tiabendazol e IMZ, respectivamente. Tras el tratamiento en esta unidad, las concentraciones en la corriente de salida descendieron, respectivamente, hasta 20.4, 12.6 y $9.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, detectando una adsorción de pesticidas en la biomasa de 0.80, 0.38 y $0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

La corriente de salida del reactor biológico la sometieron a degradación fotocatalítica en una planta solar a escala semi-piloto, utilizando el reactor descrito en [43] y depositando TiO_2 sobre perlas de vidrio según la metodología indicada en dicha referencia. La *figura 3.6* muestra un detalle de los tubos del reactor rellenos con las esferas con TiO_2 y la planta solar utilizada por estos investigadores. En el caso particular del IMZ, observaron una degradación completa a una energía acumulada de $4 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$. Al tratar este mismo efluente, en las mismas condiciones de trabajo, con una suspensión de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ del catalizador comercial P25, la degradación total de este fungicida se alcanzó a una energía acumulada inferior e igual a $2.5 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$. Mientras que al añadir, inicialmente, $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , sustancia que actúa como aceptor de electrones promoviendo la separación de cargas y como generador de radicales hidroxilo, la eliminación completa se registró a una energía de $1.8 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$, si bien es cierto que la cantidad de H_2O_2 remanente fue elevada y próxima a $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, siendo

necesaria una energía de $15 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ para su total consumo.

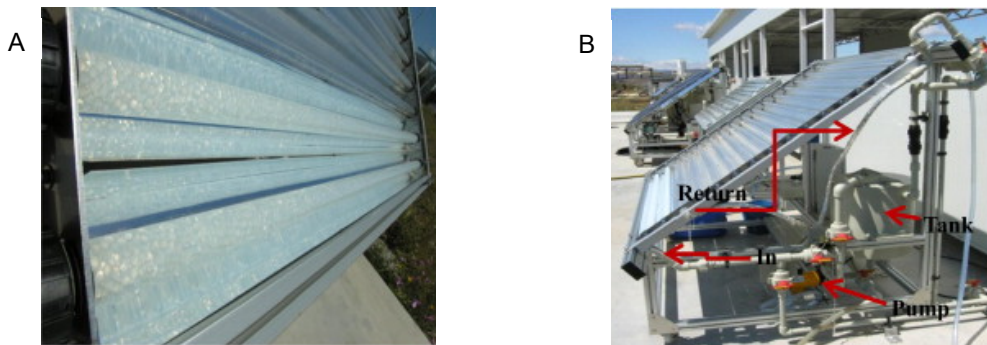


Fig. 3. 6- A) Detalle de los tubos del reactor rellenos con perlas de vidrio con TiO_2 inmovilizado y B) planta solar a escala semi-piloto empleada por Jiménez-Totoznintle *et al.* [45].

La revisión bibliográfica realizada pone de manifiesto la escasez de trabajos existentes relacionados con la eliminación de este fungicida mediante fotocátalisis heterogénea con catalizador inmovilizado. Este hecho motiva la profundización en esta línea de trabajo, a fin de proporcionar información a la comunidad científico-tecnológica que permita avanzar hacia la implementación, a escala real, de esta TAO para esta aplicación específica.

3.2 Objetivos generales y específicos

El objetivo general del presente capítulo es evaluar la factibilidad de aplicar fotocátalisis heterogénea, a escala semi-piloto, con TiO_2 inmovilizado, para eliminar IMZ presente en un efluente real procedente de una compañía hortofrutícola local, aprovechando la luz solar como fuente natural de radiación UV-A. Se pretende así, dar una posible solución a este problema medioambiental real existente en nuestra isla.

Para lograr este objetivo principal, inicialmente, se trabajará a escala laboratorio. Para los ensayos a esta escala, se utilizarán como soportes 2 filtros cerámicos comerciales que se diferencian entre sí, fundamentalmente, en su color y composición química. Así, se empleará

un filtro de color blanco cuyo componente mayoritario es Al_2O_3 , y un filtro de color gris oscuro cuyos componentes principales son SiO_2 , Al_2O_3 y grafito. El filtro que presente mejor comportamiento como soporte de TiO_2 en la eliminación de IMZ a escala laboratorio se empleará en los ensayos a escala semi-piloto.

Los objetivos específicos, a los que se debe dar cumplimiento, para alcanzar el objetivo principal indicado, se desglosan a continuación:

- 1) Someter los filtros que se emplearán como soportes a escala laboratorio a diversas técnicas de caracterización a fin de conocer sus características principales, las cuales podrían ayudar a comprender mejor el comportamiento de los sistemas depositados en la eliminación de IMZ.
- 2) Comparar 3 métodos sencillos de inmovilización del catalizador: *dip-coating*, deposición por aerografía y deposición por aplicación de vacío. Se estudiará la influencia del método de fijación en la masa inmovilizada de catalizador, en el desprendimiento del mismo y en la actividad fotocatalítica (empleando fenol como sustrato). En la deposición por aerografía, se estudiará el efecto del tiempo de pulverización en las magnitudes citadas, mientras que en la deposición por vacío se analizará el efecto de realizar la fase de secado de la película de TiO_2 a presión atmosférica o en vacío en las mismas magnitudes. En base a los resultados que se obtengan y tomando en consideración otros criterios económicos y técnicos de importancia, se establecerá el mejor método de deposición y se seleccionará el método más conveniente para proseguir con el trabajo experimental del capítulo. Para el método seleccionado, se evaluará el efecto del número de ciclos de deposición, de la temperatura de calcinación y del espesor del soporte en algunas propiedades de la película fotocatalítica.

- 3) Caracterizar el efluente real con IMZ generado por la compañía hortofrutícola local. Esta agua difiere de la utilizada en el capítulo 2 tanto en el punto de muestreo como en la concentración de fungicida.
- 4) Determinar si el IMZ experimenta fotólisis en las condiciones de los ensayos fotocatalíticos a escala laboratorio (con radiación UV-A artificial), en matriz de agua real. Asimismo, verificar si se produce adsorción del fungicida, en ausencia de radiación, sobre los filtros cubiertos con catalizador, y averiguar si se produce lixiviación de carbono desde el soporte con grafito en su composición química.
- 5) Aplicar los sistemas filtro/TiO₂ generados mediante el método de deposición elegido, con el número de ciclos, la temperatura de calcinación y el grosor de filtro seleccionados, en la eliminación fotocatalítica de IMZ a escala laboratorio. Se evaluará el efecto matriz, realizando los ensayos fotocatalíticos con IMZ disuelto en agua ultrapura y con el agua real recolectada en la central hortofrutícola. Se examinará la capacidad de reutilización de estos sistemas en ambas matrices.
- 6) El sistema filtro/TiO₂ con mejor comportamiento en la eliminación de IMZ en agua real a escala laboratorio se probará a escala semi-piloto, aprovechando la luz solar como fuente natural de radiación UV-A. Para los ensayos a escala semi-piloto, se utilizarán filtros con las mismas características que los empleados en las experiencias a escala laboratorio, pero con dimensiones y geometría adaptadas a esta modalidad de trabajo. Se estudiará la influencia del número de piezas filtro/TiO₂ en la eliminación fotocatalítica de este pesticida en estas condiciones y se monitorizará la evolución de la toxicidad del agua tratada, a fin de procurar su inocuidad. Se desarrollarán también ensayos de reutilización. Estos experimentos se realizarán también con filtros con TiO₂ incorporado por el fabricante.

3.3 Metodología

3.3.1 Descripción de los soportes

Los soportes seleccionados para los ensayos a escala laboratorio son 2 tipos de filtros cerámicos, de geometría cuadrada, fabricados por la empresa LANIK s.r.o. Estos filtros están compuestos por una red tridimensional de poros abiertos.

Uno de los filtros es el Vukopor® A (VA), de color blanco, y gran resistencia química y térmica [46]; el otro es el Vukopor® LD (VLD), de color gris oscuro, elevada conductividad térmica y baja densidad [47]. El filtro VA, en diferentes dimensiones y porosidades, ha sido utilizado previamente por otros investigadores [11, 44, 48] como soporte de TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas medioambientales; sin embargo, no se tiene constancia de que el filtro VLD haya sido empleado por otros autores, con anterioridad, con una finalidad similar. Ambos filtros se muestran en la *figura 3.7*. Algunas de sus propiedades relevantes se recogen en la *tabla 3.1*.

Los soportes empleados a escala semi-piloto se describirán, posteriormente, en la sección *3.3.7 Ensayos de eliminación de IMZ a escala semi-piloto*.

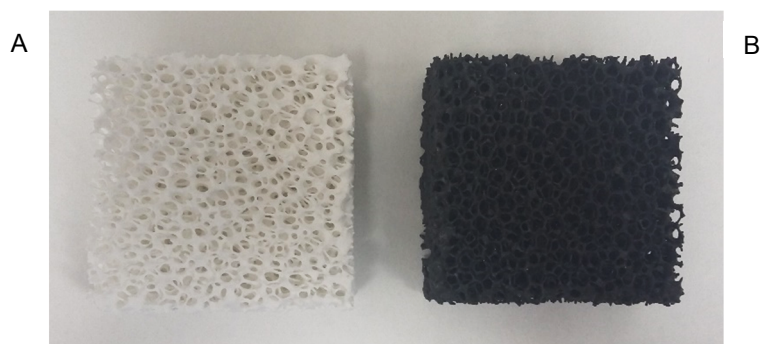


Fig. 3. 7- Filtros cerámicos empleados como soportes de TiO_2 en los ensayos a escala laboratorio:
A) VA y B) VLD.

Tabla 3. 1- Características⁹⁴ de los filtros VA y VLD.

Característica	Filtro VA	Filtro VLD
Composición química (%)		
Al ₂ O ₃	85	32
SiO ₂	14.5	50
MgO	0.8	
Grafito		11.5
CaO		1.7
Na ₂ O		3.5
Temperatura máxima (° C)	1350	850
Dimensiones (mm)	50 x 50 x 25	50 x 50 x 25
Porosidad (ppi)	20	20
Masa ⁹⁵ (g)	22.6872 ± 1.3510	18.8025 ± 0.3998

3.3.2 Limpieza de los soportes

Antes de caracterizar los filtros y proceder a depositar TiO₂ sobre los mismos, estos se sometieron a un proceso de limpieza para eliminar posibles impurezas. La bibliografía recoge diversos métodos de limpieza para diferentes soportes.

El-Kalliny *et al.* [49] enjuagaron las mallas de acero inoxidable 304 con agua desionizada, las secaron con aire, las limpiaron con etanol y metiletilcetona, y las secaron de nuevo a 125 °C durante 24 h. Chen y Chen [50] sometieron las telas de fibra de vidrio a tratamiento térmico con rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹ a 500 °C durante 2 h para garantizar la completa eliminación de residuos orgánicos. Y Bessergenev *et al.* [40] limpiaron los tubos de cuarzo con agua y jabón, enjuagaron con agua destilada, los sumergieron en H₂SO₄

⁹⁴ Datos facilitados por LANIK s.r.o., a excepción de las masas.

⁹⁵ Promedio de 5 unidades.

(~ 95 %) durante 1 h, enjuagaron de nuevo con agua destilada, lavaron con acetona y los secaron con un flujo de aire filtrado.

En esta Tesis, con el doble objetivo de no alterar las características de los filtros y economizar el proceso en términos de consumo de energía, reactivos y tiempo, se optó por desarrollar un método de limpieza sencillo, el cual se describe a continuación. En un vaso de precipitado de 1 L de capacidad, se introdujeron 10 unidades de filtros (VA o VLD), se añadió agua calidad Milli-Q® hasta que los filtros quedaron completamente sumergidos, y se sometieron a sonicación (baño de ultrasonidos ultrasons HD, 40 KHz, JP Selecta) durante 15 min. Este proceso se repitió 3 veces, renovando el agua entre cada ciclo de sonicación. Seguidamente, se retiró el exceso de agua y los filtros se secaron en estufa (2000210, JP Selecta) a 105 °C durante 2 h. Tras su enfriamiento hasta temperatura ambiente, se registró la masa de cada filtro con una balanza analítica (HR-200, A&D Instruments Ltd.). Los filtros limpios se almacenaron, correctamente, hasta su uso para evitar su contaminación.

3.3.3 Caracterización de los soportes

Con la finalidad de completar la información proporcionada por el fabricante relativa a las características de ambos filtros, unidades limpias VA y VLD se sometieron a las siguientes técnicas de caracterización:

- 1) Adsorción física de N₂ a -196 °C.
- 2) Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a sonda de análisis de Energías Dispersivas de Rayos X.
- 3) Análisis térmico.
- 4) Y Difracción de Rayos X.

3.3.3.1 Adsorción física de N₂ a -196 °C

La finalidad de esta técnica, los procedimientos de estimación de los parámetros texturales, el método de preparación de las muestras (desgasificación) y los equipos utilizados se han descrito en el capítulo 2.

Es preciso aclarar que las unidades VA y VLD sometidas a esta técnica no se trituraron hasta obtener polvo fino, sino que fueron fragmentadas para obtener pedazos de dimensiones inferiores a las de las unidades originales, pero manteniendo su estructura macroscópica de partida, con el objetivo de asegurar la correspondencia de los resultados derivados de esta técnica con la naturaleza real de estas muestras.

3.3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a sonda de análisis de Energías Dispersivas de rayos X (SEM-EDX)

El objetivo de esta técnica, el procedimiento de preparación de las muestras y el equipo empleado ya han sido descritos en el capítulo 2.

3.3.3.3 Análisis térmico

Como se explicará posteriormente, los sistemas VA-P25 y VLD-P25 se han de someter a tratamiento térmico, a temperatura moderada, para mejorar la fijación del TiO₂ a los filtros. Por ello, es crucial determinar la estabilidad térmica de estos soportes.

Para ello, en primer lugar, se realizaron pruebas iniciales para determinar la pérdida de masa de estos filtros al ser sometidos a temperaturas de calcinación de uso frecuente de acuerdo a lo observado en la literatura. Así, se determinó la masa de 9 unidades VA y 9 unidades

VLD limpias. De las 9 unidades de cada tipo, 3 se calcinaron a 450 °C, 3 a 550 °C y 3 a 650 °C, durante 2 h, adoptando una rampa de calentamiento de 30 °C·min⁻¹, bajo atmósfera autogenerada⁹⁶. La calcinación se llevó a cabo en un horno mufla (B180, Nabertherm), el cual se muestra en la *figura 3.8*.



Fig. 3. 8- Horno mufla B180 (Nabertherm).

Finalizada la calcinación y tras enfriamiento hasta temperatura ambiente, se registró la masa de cada filtro y se cuantificó la pérdida de masa, P_m (%), por medio de la siguiente expresión:

$$P_m = \left(\frac{m_l - m_c}{m_l} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde m_l y m_c (g) son las masas del filtro limpio y calcinado, respectivamente. Para cada temperatura de calcinación, la pérdida de masa se determinó por triplicado.

Como se discutirá posteriormente en la sección dedicada a los resultados, el filtro VA experimenta una disminución másica irrisoria, mientras que el filtro VLD parece ser más sensible a la acción de la temperatura, comportamientos que concuerdan con las respectivas temperaturas máximas admisibles incluidas en la *tabla 3.1*. Es por ello que, para profundizar en la estabilidad térmica del filtro VLD, este se sometió a Análisis Termogravimétrico (TGA).

⁹⁶ Atmósfera generada durante el propio proceso térmico.

El TGA registra la masa de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento mediante una termobalanza [51]. Incluye programas de calentamiento dinámico (temperatura variable) y a temperatura fija (isotermo) [51]. En esta Tesis, se optó por el TGA dinámico.

Este análisis se llevó a cabo en el Servicio de Análisis Térmico del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de la Laguna (ULL). El equipo empleado fue una balanza termogravimétrica Pyris Diamond TGA/DTA (Perkin Elmer), y los termogramas se registraron desde temperatura ambiente hasta 900 °C, adoptando una rampa de calentamiento de 30 °C·min⁻¹, tanto en atmósfera de aire como en atmósfera inerte (N₂).

3.3.3.4 Difracción de Rayos X

Los filtros VA y VLD se sometieron también a Difracción de Rayos X (XRD) para determinar, cualitativa y cuantitativamente, la composición de sus fases cristalinas [52].

Los rayos X constituyen una forma de radiación electromagnética caracterizada por una alta energía y una longitud de onda reducida, del orden de los espacios interatómicos existentes en los sólidos [53]. Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra sólida, una fracción de este haz se dispersa en todas las direcciones debido a los electrones asociados a los átomos que encuentra en su trayecto, y la fracción restante puede dar lugar al fenómeno de difracción, que se produce si existe una disposición ordenada de átomos y si se verifican las condiciones dadas por la ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia entre átomos con el ángulo de incidencia del haz difractado [53]. Si no se cumple dicha ley, la interferencia es no constructiva y el haz difractado es de baja intensidad [53]. La *figura 3.9* esquematiza las interferencias constructivas y destructivas.

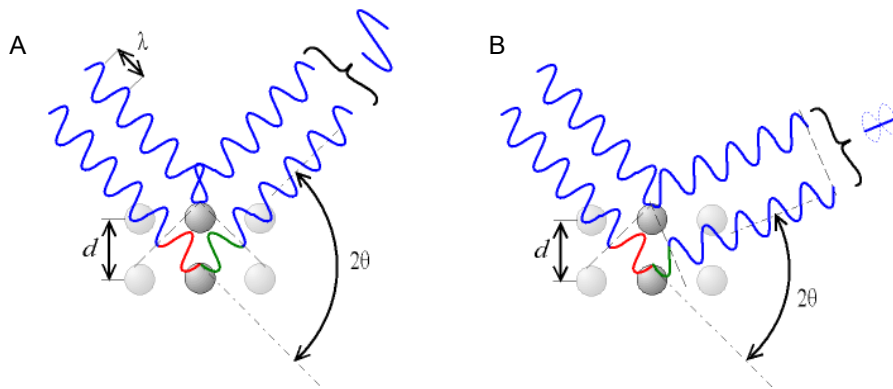


Fig. 3. 9- Tipos de interferencias entre los rayos X y los átomos que componen una muestra sólida:

A) constructiva y B) destructiva. Fuente: [54].

La ley de Bragg viene dada por la siguiente expresión [54]:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El equipo utilizado en esta Tesis para aplicar esta técnica es un difractómetro de polvo D8 Advance A25 (Bruker), equipado con fuente de radiación Cu-K α 1 ($\lambda = 0.154060$ nm), filtro de níquel y detector LynxEye XE, el cual se muestra en la *figura 3.10*.

Para someter los filtros VA y VLD a XRD, unidades limpias de los mismos se fragmentaron y se molieron con un mortero de ágata. El material triturado se tamizó con un tamiz con tamaño de luz de 63 μ m y el cernido se depositó sobre el portamuestras. Las medidas se realizaron en barrido acoplado en 2θ desde 15 a 70°, con adquisición de datos cada 0.05°, tiempo de permanencia por grado de 1 s, velocidad de rotación de la muestra de 15 r.p.m. y haz de rayos X de 40 kV y 40 mA (1600 W). La identificación de las fases cristalinas se realizó con la ayuda de la base de datos *Crystallography Open Database* (COD),

incorporada en el *software* de discriminación de estructuras cristalinas Diffrac.Suite Eva (Bruker).



Fig. 3. 10- Difractómetro D8 Advance (Bruker).

3.3.4 Preparación de la suspensión de TiO₂

Como se desarrolló en la sección 3.1.1 *Fotocatálisis heterogénea con catalizador inmovilizado*, la inmovilización de TiO₂ sobre un soporte puede realizarse mediante diferentes vías:

- 1) Depositando sobre el soporte el *sol-gel* generado por el método *sol-gel*.
- 2) Inmovilizando el *sol-gel* al que se ha incorporado TiO₂ comercial (método *sol-gel* modificado).
- 3) O fijando, directamente, TiO₂ comercial.

En esta Tesis, se optó por fijar el catalizador comercial Aeroxide® TiO₂ P25 (Evonik Industries) (*figura 3.11*). El P25 ha sido objeto de innumerables estudios durante años, motivo por el cual es considerado catalizador de referencia. Presenta una elevada fotoactividad y ha demostrado un excelente comportamiento en el tratamiento de agua

contaminada, entre otras aplicaciones. Consiste en un polvo fino de color blanco, con carácter hidrofílico debido a la presencia de grupos hidroxilo en su superficie [55]. Está constituido por agregados de partículas primarias, las cuales presentan un diámetro medio aproximado de 21 nm, y su área superficial específica es aproximadamente $50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [55]. Su ratio másico anatasa/rutilo aproximado es 80/20 [55].

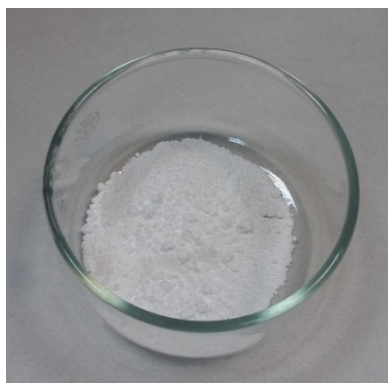


Fig. 3. 11- Aeroxide® TiO₂ P25 (Evonik Industries).

Para preparar la suspensión de P25, diferentes sustancias pueden emplearse como agente dispersante de las partículas de catalizador. Los alcoholes de cadena corta resultan especialmente útiles debido a su volatilidad, la cual favorece el secado a temperatura ambiente de la película de TiO₂ entre los ciclos de deposición. Espino-Estévez [56] estudió en su Tesis el efecto del dispersante en algunas propiedades de las películas de TiO₂ depositadas sobre tubos de cuarzo. En concreto, analizó el efecto del metanol, etanol y propanol, y observó los siguientes resultados:

- 1) Respecto al metanol generó un tamaño de agregados de partículas de TiO₂ mayor, permitió una inferior masa depositada de P25 pero con una mejor adhesión al soporte, y dio lugar a una disminución de la actividad fotocatalítica de la película de TiO₂ en la degradación de fenol en comparación con el etanol.
- 2) En relación al etanol produjo un tamaño de agregados de partículas de P25 inferior,

inmovilizó una mayor masa de P25 sobre los tubos de cuarzo, pero dio lugar a un desprendimiento más acentuado de catalizador, y permitió una mayor fotoactividad de la película de TiO₂ en la degradación de fenol en comparación con el metanol.

- 3) Y en cuanto al propanol generó suspensiones de TiO₂ homogéneas, con adecuada disgregación de las partículas. Sin embargo, su inferior volatilidad requirió mayores tiempos de secado de la película de TiO₂ a temperatura ambiente entre cada ciclo de deposición, lo que prolongó la duración global del proceso de inmovilización.

Por tanto, en base a los resultados de Espino-Estévez [56] y teniendo en cuenta la menor toxicidad del etanol respecto al metanol, en esta Tesis, se seleccionó el etanol como agente de dispersión.

La suspensión etanólica de P25 se preparó de la siguiente manera. Se pesaron 32 g de P25 (balanza de precisión CB-Junior, Cobos *precision*) y se dispersaron en 1 L de etanol (99.5 % *for synthesis*, AppliChem Panreac) con un 5 % v/v de agua calidad Milli-Q®. La suspensión se agitó magnéticamente a 500 r.p.m. (agitador agimatic-S, JP Selecta) y su pH se ajustó (pH-metro Basic 20, Crison) a valor 3 con HNO₃ (65 % *technical grade*, AppliChem Panreac). Seguidamente, se sometió a sonicación durante 15 min. La suspensión generada, la cual se muestra en la *figura 3.12*, se almacenó en lugar fresco y oscuro hasta su utilización.

La dosis de P25 empleada fue seleccionada en base a pruebas previas realizadas en el seno de nuestro grupo de investigación, y resulta próxima a la utilizada por Alijani *et al.* [57] (40 g·L⁻¹). La adición de un pequeño volumen de agua y la acidificación con HNO₃ durante la preparación de la suspensión parecen favorecer la disgregación de las partículas de TiO₂ según lo observado por Espino-Estévez [56].



Fig. 3. 12- Suspensión etanólica de Aeroxide® TiO₂ P25 (Evonik Industries), dosis de P25: 32 g·L⁻¹.

3.3.5 Métodos de deposición de TiO₂

En este capítulo, se han evaluado 3 métodos de deposición diferentes de TiO₂ sobre los filtros VA y VLD con la intención de dilucidar en qué manera afectan a la cantidad depositada de catalizador, al desprendimiento del mismo y a la fotoactividad de las películas de P25 generadas. Los métodos evaluados son los siguientes:

- 1) Deposición por *dip-coating*.
- 2) Deposición por aerografía.
- 3) Y deposición por aplicación de vacío.

Es interesante destacar que el método 2 requiere un dispositivo económico y sencillo para su implementación, y que el método 3 puede llevarse a cabo con material básico de laboratorio.

3.3.5.1 Deposición por *dip-coating*

La inmovilización de TiO₂ por *dip-coating* es uno de los métodos de deposición más usados, como se ha podido comprobar al revisar la bibliografía especializada. El éxito de esta

técnica, al menos a escala laboratorio, reside en su desarrollo en condiciones ambientales y en la posibilidad de depositar TiO_2 , simultáneamente, en las diferentes caras del soporte.

El equipo empleado en esta Tesis para llevar a cabo esta técnica fue un *dip-coater* DX2S (KSV Nima). Para inmovilizar el P25 sobre los filtros, las unidades limpias VA o VLD de masa conocida (2 por cada tanda de deposición) se suspendieron de las pinzas del *dip-coater* con la ayuda de alambre delgado de acero inoxidable. En la parte inferior, se situaron 2 vasos de precipitado de 250 mL de capacidad con suspensión etanólica de P25 recién sometida a sonicación. Tras introducir los parámetros de deposición en el *software* del equipo, se inició el proceso de inmovilización. Los valores adoptados para estos parámetros se especifican a continuación:

- 1) Velocidad de inmersión: Velocidad a la cual se introduce el soporte en la suspensión de P25: $8.33 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- 2) Tiempo de inmersión: Tiempo que permanece el soporte sumergido en la suspensión de TiO_2 : 120 s.
- 3) Velocidad de emersión: Velocidad a la cual asciende el soporte con TiO_2 desde la suspensión: $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- 4) Tiempo de secado: Tiempo que permanece el soporte con P25 fuera de la suspensión para facilitar el secado de la película de TiO_2 , a temperatura ambiente, antes de volver a sumergirse en la suspensión: 240 s.
- 5) Número de ciclos: Número de veces que se repiten las fases anteriores: 5 ciclos.

Los tiempos de inmersión y secado reproducen los valores aplicados por Santiago *et al.* [44]. Respecto al número de ciclos, se optó por adoptar un número reducido, a fin de acortar la duración del proceso. La *figura 3.13* corresponde con una instantánea capturada durante la deposición de P25 por *dip-coating* sobre filtros VLD.

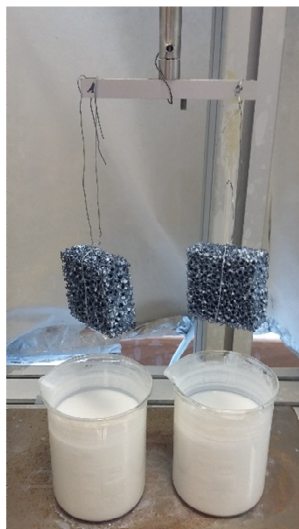


Fig. 3. 13- Inmovilización de P25 mediante *dip-coating* sobre filtros VLD.

Es preciso matizar que, durante el proceso de inmovilización, la suspensión de P25 no se sometió a agitación con la intención de no afectar la estabilidad de las capas de TiO_2 ya formadas sobre los filtros. No obstante, entre cada tanda de deposición, las suspensiones contenidas en los vasos de precipitado se recargaron y se agitaron magnéticamente a velocidad moderada (agitador multipuesto multimatic-9S, JP Selecta) para homogeneizarlas y para inducir la resuspensión de las partículas de P25 sedimentadas, si bien es cierto que la sedimentación no fue acusada.

Tras la deposición, los filtros cubiertos con P25 se secaron a temperatura ambiente de un día para otro. Seguidamente, se registró su masa a fin de determinar la cantidad de catalizador inmovilizado, D (mg), mediante la siguiente expresión:

$$D=(m_d-m_i)\cdot 1000 \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde m_d (g) es la masa de filtro cubierto con catalizador, mientras que m_i mantiene la definición y la unidad indicadas para la *ecuación 3.1*.

A continuación, los sistemas VA-P25 y VLD-P25 se sometieron a calcinación con el objetivo de mejorar la adhesión de la película de P25 a los filtros y su fotoactividad de acuerdo a lo informado por Santiago *et al.* [44]. La calcinación se desarrolló en horno mufla bajo atmósfera autogenerada a 450 °C durante 2 h [44]. La rampa de calentamiento utilizada fue 30 °C·min⁻¹, un valor moderadamente elevado seleccionado para agilizar el proceso de calcinación. Puesto que en esta Tesis se parte de TiO₂ comercial, con sus fases cristalinas conformadas, no es indispensable recurrir a una velocidad de calentamiento lenta para permitir el desarrollo de la cristalinidad.

Tras la calcinación y el enfriamiento hasta temperatura ambiente, los filtros recubiertos con P25 se almacenaron convenientemente hasta su uso en las pruebas de adhesión y en las denominadas “pruebas de calidad”, las cuales se describirán, posteriormente, en las secciones correspondientes.

3.3.5.2 Deposición por aerografía

La segunda técnica de inmovilización evaluada fue deposición por aerografía. Esta técnica se llevó a cabo con una pistola aerográfica, dispositivo que permite aplicar una suspensión, mediante aire a presión, sobre una superficie generalmente pequeña.

La principal ventaja de este método es su bajo coste. Entre sus inconvenientes cabe resaltar que al ser un proceso no automatizado (de ejecución manual) podría inducir cierta variabilidad en la película de TiO₂ en términos de uniformidad y masa depositada. Asimismo, debido al fenómeno de pulverización, la pérdida de catalizador es un aspecto que no debe ser pasado por alto, y es preciso adoptar las medidas de protección necesarias para evitar la inhalación del aerosol P25-etanol generado. No obstante, estos inconvenientes podrían salvarse, sin gran dificultad, en la extrapolación de este procedimiento a escala industrial.

El dispositivo empleado en esta Tesis para implementar esta técnica es una pistola aerográfica de retoque P-9 E (Faber 2000 s.l.), equipada con una boquilla BP-9 E/0.8 con paso de 0.8 mm, la cual se muestra en la *figura 3.14A*. La pistola se acopló a un compresor de pistón de 15 Hp Start O15 (ABAC), el cual se muestra en la *figura 3.14B*.

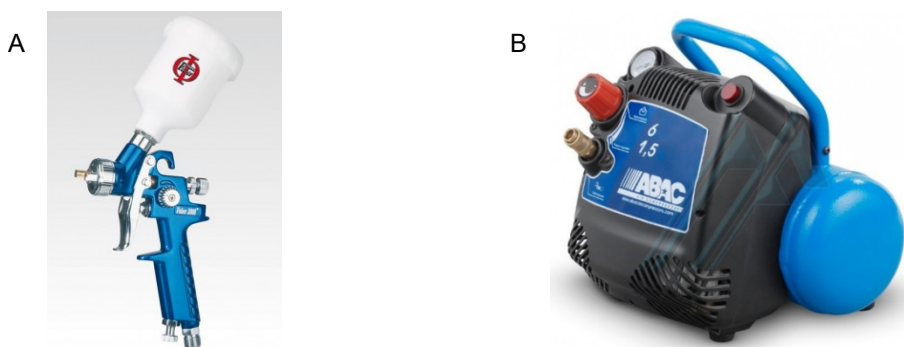


Fig. 3.14-A) Pistola aerográfica P-9 E (Faber 2000 s.l.) y *B*) compresor de pistón Start O15 (ABAC).

Fuentes: [58, 59].

A fin de minimizar la posible variabilidad de este método de deposición no automatizado, se estableció un protocolo para controlar el mayor número posible de variables con la intención de favorecer la reproducibilidad del proceso. Así, se montaron 2 soportes metálicos en forma de “T”, que se situaron uno frente al otro. En el eje horizontal de uno de los soportes, se suspendió 1 unidad de filtro limpia y de masa conocida con la ayuda de un alambre de acero inoxidable. En el eje horizontal del soporte opuesto, se fijó la pistola aerográfica. La situación del filtro y de la pistola se fijó de manera que la proyección de la boquilla de la pistola coincidiera con el centro geométrico del filtro a pulverizar. La pistola se utilizó siempre con la boquilla en posición de máxima abertura, y se mantuvieron las mismas distancias de separación entre los diferentes elementos en todas y cada una de las tandas de deposición realizadas.

Para depositar P25 sobre el filtro (VA o VLD), se cargó el depósito de la pistola con suspensión del catalizador recién sometida a sonicación. Se activó el compresor y se inició

la pulverización, accionando el gatillo del aerógrafo. Para mantener coherencia con el proceso de *dip-coating*, cada unidad de filtro fue sometida a 5 ciclos de deposición. Puesto que este método no permite la deposición simultánea de las caras principales de los filtros, se pulverizó 1 de las caras e, inmediatamente, se volteó la unidad de filtro para pulverizar la otra cara. Tras la pulverización de las caras principales, el filtro se dejó suspendido en la barra metálica para permitir el secado a temperatura ambiente de la capa de TiO₂, fijando el tiempo de secado en 240 s, al igual que en el proceso de *dip-coating*. Transcurrido este tiempo, se inició el siguiente ciclo de deposición.

Es preciso indicar que, para este método de fijación, se decidió modificar el tiempo de pulverización por cara, a fin de evaluar su posible influencia en la cantidad inmovilizada de P25, en su desprendimiento y en la actividad fotocatalítica de la película de TiO₂. Se adoptaron los siguientes tiempos de pulverización, t_p : 10, 30, 60 y 120 s. Este último valor reproduce el tiempo de inmersión empleado en la técnica *dip-coating*.

Tras la deposición, los filtros cubiertos con P25 se secaron a temperatura ambiente de un día para otro, tras lo cual se registró su masa para cuantificar la cantidad depositada de catalizador como se detalló en la sección 3.3.5.1 *Deposición por dip-coating*. Seguidamente, los sistemas VA-P25 y VLD-P25 se calcinaron siguiendo las especificaciones indicadas en dicha sección. Los sistemas generados se almacenaron adecuadamente para su posterior utilización en las pruebas de adhesión y en las “pruebas de calidad”.

3.3.5.3 *Deposición por aplicación de vacío*

El tercer y último método de inmovilización evaluado en esta Tesis es la deposición por aplicación de vacío. La finalidad de aplicar vacío es favorecer la fijación del catalizador en la totalidad de la superficie de los filtros macroporosos seleccionados como soportes.

Entre las ventajas de este procedimiento cabe destacar su sencillez de ejecución y el empleo de material cotidiano de laboratorio, aspecto que lo convierte en un proceso económico. Respecto a su grado de automaticidad puede considerarse intermedio entre los correspondientes al *dip-coating* y a la deposición por aerografía. No se han identificado inconvenientes reseñables para esta técnica de inmovilización.

Para su implementación, se recurrió a un desecador de vidrio de vacío, al cual se acopló una bomba de vacío portátil de diafragma (GM-1.00, Optic Ivymen System) para extraer el aire. En el interior del desecador, se dispusieron 3 vasos de precipitado de 250 mL de capacidad que se rellenaron con suspensión etánolica de P25 recién sometida a sonicación. En cada vaso, se introdujo, en posición vertical, una unidad de filtro limpia y de masa conocida, rodeada con un alambre de acero inoxidable. Se cerró el desecador y se practicó vacío, el cual se mantuvo durante 120 s para reproducir el tiempo de inmersión adoptado en la técnica de *dip-coating*. Transcurrido este tiempo, se suspendió el vacío, se extrajeron los filtros de sus respectivas suspensiones, y se colgaron de una barra horizontal para favorecer el secado a temperatura ambiente de la capa de P25 generada. El tiempo de secado y el número de ciclos se fijaron en 240 s y 5 ciclos, respectivamente, a fin de mantener coherencia con las técnicas previas de inmovilización.

Finalizada la deposición, los filtros con P25 se secaron a temperatura ambiente de un día para otro, se registraron sus masas para cuantificar la cantidad de catalizador depositado y se sometieron a calcinación adoptando las condiciones especificadas en la sección *3.3.5.1 Deposición por dip-coating*. Tras su atemperación, se almacenaron correctamente para su posterior uso en las pruebas de adhesión y en las “pruebas de calidad”.

Es preciso indicar que, para este método, se decidió estudiar el efecto de realizar la fase de secado de 240 s entre cada ciclo de deposición en condiciones de vacío sobre la masa

depositada de P25, en su desprendimiento y en la actividad fotocatalítica de la película de TiO₂ generada. Para ello, tras la fase de inmersión, los filtros se extrajeron de sus respectivas suspensiones y se transfirieron a vasos de precipitado vacíos, los cuales se situaron en el desecador en el que se practicó vacío durante 240 s.

3.3.5.4 Pruebas de adhesión

De acuerdo con Daneshvar *et al.* [36], la literatura recoge numerosos estudios en los que no se evalúa la adherencia del fotocatalizador al soporte. La adhesión constituye un parámetro importante ya que, si no es lo suficientemente intensa, parte o la totalidad del catalizador puede desprenderse e incorporarse a la fase líquida donde actuaría como un catalizador en suspensión [36].

Es por ello que, en esta Tesis, para valorar la adhesión de las películas de P25 a los filtros VA y VLD tras calcinación, para los 3 métodos de deposición evaluados, se llevaron a cabo ensayos para cuantificar el desprendimiento de catalizador. La bibliografía recoge diferentes test que permiten evaluar la adherencia de las películas de TiO₂ a soportes de diversa índole.

Así, Daneshvar *et al.* [36] introdujeron las cuentas de vidrio cubiertas con TiO₂ en agua doblemente destilada, y aplicaron agitación a la velocidad que utilizarían en los ensayos de degradación de su contaminante, a fin de retirar las partículas de TiO₂ incorrectamente adheridas. Seguidamente, cuantificaron la cantidad desprendida de TiO₂ por espectrofotometría UV-Vis a 334 nm, pues las suspensiones acuosas de este semiconductor exhiben una banda ancha de absorción en la región UV.

Nawi *et al.* [60] aplicaron el llamado *sonication test* para analizar la adherencia de las

películas *composite* TiO₂-ENR₅₀-PVC⁹⁷ sobre placas de vidrio. Sumergieron sus sistemas depositados en un recipiente con agua ultrapura y los sometieron a sonicación en un baño de ultrasonidos a intervalos de 5 s, durante 30 s. Tras cada 5 s de sonicación, secaron los sistemas y determinaron sus masas, a fin de cuantificar la masa de recubrimiento que permaneció sobre el soporte.

Hao *et al.* [61] evaluaron la adhesión de las películas de TiO₂ sobre espumas macroporosas reticuladas de SiC, sometiendo a los soportes cubiertos con catalizador a ultrasonidos (frecuencia: 40 kHz, potencia: 250 W) durante 3 h, tras lo cual cuantificaron la pérdida de masa de TiO₂.

El-Kalliny *et al.* [49] recurrieron al denominado *cross-hatch tape test* para evaluar la adhesión de las películas de TiO₂ inmovilizadas sobre mallas de acero inoxidable. Este procedimiento está basado en la norma de la *American Society for Testing and Materials international* (ASTM) D 3359 *Standard test methods for measuring adhesion by tape test*, la cual incluye 2 métodos [62, 63]. El método A consiste en practicar un corte en forma de “X” sobre la película, aplicar una cinta sensible a la presión sobre el corte, pasar una goma de lápiz encima de la cinta, retirar la cinta rápidamente hacia atrás describiendo un ángulo de 180°, observar el aspecto de la cinta y asignar un valor de la escala de adhesión incluida en la norma para este método en función de la observación realizada. El método B se basa en la realización de un corte en forma de rejilla cuadrícula con 6 u 11 cortes en cada dirección sobre el recubrimiento, eliminar mediante cepillado suave los fragmentos desprendidos y reproducir el resto de los pasos indicados para el método A, comparando, en este caso, el aspecto de la cinta con los 5 patrones diferentes incluidos en esta norma para este método a fin de establecer el grado de adherencia.

⁹⁷ ENR₅₀: Caucho Natural Epoxidado, PVC: Policloruro de Vinilo.

Espino-Estévez *et al.* [64] implementaron un ensayo similar al *cross-hatch tape test* y, además, lavaron con agua desionizada las películas de TiO₂ inmovilizadas sobre tubos de vidrio de borosilicato y cuantificaron la masa desprendida de catalizador por diferencia de masa del sistema antes y después del enjuague.

Santiago *et al.* [44] valoraron la adherencia de los recubrimientos de TiO₂ sobre espuma macroporosa reticulada de alúmina, ladrillo refractario y tubo de vidrio de borosilicato mediante lavado vigoroso de los soportes cubiertos con catalizador y posterior medición de la turbidez del líquido generado, a partir de la cual cuantificaron la masa desprendida de TiO₂ mediante la correspondiente recta de calibrado.

El *cross-hatch tape test* es un procedimiento cualitativo y visual, por lo que está sujeto a cierta subjetividad en la interpretación del resultado por parte del investigador. Asimismo, es un ensayo empleado, normalmente, para superficies lisas, por lo que no resulta apropiado para los filtros VA y VLD. Por este motivo, se optó por desarrollar una prueba de adhesión que comparte aspectos con el *sonication test* y con el ensayo llevado a cabo por Santiago *et al.* [44].

Para ello, en un vaso de precipitado de 250 mL de capacidad, se introdujo este volumen de agua calidad Milli-Q®, cuya turbidez fue determinada previamente con un turbidímetro portátil de luz infrarroja TN-100 (Eutech Instruments), el cual se muestra en la *figura 3.15*. La unidad VX-P25⁹⁸ se introdujo en el vaso de precipitado con agua donde se mantuvo en reposo durante 2 min. A continuación, se sometió a sonicación durante 1 min. Posteriormente, se dejó reposar otros 2 min para favorecer la sedimentación de los pequeños fragmentos de filtro que, de forma ocasional, se generaron como consecuencia

⁹⁸ VX-P25, siendo VX VA o VLD, según el caso.

de la sonicación, a fin de que estos no interfiriesen en la medida de turbidez a realizar.

Transcurrido este tiempo, se determinó la turbidez del líquido sobrenadante.



Fig. 3. 15- Turbidímetro TN-100 (Eutech Instruments). Fuente: [65].

La comparación de los valores de turbidez resultantes para las diferentes muestras permitiría tener una idea aproximada sobre qué filtro y qué técnica de deposición posibilitan una mejor adhesión del catalizador (inferior valor de turbidez implica mayor adhesión). No obstante, para mayor rigor, se decidió cuantificar la masa desprendida de P25 en cada caso, para lo cual se confeccionó una recta de calibrado [44]. De este modo, se prepararon diferentes suspensiones acuosas de P25, agregando masas crecientes de este catalizador (desde 1 hasta 25 mg) en 250 mL de agua calidad Milli-Q®, y se determinó la turbidez correspondiente a cada suspensión. Además de determinar las masas absolutas desprendidas, se calcularon los porcentajes de desprendimiento referidos a las masas depositadas de fotocatalizador, como se explicará en la sección destinada a los resultados.

3.3.5.5 Pruebas de calidad

A fin de determinar, de una forma rápida y sencilla, la fotoactividad de las películas de P25 generadas por los 3 métodos de deposición sobre los 2 soportes seleccionados, se llevaron a cabo los ensayos conocidos en nuestro grupo de investigación como “pruebas de calidad”.

En estas pruebas, se utiliza fenol como molécula modelo. De acuerdo con Fernández-Velasco [66], el fenol es un contaminante que ha sido ampliamente estudiado, cuya ruta de oxidación se conoce con bastante fiabilidad. Es un compuesto refractario, de elevada toxicidad, asociado a carcinogenicidad, mutagenicidad y teratogenicidad [67], y es detectado con frecuencia en los vertidos industriales debido a su uso habitual en las industrias farmacéutica, petroquímica y química [68].

Para cuantificar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos, se preparó una disolución de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol (99 %, Sigma-Aldrich) en agua calidad Milli-Q®. En un vaso de precipitado de 250 mL de capacidad, se dispuso este volumen de disolución de fenol, y su pH se ajustó a valor 5. Se seleccionó este valor de pH puesto que parece proporcionar un mayor valor para el cociente constante cinética aparente de mineralización/área superficial específica del catalizador en comparación con los valores de pH 3 y 7, tanto para el P25 como para un catalizador de síntesis propia, según lo informado por Portillo-Carrizo [69]. Seguidamente, se aplicó agitación magnética a 450 r.p.m. y aireación con una bomba de aire de acuario (APS 100, Tetratéc). El suministro de oxígeno molecular es crucial en los procesos de degradación fotocatalítica, pues esta especie actúa como aceptor de electrones, evitando la recombinación de los pares e^-/h^+ , y genera radicales superóxidos promotores de más radicales hidroxilo [7]. A continuación, se introdujo en la disolución la unidad VX-P25 a evaluar, montada sobre 2 patas de acero inoxidable, a fin de que el imán no golpee el sistema depositado. La unidad VX-P25 se dejó en estas condiciones, sin aporte externo de radiación UV-A, durante 15 min para permitir la adsorción de las moléculas de fenol sobre el filtro cubierto con P25. Transcurrido este tiempo, se extrajo una alícuota de 2 mL ($t = 0 \text{ min}$), y se inició la irradiación del sistema con radiación UV-A, que se mantuvo durante 30 min, tras lo cual se extrajo otra alícuota del mismo volumen ($t = 30 \text{ min}$). Las alícuotas extraídas se filtraron con filtros de jeringa con tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$

(Millex-HA, Merck Millipore) y los filtrados se recogieron en viales de vidrio ámbar de 2 mL.

Como fuente de radiación UV-A, se utilizó un solárium doméstico facial HB175 (Philips), equipado con sistema reflector y 4 tubos compactos Cleo de 15 W de potencia y 29 cm de longitud (Philips). Este dispositivo emite en un rango desde 300 a 400 nm, con máximo a 365 nm [69]. Frente al solárium, se situó un sistema de reflexión, confeccionado con cartón y papel de aluminio, para promover el aprovechamiento de los fotones reflejados.

Las alícuotas extraídas se analizaron por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) para determinar la concentración de fenol en disolución, empleando el equipo y la fase estacionaria descritos en la sección *2.3.3.1 Obtención de las cinéticas de adsorción* del capítulo 2. La composición de la fase móvil empleada fue 70 % agua calidad Milli-Q®:30 % acetonitrilo (PAI ACS, Panreac). La longitud de onda, el flujo y el volumen de inyección utilizados fueron 270 nm, 1 mL·min⁻¹ y 10 µL, respectivamente. Previamente, se confeccionó una recta de calibrado para el fenol en el rango de concentración de 0.5 a 20 mg·L⁻¹.

La *figura 3.16A* muestra el sistema durante la fase sin aporte externo de radiación UV-A, mientras que la *figura 3.16B* lo muestra durante el aporte de radiación. Las *figuras 3.16C* y *3.16D* muestran los dispositivos empleados para proporcionar dicha radiación y aireación, respectivamente.

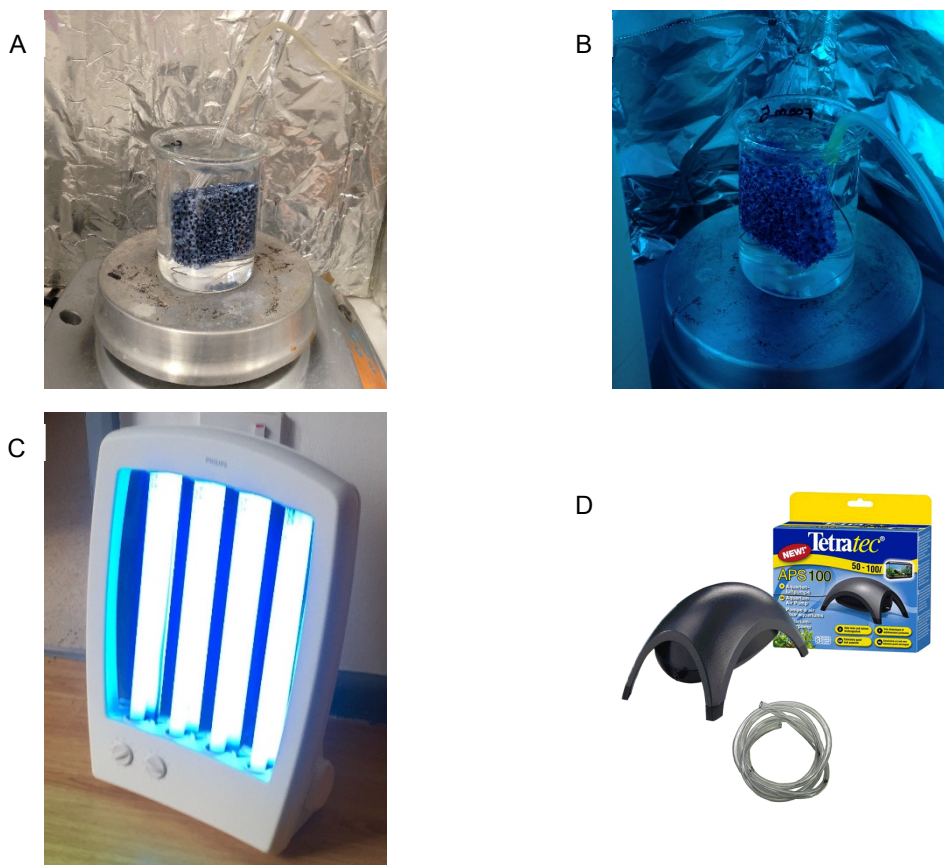


Fig. 3. 16- A) Fase sin aporte externo de radiación UV-A durante la “prueba de calidad”, B) fase con aporte externo de radiación UV-A, C) solárium HB175 (Philips) [70] y D) bomba de aire APS 100 (Tetratec) [71].

Para comparar la fotoactividad de los diferentes sistemas obtenidos, puesto que se depositan masas diferentes de fotocatalizador, se decidió evaluar la degradación de fenol normalizada (o específica), que se expresa como los $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol degradados por g de P25, D_f ($\text{mg fenol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ P25), y que fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$D_f = \frac{[f]_0 - [f]_{30}}{D} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde $[f]_0$ y $[f]_{30}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) corresponden con la concentración de fenol en disolución a $t = 0$ min y $t = 30$ min, respectivamente, y D mantiene el significado especificado para la ecuación 3.3 pero, en este caso, expresado en g. Mayor valor de D_f es reflejo de una mayor fotoactividad.

Es preciso aclarar que, al igual que otros investigadores [72, 73], en este capítulo, la degradación (y mineralización) se calculó tomando como concentración inicial de sustrato⁹⁹ su valor en disolución tras la adsorción, es decir, en el instante previo al inicio del suministro de radiación UV-A.

3.3.5.6 Análisis de diferentes variables para el método de deposición seleccionado

Como se desarrollará posteriormente en la sección dedicada al análisis y a la discusión de los resultados, la técnica de deposición por aplicación de vacío resultó ser, en términos generales, el mejor método de inmovilización. Sin embargo, para proseguir con el trabajo experimental de este capítulo, se seleccionó el método *dip-coating*, esencialmente, por su elevada autonomía y su sencillez de ejecución. Es por ello que, para esta técnica, se decidió estudiar el efecto de algunas variables en algunas propiedades de los sistemas VX-P25 generados. En concreto, se analizó la influencia del número de ciclos de deposición, de la temperatura de calcinación y del grosor del filtro.

3.3.5.6.1 Efecto del número de ciclos de deposición

El número de ciclos de deposición constituye una variable especialmente relevante, pues afecta a la morfología superficial del recubrimiento y al espesor de la película generada el cual, a su vez, influye en la actividad fotocatalítica del sistema [74, 75].

Así, por ejemplo, respecto al efecto en la morfología del recubrimiento, Sohrabi *et al.* [74] informan de un aumento de la imperfección superficial y del número de grietas en la película

⁹⁹ Fenol en las "pruebas de calidad", IMZ en los ensayos a escala laboratorio y escala semi-piloto.

al elevar el número de ciclos de *dip-coating* desde 1 hasta 6 en la inmovilización de *soles* basados en TiO₂ sobre un soporte de acero inoxidable 304.

Asimismo, estos autores, en otro de sus trabajos [75], reportan un aumento del espesor de la película al incrementar el número de ciclos, lo que conllevó una mejora de la eficiencia fotocatalítica en la degradación de Azul de Metileno. No obstante, se debe tener en cuenta que, a partir de un determinado espesor de película, la fotoactividad puede verse afectada negativamente, ya que la longitud de migración de los portadores de carga (e⁻ y h⁺) hacia la superficie del catalizador aumenta, incrementando su tasa de recombinación [75]. Además, un espesor excesivo puede impedir la correcta penetración de la radiación UV hasta las capas más internas de fotocatalizador, por lo que solo una parte del catalizador inmovilizado será activa [76]. Un espesor elevado de película también puede ser más proclive a una peor adhesión de las capas de TiO₂ más externas y lejanas al soporte, lo que puede derivar en un mayor desprendimiento del catalizador.

Tomando en consideración la exposición anterior, se optó por someter a variación el número de ciclos de deposición y analizar su influencia en la masa depositada de catalizador, en la adhesión y fotoactividad de la película, y en la morfología y el espesor de la misma.

La inmovilización de P25 sobre los filtros se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita en la sección *3.3.5.1 Deposición por dip-coating*. La determinación de la adhesión y de la actividad fotocatalítica se acometió de acuerdo a lo indicado en las secciones *3.3.5.4 Pruebas de adhesión* y *3.3.5.5 Pruebas de calidad*, respectivamente. Para visualizar la morfología superficial del recubrimiento y cuantificar su espesor se recurrió a la técnica SEM [75]. Los valores adoptados para el número de ciclos de deposición fueron: 2, 4, 6, 8 y 10 ciclos. Según Chen y Dionysiou [77], un número de ciclos superior a 10 convierte en costoso y tedioso el proceso de inmovilización.

3.3.5.6.2 Efecto de la temperatura de calcinación

La temperatura de calcinación es otra variable importante a tener en cuenta, pues afecta a las propiedades fisicoquímicas de las películas de TiO_2 , a su estabilidad mecánica y a su fotoactividad, en especial, cuando se parte de los métodos *sol-gel* y *sol-gel* modificado [78].

En este sentido, Chen y Dionysiou [78] inmovilizaron TiO_2 sobre un soporte de acero inoxidable 304 mediante el método *sol-gel* modificado combinado con *dip-coating*, y calcinaron los sistemas obtenidos a diferentes temperaturas entre 400 y 700 °C, adoptando una rampa de calentamiento de 3 °C·min⁻¹ y un tiempo de tratamiento térmico de 1 h. Estos autores comprobaron que el aumento de la temperatura de calcinación en el citado intervalo dio lugar a un incremento de la estabilidad mecánica y de la adhesión de la película de TiO_2 , y a un descenso de la fotoactividad en la degradación de ácido 4-clorobenzoico. Este último comportamiento lo achacaron, principalmente, a un descenso del área superficial específica del depósito y a un aumento de la concentración de Cr^{3+} en la superficie de la película, ion metálico presente en el recubrimiento como resultado de su migración desde el soporte. Como temperatura óptima de calcinación seleccionaron 500 °C, pues permitió la mejor combinación de las diferentes respuestas analizadas.

Como se desprende del trabajo de Chen y Dionysiou [78], la temperatura de calcinación condiciona fuertemente el rendimiento del conjunto TiO_2 -soporte. Y es que esta variable afecta *per se* a algo tan fundamental como es la cristalinidad del TiO_2 (y a otras de sus propiedades), incluso cuando se parte de un catalizador comercial, con una estructura cristalina determinada.

En relación a esta última cuestión, Wang *et al.* [79] evaluaron el efecto de la temperatura de calcinación en diversas características del catalizador P25 en polvo. La calcinación la

realizaron a temperaturas entre 400 y 800 °C durante 4 h¹⁰⁰, introduciendo P25 (1 g) en crisoles. Pudieron observar un aumento del contenido en rutilo, del tamaño del dominio cristalino y del tamaño medio de poro junto con un descenso del contenido en anatasa, del área superficial específica, del volumen de poros, del grado de porosidad, del contenido en agua adsorbida y del contenido en grupos hidroxilo al elevar esta temperatura. En relación a la fotoactividad, detectaron la siguiente tendencia para la constante cinética aparente de degradación de Naranja de Metilo: 500 °C > 400 °C > 600 °C > 0 °C (sin calcinar) > 700 °C > 800 °C. La mayor actividad fotocatalítica detectada para la muestra calcinada a 500 °C la atribuyeron a la mejor cristalización de la anatasa y a la relación másica anatasa/rutilo, 2/1, lograda a esta temperatura.

Puesto que en esta Tesis el objetivo principal de la calcinación es mejorar la adhesión del catalizador a los filtros, se optó por evaluar la influencia de la temperatura de calcinación en la adherencia de las películas generadas. La deposición de P25 sobre los filtros y la evaluación de la adhesión se realizaron según lo establecido en las secciones *3.3.5.1 Deposición por dip-coating* y *3.3.5.4 Pruebas de adhesión*, respectivamente. Los valores adoptados para la temperatura de calcinación fueron: 0 (sin calcinar), 150, 250, 350, 450, 550 y 650 °C.

Como se discutirá posteriormente en la sección destinada a los resultados, para todas las temperaturas de calcinación probadas, las películas de P25 mostraron mejor adherencia al filtro VA en comparación con el VLD, registrándose los menores desprendimientos de TiO₂ para VA-P25 a 450, 550 y 650 °C. Por ello, para los sistemas VX-P25 calcinados a estas 3 temperaturas, se decidió estudiar el efecto de esta variable en la fotoactividad de los recubrimientos mediante las “pruebas de calidad”.

¹⁰⁰ No especifican el valor utilizado para la rampa de calentamiento.

Asimismo, con la finalidad de enriquecer la interpretación y discusión de los resultados de fotoactividad obtenidos para los sistemas VX-P25 calcinados a estas 3 temperaturas, se decidió someter a XRD las muestras que se desglosan a continuación para evaluar su cristalinidad, es decir, para determinar su relación másica anatasa/rutilo y los correspondientes tamaños medios de los dominios cristalinos:

- 1) P25 sin calcinar (P25 s/c).
- 2) P25 calcinado (P25 c/T_c, donde T_c corresponde con la temperatura de calcinación).
- 3) Suspensión etanólica de P25 calcinada (sp P25 c/T_c).
- 4) Y película de P25 recuperada de los sistemas VX-P25 calcinados (pl VX-P25 c/T_c).

Para obtener las muestras de la serie P25 c/T_c, para cada temperatura, se dispusieron en 3 placas cerámicas 300 mg de P25 formando una capa fina y uniforme, y se procedió a su calcinación a la temperatura correspondiente¹⁰¹. Tras la atemperación, los contenidos de las 3 placas se unificaron en un mismo lote.

Para generar las muestras de la serie sp P25 c/T_c, se preparó una suspensión de P25 siguiendo la metodología descrita en la sección *3.3.4 Preparación de la suspensión de TiO₂*. La suspensión preparada se filtró mediante vacío, utilizando un kitasatos, un embudo Büchner, una bomba de vacío y disco de nitrocelulosa de tamaño de poro de 0.45 µm (HAWP04700, Merck Millipore) como medio filtrante. El sólido recuperado se extendió sobre una superficie limpia y se secó a temperatura ambiente de un día para otro para propiciar la evaporación del etanol. Seguidamente, se reprodujo el proceso descrito para la obtención de la serie P25 c/T_c.

¹⁰¹ En este capítulo, la velocidad de calentamiento y el tiempo de tratamiento térmico se mantuvieron constantes en todos los procesos de calcinación: 30 °C·min⁻¹ y 2 h, respectivamente.

Para conseguir las muestras de la serie pl VX-P25 c/T_c, se prepararon 9 unidades VA-P25 y 9 VLD-P25 mediante *dip-coating* (5 ciclos de deposición). 3 unidades VA-P25 se calcinaron a 450 °C, otras 3 a 550 °C y las 3 restantes a 650 °C. Se procedió de igual forma para las unidades VLD-P25. Las 3 unidades de VA-P25 calcinadas a una misma temperatura se dispusieron en posición horizontal en 3 vasos de precipitado de 250 mL de capacidad a los que se agregó este volumen de agua calidad Milli-Q®, y se sometieron a sonicación durante 30 min. Este proceso se realizó 2 veces, renovando el agua entre ambas tandas de sonicación. Los líquidos generados se recuperaron en un vaso de precipitado de 1 L de capacidad, y el contenido se dejó reposar durante 5 min para facilitar la sedimentación de los pequeños fragmentos de filtro generados como consecuencia de la sonicación. El sobrenadante se extrajo y se llevó hasta sequedad en estufa a 105 °C, recuperándose el sólido resultante para su análisis mediante XRD. Este proceso se reprodujo para el resto de sistemas.

Además de ayudar a la comprensión de los resultados de fotoactividad para los sistemas VX-P25 calcinados a estas 3 temperaturas, la comparación de la información obtenida por XRD para las series sp P25 c/T_c y pl VX-P25 c/T_c respecto a la obtenida para P25 s/c y la serie P25 c/T_c permitirá arrojar luz sobre los siguientes interrogantes:

- 1) ¿Afecta la dispersión en etanol y su posterior calcinación a la estructura cristalina del P25?
- 2) ¿Induce la fijación en los filtros VA y VLD, y su posterior calcinación, modificación alguna de las propiedades cristalinas de este catalizador respecto a este mismo material calcinado sin inmovilizar?

Los tamaños promedios de los dominios cristalinos de las fases anatasa y rutilo en las diferentes muestras se cuantificaron mediante la ecuación de Scherrer, por medio del

software Diffrac.Suite Eva, usando LaB₆ como material estándar de referencia. Esta expresión se muestra a continuación [80]:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde L es el tamaño del dominio cristalino, k es la constante de Scherrer (su valor depende de varios aspectos como método de determinación del ancho del pico, forma del cristal y distribución de tamaño [81]), β es el ancho integral del pico de difracción, y λ y θ mantienen las definiciones detalladas en la sección 3.3.3.4 *Difracción de Rayos X* para la ley de Bragg. Para k, se tomó como valor la unidad [80, 81].

3.3.5.6.3 Efecto del grosor del filtro

Como se extrae de las secciones precedentes, el número de ciclos de deposición y la temperatura de calcinación constituyen 2 variables cuya influencia en determinadas propiedades de sistemas con TiO₂ inmovilizado sí ha sido estudiada en profundidad. Sin embargo, esta afirmación no puede formularse para el efecto del grosor del soporte, pues no se han localizado referencias en las que se evalúe la respuesta de las propiedades del conjunto TiO₂-soporte al modificar esta variable. Realmente, la modificación del espesor del soporte solo tiene sentido si este presenta una estructura abierta y accesible, puesto que si es cerrada y maciza el catalizador se limitará a fijarse exclusivamente en la superficie, pues no podrá acceder al interior del mismo.

El espesor de un soporte macroporoso reticulado, como son los filtros VA y VLD, puede influir en la masa depositada de fotocatalizador de manera que, cuanto mayor es el grosor, mayor es la superficie disponible para la inmovilización y, por tanto, mayor ha de ser la masa retenida del mismo.

Asimismo, para este tipo de soportes, su grosor va a condicionar la accesibilidad de la radiación UV a lo largo del sistema depositado. Si el espesor es elevado, las partículas de fotocatalizador localizadas en posiciones más distantes al foco de radiación pueden experimentar cierta dificultad para recibir y aprovechar los fotones, lo que afectaría a la actividad fotocatalítica del sistema.

Con el objetivo de aportar información respecto a esta cuestión, se decidió estudiar el efecto del grosor de los filtros VA y VLD en la masa depositada de P25 y en la fotoactividad. Como recoge la *tabla 3.1*, el espesor original de estos filtros es 25 mm. Para obtener filtros de grosor inferior, unidades limpias de los mismos se sometieron a corte industrial por chorro de agua a presión, que fue llevado a cabo por el grupo Monpex. Los espesores obtenidos mediante esta técnica de corte oscilaron entre 5 y 20 mm, aproximadamente. Los filtros con distinto grosor se depositaron con P25 según lo establecido en la sección *3.3.5.1 Deposición por dip-coating*. En esta ocasión, la calcinación se realizó a 550 °C, temperatura que proporcionó mejores resultados, en términos generales, como se desarrollará posteriormente en el epígrafe destinado al análisis y a la discusión de los resultados. La determinación de la actividad fotocatalítica se realizó mediante las “pruebas de calidad”.

Además, se decidió estudiar la influencia del grosor del soporte en la penetrabilidad de la radiación a través de los filtros exentos de P25 y los filtros cubiertos con este fotocatalizador. Para ello, se cuantificó la potencia emitida por la fuente de radiación UV-A mediante un optómetro S370 equipado con un detector #222 (Graseby Optronics), el cual se muestra en la *figura 3.17*. Seguidamente, se situó el filtro entre la fuente de radiación y el detector del optómetro, y se cuantificó la potencia de luz emergente. Es preciso indicar que el filtro se situó a la misma distancia de la fuente de radiación que la adoptada en las “pruebas de calidad” y en los ensayos de eliminación de IMZ a escala laboratorio. La penetrabilidad de

la radiación, P (%), se calculó mediante la siguiente expresión:

$$P = \frac{P_s}{P_e} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.6}$$

Siendo P_s y P_e (mW) la potencia que atraviesa el filtro y la potencia emitida por la fuente de radiación, respectivamente.



Fig. 3. 17- Optómetro S370 con detector #222 (200 – 400 nm) (Graseby Optonics).

3.3.6 Ensayos de eliminación de IMZ a escala laboratorio

Seleccionados el método de deposición de P25 y los valores para las diferentes variables estudiadas para el mismo, se prepararon unidades VX-P25 bajo dichas condiciones para su utilización en los ensayos de eliminación de IMZ a escala laboratorio. Estos ensayos se realizaron con 2 tipos de agua:

- 1) IMZ (fruitgard-IS-7.5, Fomesa Fruitech, S.L.) disuelto en agua calidad Milli-Q®.
- 2) Y efluente real con contenido propio en IMZ.

3.3.6.1 Descripción, muestreo, caracterización y acondicionamiento del efluente real

El efluente real utilizado en este capítulo proviene de la misma cooperativa hortofrutícola que el agua real empleada en el capítulo 2. Sin embargo, a pesar de que su origen es el mismo, proceden de líneas de trabajo diferentes, por lo que sus características son distintas.

El agua real usada en el capítulo anterior era el caldo de fungicida preparado y aplicado por un sistema de pulverización. Este caldo se genera de forma automática por mezcla directa del agua de la red de abastecimiento con el fungicida comercial fruitgard-IS-7.5, y presenta una elevada concentración de IMZ, superior a 400 mg·L⁻¹. Esta alta concentración de fungicida impide el tratamiento exitoso de esta agua mediante fotocátalisis heterogénea, como se pudo verificar en nuestro laboratorio, razón por la cual se estudió su tratamiento mediante adsorción con carbones activados comerciales en formato polvo y tela (consultar capítulo 2).

En cuanto al efluente real utilizado en el presente capítulo procede de la línea de trabajo que opera en modo cascada o *drencher*. En este sistema, el operario agrega la dosis requerida de fruitgard-IS-7.5 a un volumen determinado de agua de la red de abastecimiento, y este caldo de fungicida se aplica, en forma de ducha, sobre los racimos de plátanos colocados sobre bandejas que se deslizan sobre un transportador de rodillos. El caldo sobrante se recoge en un depósito inferior y se recircula para su reutilización. En esta cooperativa, la frecuencia de renovación del caldo de esta línea de trabajo es de 2 veces por semana. A diferencia del caldo de fungicida del capítulo 2, el caldo *drencher* presenta una concentración de IMZ notablemente inferior, motivo por el cual es susceptible de ser tratado mediante fotocátalisis heterogénea.

La reutilización de este caldo, sus renovaciones semanales y la dosificación manual del fungicida pueden inducir cierta variabilidad en la concentración de IMZ en este efluente. Por ello, con el objetivo de conocer la evolución semanal de la concentración de pesticida y su valor máximo, se llevó a cabo un muestreo diario en la semana del 15 al 23 de octubre de 2015 (solo días laborales). Este muestreo se complementó con 2 tomas de muestras puntuales realizadas antes y después del citado periodo, en días seleccionados arbitrariamente, en concreto: 13 de mayo de 2015 y 18 de marzo de 2016. Como punto de muestreo, se seleccionó el depósito de recogida del caldo sobrante.

Las muestras recolectadas se almacenaron en botellas de vidrio ámbar de 2.5 L de capacidad, y se dividieron en 2 fracciones: una se destinó a caracterización y la otra a los ensayos a escala laboratorio (y a escala semi-piloto).

La mayor parte de la fracción destinada a caracterización se remitió al laboratorio del grupo de Control Analítico de Fuentes Medioambientales (CAFMA) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC), acreditado por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) para el análisis de aguas. Al igual que en el capítulo 2, los parámetros cuantificados por CAFMA son los siguientes: amonio, bicarbonatos, calcio, carbonatos, cloruros, conductividad a 20 °C, Demanda Biológica de Oxígeno a los 5 días (DBO₅), Demanda Química de Oxígeno (DQO), magnesio, nitratos, nitritos, pH, sólidos disueltos, sólidos en suspensión y sulfatos. El resto de la fracción se analizó en nuestro laboratorio, donde se determinaron los parámetros que se indican a continuación: concentración de IMZ, contenido en Carbono Orgánico Total (TOC), toxicidad y turbidez.

La concentración de IMZ se determinó mediante HPLC empleando el equipo, las fases estacionaria y móvil, y las condiciones de medida (longitud de onda, flujo y volumen de inyección) especificados en la sección *2.3.3.1 Obtención de las cinéticas de adsorción* del

capítulo 2.

El contenido en TOC se cuantificó mediante un analizador TOC-LCSH equipado con un automuestreador ASI-L (Shimadzu), el cual se muestra en la *figura 3.18*. Este equipo mide la cantidad de materia orgánica existente en la muestra mediante el método de oxidación catalítica a 680 °C [82]. Tras la combustión de la muestra a esta temperatura, se genera vapor de agua, que se elimina por condensación, y CO₂, el cual se transporta mediante una corriente de aire hacia un detector de Infrarrojos No Dispersivo (NDIR), que permite determinar el contenido en Carbono Total (TC) [82]. El contenido en Carbono Inorgánico (IC), que incluye CO₂ disuelto, bicarbonatos y carbonatos, se determina por acidificación de la muestra con H₃PO₄ que transforma estas 3 especies en CO₂ que es detectado por el NDIR [82]. El valor de TOC se obtiene por diferencia entre el TC y el IC [82]. Si el contenido en IC es elevado, el método descrito puede conducir a error en la cuantificación del TOC [83]. En este caso, la muestra se acidifica y se burbujea para eliminar el IC y el Carbono Orgánico Purgable (POC), se somete a combustión y el CO₂ generado se conduce al detector determinándose de este modo el valor del Carbono Orgánico No Purgable (NPOC) [84]. Si el contenido en POC es despreciable, NPOC ≈ TOC [83].



Fig. 3. 18- Analizador TOC-LCSH con automuestreador ASI-L (Shimadzu).

La toxicidad se determinó mediante el test de bioluminiscencia que utiliza como organismo de ensayo la bacteria marina *Vibrio fischeri*, la cual es sensible a un gran número de compuestos tóxicos y contaminantes [85]. Como resultado de sus procesos metabólicos normales, esta bacteria genera luz visible; las sustancias tóxicas presentes en la muestra provocan una inhibición de su metabolismo que se traduce en una reducción de su bioluminiscencia [85]. Esta disminución en la emisión de luz es directamente proporcional a la carga tóxica de la muestra analizada [85]. Para cuantificar la toxicidad, se llevó a cabo el procedimiento descrito por Santiago-García [86]. En primer lugar, se midió el pH de la muestra, si se encontraba fuera del intervalo de 6.5 a 8.0 se ajustaba a valor 7 ± 0.2 mediante adición de HCl o NaOH, procurando no aumentar el volumen de la muestra en más de un 5 %. A continuación, se ajustó su salinidad mediante adición de NaCl 2 % m/v y se atemperó a 15 °C. Se preparó una disolución de 1 g·L⁻¹ de *Vibrio fischeri* en NaCl 2 % m/v y se atemperó a la misma temperatura. Seguidamente, se añadió un volumen de la muestra a la solución bacteriana, se midió la luminiscencia transcurridos 15 min y se cotejó con el valor correspondiente al control (exento de muestra, solo solución bacteriana). La toxicidad de la muestra expresada como porcentaje de inhibición de bioluminiscencia de *Vibrio fischeri*, INH (%), es calculada por el equipo mediante las siguientes expresiones [87]:

$$KF = \frac{IC_{15}}{IC_0} \quad \text{Ec. 3.7}$$

$$INH = 100 - 100 \cdot \frac{IT_{15}}{KF \cdot IT_0} \quad \text{Ec. 3.8}$$

Donde KF es un factor de corrección, IC₁₅ e IC₀ (RLU) corresponden con las intensidades de luminiscencia del control tras 15 min e inicial, e IT₁₅ e IT₀ (RLU) corresponden con las intensidades de luminiscencia de la muestra tras 15 min e inicial. La muestra podrá considerarse no tóxica para esta bacteria cuando INH sea inferior al 10 % [86]. En esta Tesis, para llevar a cabo la determinación de la toxicidad, se utilizó un kit BioTox™ 1243- 500

(ABOATOX), unas incubadoras 15'15'0409 y 4500 PWM (Berotza), y un luminómetro Optocomp I (MGM instruments), los cuales se presentan en la *figura 3.19*.

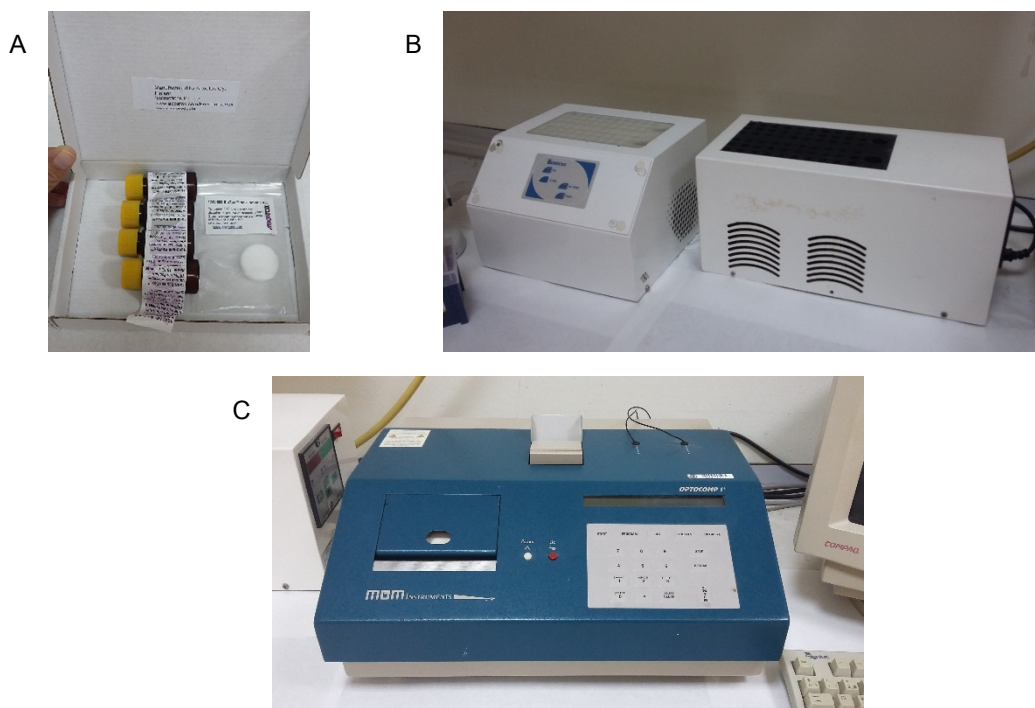


Fig. 3. 19- A) Kit BioTox™ 1243-500 (ABOATOX), B) incubadoras 15'15'049 y 4500 PWM (Berotza) y C) luminómetro Optocomp I (MGM instruments).

La turbidez se determinó con el turbidímetro indicado en la sección *3.3.5.4 Pruebas de adhesión*.

Para determinar la concentración de IMZ, el contenido en TOC, la toxicidad y para realizar los ensayos de eliminación de este fungicida a escala laboratorio (y a escala semi-piloto), el agua real se sometió a filtración al vacío empleando el sistema que se muestra en la *figura 3.20*, compuesto por una bomba de vacío portátil de diafragma (no visible en la figura), un kitasatos de 0.5 L de capacidad, un embudo portamembrana con placa de vidrio sinterizado, un vaso bridado de 250 mL de capacidad y una pinza metálica. Inicialmente, el agua real se filtró con disco de microfibras de vidrio con tamaño de poro de 1.6 μm (1820-047 GF/A, Whatman) y el filtrado generado se filtró con disco de nitrocelulosa con tamaño de

poro de 0.45 μm (HAWP04700, Merck Millipore). Tras la filtración, el agua se almacenó en botellas de vidrio ámbar y se mantuvo refrigerada a 4 °C hasta su utilización.

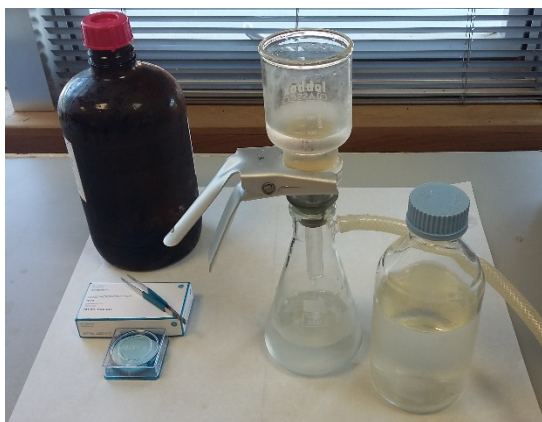


Fig. 3. 20- Sistema empleado para filtración al vacío del agua real.

Se debe puntualizar que, una vez determinada la concentración promedio de IMZ presente en esta agua real, este valor se utilizó para preparar la disolución de IMZ en agua calidad Milli-Q® que se utilizaría para comparar el efecto matriz en los ensayos de eliminación de este fungicida.

3.3.6.2 Evaluación de la fotólisis y adsorción de IMZ, y otros ensayos preliminares

Antes de comenzar los ensayos de eliminación de IMZ a escala laboratorio mediante fotocatalisis heterogénea con los sistemas VX-P25, es necesario realizar una serie de experiencias previas que permitan dar respuesta a las cuestiones que se plantean a continuación:

- 1) ¿Se produce fotólisis del IMZ por acción de la radiación UV-A?
- 2) ¿Se adsorbe este fungicida sobre los sistemas VX-P25?, ¿en qué medida?
- 3) Y, ¿lixivia el filtro VLD carbono al medio debido a la presencia de grafito en su

composición química? En caso afirmativo, ¿el hecho de que el filtro esté cubierto con catalizador mitiga la lixiviación de este elemento?

Respecto a la primera cuestión, la fotólisis se define como la disociación de moléculas orgánicas complejas por acción de la luz [86]. Santiago-García [86] estudió la fotólisis de IMZ en disolución acuosa a una concentración de 50 mg·L⁻¹ a diferentes valores de pH (3.8, 5, 7 y 11), empleando la misma fuente de radiación que la utilizada en este capítulo. De acuerdo con el gráfico incluido en dicho trabajo, a valores de pH 3.8 y 5, el IMZ se fotoliza en un 10 % tras 60 min de irradiación. A valores de pH neutro y 11, la fotólisis de este fungicida se produce en mayor extensión, superando el 40 % tras 120 min de iluminación a pH 11. En este capítulo, se decidió estudiar la fotólisis del IMZ en matriz de agua real, en sus condiciones naturales de concentración y pH. Para ello, en un vaso de precipitado se introdujeron 250 mL de agua real filtrada, y se aplicó agitación magnética a 450 r.p.m. Se extrajo una alícuota de 10 mL que constituiría la muestra correspondiente a t = 0 min. Se situó la fuente de radiación delante del vaso y el sistema reflector detrás del mismo y se inició la irradiación. A diferentes tiempos de muestreo preestablecidos (15, 30, 45, 60, 90 y 120 min), se extrajeron alícuotas del mismo volumen. Las muestras extraídas se filtraron con filtro de jeringa con tamaño de poro de 0.45 µm, y se analizaron en el cromatógrafo HPLC y en el analizador TOC para determinar las concentraciones de IMZ y TOC en la fase líquida para cada tiempo de muestreo. Los porcentajes de degradación y mineralización de IMZ instantáneos, D_{IMZp} (%) y M_{IMZp} (%), se calcularon mediante las siguientes expresiones:

$$D_{IMZp} = \left(\frac{[IMZ]_0 - [IMZ]_t}{[IMZ]_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.9}$$

$$M_{IMZp} = \left(\frac{[TOC]_0 - [TOC]_t}{[TOC]_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.10}$$

Donde [IMZ]₀ e [IMZ]_t (mg·L⁻¹) corresponden con las concentraciones de fungicida a t = 0 min

y $t = t \text{ min}$, y $[\text{TOC}]_0$ y $[\text{TOC}]_t$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) representan las concentraciones de TOC a $t = 0 \text{ min}$ y $t = t \text{ min}$.

Por otro lado, para responder a la segunda cuestión, se llevó a cabo el ensayo que se describe a continuación. Se introdujeron 250 mL de agua real filtrada en un vaso de precipitado, y se aplicó agitación a 450 r.p.m. Se tomó una alícuota de 5 mL que constituiría la muestra correspondiente a $t = 0 \text{ min}$, se introdujo la unidad VX-P25 de masa conocida y se activó el temporizador. A los tiempos de muestreo indicados para el experimento anterior, se extrajeron alícuotas de 5 mL. Las muestras se filtraron con filtro de jeringa y se sometieron a HPLC para determinar la concentración de IMZ presente en disolución. Esta experiencia se realizó sin aporte externo de radiación UV-A. Las capacidades de adsorción de IMZ instantáneas, q_t ($\text{mg IMZ}\cdot\text{g}^{-1} \text{ VX-P25}$), se calcularon con la siguiente ecuación:

$$q_t = \left(\frac{[\text{IMZ}]_0 - [\text{IMZ}]_t}{m_{\text{VX-P25}}} \right) \cdot V \quad \text{Ec. 3.11}$$

Siendo $m_{\text{VX-P25}}$ (g) la masa de la unidad VX-P25 sujeta a evaluación y V (L) el volumen de agua real existente en el vaso en el instante previo a la extracción de la muestra, mientras que $[\text{IMZ}]_0$ e $[\text{IMZ}]_t$ mantienen las definiciones y unidades especificadas para la *ecuación 3.9*.

En lo que concierne a la tercera cuestión, para averiguar si el filtro VLD lixivia carbono, se llevó a cabo el siguiente experimento. En un vaso de precipitado, se dispusieron 250 mL de agua calidad Milli-Q®, y se aplicó agitación magnética a la velocidad ya indicada. Se introdujo una unidad limpia VLD y se activó el temporizador. A los siguientes tiempos de muestreo: 15, 45, 75, 105 y 135 min, se extrajeron alícuotas de 8 mL y se filtraron con filtro de jeringa. Agua Milli-Q® y las muestras extraídas se introdujeron en el analizador TOC para cuantificar la concentración de carbono orgánico presente en la fase líquida. Valores de TOC en las muestras superiores al valor correspondiente al agua pura indicarían lixiviación de

carbono. Esta experiencia se realizó también con una unidad VLD-P25 a fin de determinar si la película de fotocatalizador actúa como barrera, impidiendo la transferencia de este elemento desde el filtro hacia el medio fluido. Para unidades VLD y VLD-P25, este ensayo se desarrolló también en presencia de radiación UV-A con la finalidad de investigar si esta radiación favorece el desprendimiento de carbono. En los test realizados bajo irradiación, los sistemas VLD y VLD-P25 se dejaron previamente en contacto con el agua durante 15 min, en ausencia de iluminación, para reproducir la metodología de trabajo empleada en las “pruebas de calidad” y en los ensayos de eliminación de IMZ a escala laboratorio. En este caso, los tiempos de muestreo fueron: 0, 30, 60, 90 y 120 min.

Además de investigar acerca de estas 3 cuestiones, se decidió analizar el posible uso de estos filtros como materiales adsorbentes para la eliminación de IMZ, para lo cual se reprodujo el ensayo correspondiente a la segunda cuestión, pero, en esta ocasión, con unidades VA y VLD limpias y exentas de fotocatalizador.

3.3.6.3 Cinéticas de eliminación fotocatalítica de IMZ

Tras las pruebas preliminares descritas en el epígrafe anterior, se procedió a realizar los ensayos de eliminación fotocatalítica de IMZ a escala laboratorio. Estos ensayos se realizaron con los sistemas VA-P25 y VLD-P25, tanto con disolución de IMZ a una concentración inicial aproximada de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en agua calidad Milli-Q® como con efluente real filtrado. El objetivo de emplear ambos tipos de agua es comparar el efecto matriz en el proceso de eliminación de este fungicida.

La metodología adoptada para llevar a cabo estos ensayos se describe a continuación. El sistema VX-P25 a evaluar se montó sobre 2 patas de acero inoxidable y se introdujo en un vaso de precipitado con 250 mL de disolución de IMZ o agua real filtrada, se agitó

magnéticamente a 450 r.p.m. y se suministró aireación. El sistema depositado se mantuvo en estas condiciones, sin aporte externo de radiación UV-A, durante 15 min para propiciar la adsorción de las moléculas de IMZ sobre su superficie. A continuación, se extrajo una alícuota de 10 mL que constituiría la muestra $t = 0$ min, y se activaron la fuente de radiación y el temporizador. A los tiempos de muestreo indicados para el ensayo de fotólisis (ver sección 3.3.6.2 *Evaluación de la fotólisis y adsorción de IMZ, y otros ensayos preliminares*), se extrajeron alícuotas de 10 mL. El volumen total extraído durante el ensayo fue el 28 % del volumen inicial, quedando la unidad VX-P25 completamente sumergida en la fase líquida durante la totalidad de la prueba. Las diferentes muestras extraídas se filtraron con filtro de jeringa, y se analizaron en el cromatógrafo HPLC y en el analizador TOC para determinar las concentraciones de pesticida y TOC existentes en la fase fluida para cada tiempo. Los dispositivos y equipos empleados en el desarrollo de estos ensayos cinéticos han sido presentados y descritos en secciones previas del presente capítulo. Estas experiencias se realizaron por duplicado para cada combinación VX-P25/matriz.

En lo que concierne al tratamiento de los datos experimentales resultantes, es necesario determinar el orden de reacción y la constante cinética aparentes¹⁰² para los procesos de degradación y mineralización de IMZ.

Para ello, para cada experiencia, se confeccionaron las gráficas $[IMZ]_t$ frente a t (degradación) y $[TOC]_t$ frente a t (mineralización). De acuerdo con González-Velasco *et al.* [88], si el fruto de esta representación es una línea recta descendente (desaparición de sustrato) el orden de reacción es 0, mientras que si es una curva descendente los órdenes de reacción enteros posibles son 1, 2 y 3. En este último

¹⁰² En este capítulo, siempre que se utilizan los términos “orden” y “constante cinética” llevan implícito el adjetivo “aparente”.

caso, el cambio de la pendiente puede dar una idea del orden de reacción más factible, de tal modo que un cambio más abrupto de la pendiente de la curva es indicativo de un mayor orden de reacción [88].

Confeccionadas y analizadas estas representaciones previas, que pueden orientar acerca del orden de reacción, para cuantificar este y la constante cinética, es preciso establecer la ecuación cinética para el proceso en cuestión. En el caso del proceso de degradación de IMZ, la ley de velocidad puede escribirse de la siguiente manera:

$$-r_{\text{IMZ}} = -\frac{d[\text{IMZ}]_t}{dt} = k_d' \cdot [\text{IMZ}]_t^i \quad \text{Ec. 3.12}$$

Donde $-r_{\text{IMZ}}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) representa la velocidad de degradación de este fungicida, i es el orden de reacción respecto al mismo y k_d' ($\text{mg}^{1-i} \cdot \text{L}^{i-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante cinética aparente de degradación. La constante cinética aparente de degradación es el producto de la constante cinética original del proceso y las concentraciones del resto de reactivos elevados a sus correspondientes órdenes parciales de reacción. Esta definición de constante cinética aparente es válida en este contexto, puesto que en los ensayos de eliminación de IMZ realizados, el resto de especies involucradas (fotocatalizador, fotones, oxígeno, ...) se encuentran en exceso, por lo que se puede asumir que sus concentraciones permanecen prácticamente constantes a lo largo del proceso.

Un razonamiento análogo para el proceso de mineralización da lugar a la siguiente ecuación cinética:

$$-r_{\text{TOC}} = -\frac{d[\text{TOC}]_t}{dt} = k_m' \cdot [\text{TOC}]_t^j \quad \text{Ec. 3.13}$$

Siendo $-r_{\text{TOC}}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) la velocidad de mineralización, j el orden de reacción respecto al TOC y k_m' ($\text{mg}^{1-j} \cdot \text{L}^{j-1} \cdot \text{min}^{-1}$) la constante cinética aparente de mineralización.

Establecidas ambas ecuaciones cinéticas, es posible aplicar los métodos integrales para conocer los órdenes de reacción respecto al IMZ y TOC, y las correspondientes constantes cinéticas. Es preciso aclarar que también se pueden aplicar los métodos diferenciales, sin embargo, estos requieren el cálculo de derivadas a partir de los datos experimentales de tiempo y concentración para obtener valores de velocidad, operación matemática que puede magnificar el error inherente a los datos empíricos [88]. Los métodos integrales aglutinan 3 métodos: regresión lineal, tiempo de vida fraccional y regresión no lineal [88]. El método de regresión no lineal garantiza una adecuada calidad estadística de los valores numéricos que resultan para los parámetros cinéticos [88], razón por la cual fue el procedimiento seleccionado en este capítulo.

Este método consiste en suponer un orden de reacción, incluirlo en la ecuación cinética en su forma diferencial (*ecuaciones 3.12 y 3.13*), integrar, despejar la concentración de reactivo o sustrato de la expresión integrada y ajustar las parejas de datos experimentales (tiempo, concentración) a dicha expresión [88]. Las expresiones integradas para órdenes enteros 0, 1 y 2 son las siguientes:

$$\text{Orden 0} \rightarrow [C]_t = [C]_0 - k' \cdot t \quad \text{Ec. 3.14}$$

$$\text{Orden 1} \rightarrow [C]_t = [C]_0 \cdot e^{-(k' \cdot t)} \quad \text{Ec. 3.15}$$

$$\text{Orden 2} \rightarrow [C]_t = \frac{[C]_0}{1 + k' \cdot [C]_0 \cdot t} \quad \text{Ec. 3.16}$$

Donde [C] equivale a [IMZ] o [TOC] y k' a k'd o k'm, según sea el proceso analizado (degradación o mineralización). Para orden 0 (*ecuación 3.14*), el ajuste a realizar es lineal. Sin embargo, para órdenes 1 y 2 (*ecuaciones 3.15 y 3.16*), son no lineales.

Al igual que en el capítulo precedente, los ajustes de los datos experimentales a estas expresiones se realizaron con el *software* SigmaPlot® 11.0, y la bondad de las correlaciones

se evaluó mediante los estadísticos R², Raíz del Error Cuadrático Medio (RMSE) y módulo de desviación relativa media porcentual (E). Los valores de RMSE y E se calcularon mediante las siguientes relaciones:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum ([C]_{t,exp} - [C]_{t,calc})^2}{N}} \quad Ec. 3.17$$

$$E = \left(\sum \frac{|[C]_{t,exp} - [C]_{t,calc}|}{[C]_{t,exp}} \right) \cdot \frac{100}{N} \quad Ec. 3.18$$

Donde los subíndices “exp” y “calc” hacen alusión a las concentraciones instantáneas de IMZ o TOC determinadas experimentalmente y calculadas con el modelo cinético, respectivamente, y N representa el número de datos experimentales ajustados. Como se indicó en el capítulo 2, un elevado valor de R², un reducido valor de RMSE y un valor de E inferior al 10 % son reflejo de un ajuste satisfactorio.

Puesto que las masas de TiO₂ inmovilizadas sobre los filtros VA y VLD son diferentes, aunque de similar orden de magnitud, para comparar de forma correcta el funcionamiento de ambos sistemas depositados, determinados los valores de k'_d y k'_m, se calcularon sus correspondientes valores normalizados o específicos, k'_{dn} (mg¹⁻ⁱ IMZ·L⁻¹·min⁻¹·g⁻¹ P25) y k'_{mn} (mg^{1-j} TOC·L⁻¹·min⁻¹·g⁻¹ P25), mediante las siguientes expresiones:

$$k'_{dn} = \frac{k'_d}{D} \quad Ec. 3.19$$

$$k'_{mn} = \frac{k'_m}{D} \quad Ec. 3.20$$

Donde D mantiene la definición y la unidad indicadas para la *ecuación 3.4*.

Asimismo, para evaluar los grados de degradación y mineralización de IMZ alcanzados por ambos sistemas, en ambas matrices de agua, se construyeron los gráficos D_{IMZ} frente a t y M_{IMZ} frente a t, donde D_{IMZ} (mg IMZ·L⁻¹·g⁻¹ P25) y M_{IMZ} (mg TOC·L⁻¹·g⁻¹ P25) corresponden

con la degradación y mineralización instantáneas normalizadas o específicas, que fueron determinadas mediante las ecuaciones que se incluyen a continuación:

$$D_{IMZ} = \frac{[IMZ]_0 - [IMZ]_t}{D} \quad \text{Ec. 3.21}$$

$$M_{IMZ} = \frac{[TOC]_0 - [TOC]_t}{D} \quad \text{Ec. 3.22}$$

Conservando D, [IMZ]₀, [IMZ]_t, [TOC]₀ y [TOC]_t las unidades y los significados descritos para las *ecuaciones 3.4, 3.9, y 3.10*.

3.3.6.4 Ensayos de reutilización

La posibilidad de reutilizar varias veces un sistema concreto para una aplicación específica es fundamental para su extrapolación a una mayor escala. Un sistema que no puede reutilizarse no resulta atractivo desde el punto de vista económico, pues se requiere una mayor inversión para adquirir o producir nuevas unidades del mismo, y tampoco desde una perspectiva medioambiental, pues se genera una mayor cantidad de residuos que deben ser posteriormente gestionados.

Tomando en consideración lo anterior, para evaluar la capacidad de reutilizar los sistemas VA-P25 y VLD-P25 en la eliminación de IMZ en matriz de agua pura y real, se llevaron a cabo pruebas de reutilización. De este modo, las unidades VX-P25 empleadas en la sección previa se reutilizaron 4 veces más (en total, 5 usos), de forma consecutiva, reproduciendo la metodología descrita en dicho apartado. Entre cada uso, se renovó el volumen de agua con IMZ a tratar, mientras que la unidad VX-P25 no fue sometida a tratamiento de limpieza o regeneración.

3.3.7 Ensayos de eliminación de IMZ a escala semi-piloto

Como se desarrollará en la sección destinada a los resultados, el sistema VA-P25 mostró mejor comportamiento en la degradación y mineralización de IMZ, en ambas matrices de agua, en los ensayos a escala laboratorio. Por esta razón, en la fase experimental final de este capítulo, se probó este tipo de sistema en la eliminación de este fungicida en matriz real a escala semi-piloto, aprovechando la luz solar como fuente natural de radiación UV-A.

El filtro empleado como soporte de P25 en estos ensayos es el Vzorek® A (VZA), fabricado por LANIK s.r.o., el cual se muestra en la *figura 3.21*. En común con el filtro VA, tiene la composición química y la porosidad, pero sus dimensiones (diámetro: 25 mm y longitud: 100 mm) y geometría (cilíndrica) han sido modificadas, bajo pedido, para su mejor adecuación al trabajo en planta. La masa promedio de VZA es 22.7123 ± 2.0323 g¹⁹, idéntica a la correspondiente al filtro VA (ver *tabla 3.1*).



Fig. 3. 21- Filtro cerámico VZA empleado como soporte de TiO₂ en los ensayos a escala semi-piloto.

Los filtros VZA se limpiaron de acuerdo a la metodología descrita en la sección *3.3.2 Limpieza de los soportes*. Tras determinar sus masas, se preparó la suspensión de P25 conforme a lo indicado en el epígrafe *3.3.4 Preparación de la suspensión de TiO₂* y se llevó a cabo la inmovilización según lo detallado en el apartado *3.3.5.1 Deposición por*

dip-coating, adoptando 5 ciclos de deposición y 550 °C como temperatura de calcinación. Las pruebas de adhesión y de “calidad” para los sistemas VZA-P25 no se realizaron pues, cabe esperar, que los resultados a obtener sean equivalentes a los observados para los sistemas VA-P25, generados bajo las mismas condiciones. Estos sistemas fueron correctamente almacenados hasta su uso para evitar su deterioro y/o contaminación.

Además de los filtros VZA cubiertos con P25 en nuestro laboratorio, se utilizaron filtros VZA depositados con TiO₂ por LANIK s.r.o., cuyo nombre comercial es Vukopor® APL, aunque en esta Tesis serán referidos como VZA-TiO₂ para unificar nomenclatura. De acuerdo con la información facilitada por el fabricante, la deposición de fotocatalizador sobre estos filtros cilíndricos la realizaron por pulverización de una suspensión acuosa de TiO₂, con tamaño medio de agregado entre 50 y 100 nm, y posterior fijación térmica. La composición anatasa/rutilo del TiO₂ utilizado por LANIK s.r.o. es 90/10, el espesor de la película generada oscila entre 10 y 30 μm, y el contenido en TiO₂ es aproximadamente el 10 % de la masa del filtro. En consecuencia, teniendo en cuenta que la masa promedio de las unidades VZA-TiO₂ es 23.8768 ± 0.9508 g¹⁹, el contenido aproximado de TiO₂ en cada unidad es de 2.3877 g. Es interesante destacar, que los sistemas VZA-TiO₂ muestran una ligera tonalidad beige en comparación con los sistemas VZA-P25, como se aprecia en la *figura 3.22*.

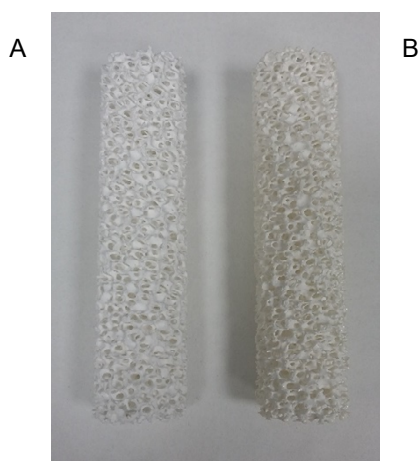


Fig. 3. 22- A) Sistema VZA-P25 y B) sistema VZA-TiO₂.

Los ensayos con ambos sistemas se desarrollaron en agosto de 2016, en la azotea del Edificio Polivalente I del Parque Científico-Tecnológico de la ULPGC, ubicado en el Campus Universitario de Tafira, en Las Palmas de Gran Canaria. La latitud y longitud de la ubicación de la planta solar son 28.08° N y 15.45° O, respectivamente, según datos de la aplicación web Google Maps. La *figura 3.23* muestra una vista general de la zona en la que se encuentra situada la planta semi-piloto.



Fig. 3. 23- Planta solar a escala semi-piloto empleada en esta Tesis (plano anterior) y planta solar a escala piloto (plano posterior).

La planta solar a escala semi-piloto utilizada es la SOLARDETOX® ACADUS-2010/0.25 (Ecosystem Environmental Services, S.A.), cuyo esquema y apariencia real se muestran en la *figura 3.24*.

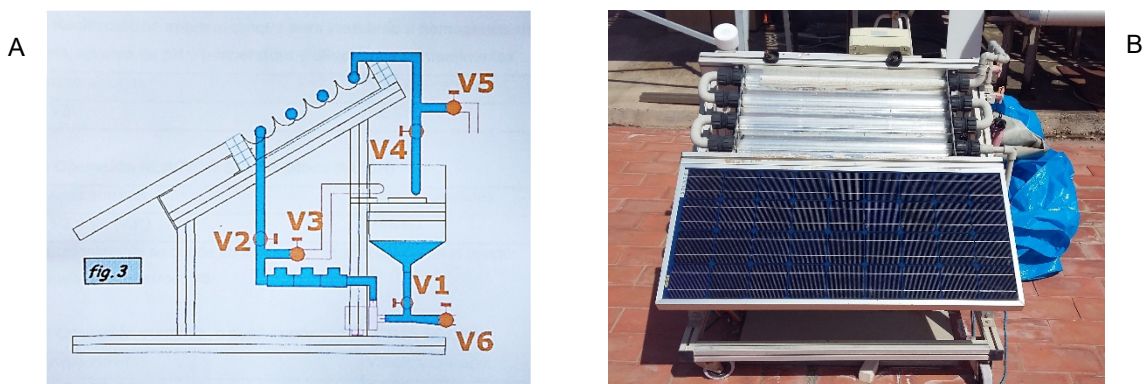


Fig. 3. 24- A) Esquema [89] y B) apariencia real de la planta solar a escala semi-piloto SOLARDETOX® ACADUS-2010/0.25 (Ecosystem Environmental Services, S.A.).

Consiste en una planta solar móvil para investigación de campo [89]. Sus equipos básicos de funcionamiento y control se alimentan con energía solar mediante un panel fotovoltaico de 55 W aunque, de forma opcional, se pueden abastecer con 220 V AC. Dispone de un reactor de 0.25 m² constituido por 4 tubos de borosilicato conectados en serie, con 32 mm de diámetro, 750 mm de longitud y 1.4 mm de espesor, y espejos CPC de aluminio anodizado. La inclinación del reactor es de 28° (latitud local) y opera en flujo pistón. El volumen irradiado es de 1.8 L, siendo el volumen de trabajo mínimo recomendado 4 L y el máximo 6 L. El agua a tratar se aloja en un tanque de polipropileno (PP) de 7 L de capacidad, el cual actúa a modo de tanque agitado continuo. Los conductos y válvulas son también de PP. El líquido se impulsa a lo largo del sistema mediante una bomba de arrastre electromagnético 5PX-D (Pan World Co., Ltd.), con un caudal máximo de 480 L·h⁻¹ y un rango de trabajo entre 300 y 400 L·h⁻¹. La planta está equipada con un radiómetro UV-A ACADUS 85-PLS (Ecosystem Environmental Services, S.A.), con controlador LS-3200 (DESIN Instruments), programado para ofrecer 2 lecturas:

- 1) Densidad de potencia UV-A instantánea, expresada en W·m⁻².
- 2) Y energía UV-A acumulada por el sistema, expresada en Wh. El controlador integra la densidad de potencia instantánea y proporciona la energía UV-A acumulada referida a la superficie total del reactor (0.25 m² para los 4 tubos expuestos a la luz solar).

Como se ha indicado previamente, estas experiencias se realizaron con efluente real, que fue acondicionado de acuerdo a lo mencionado en el apartado *3.3.6.1 Descripción, muestreo, caracterización y acondicionamiento del efluente real*. El volumen de trabajo se fijó en 5 L. Tanto para los sistemas VZA-P25 como para los VZA-TiO₂, se llevaron a cabo los ensayos que se desglosan a continuación:

- 1) Comparativa de ambos sistemas modificando el número de piezas VZA-X¹⁰³ expuestas a radiación solar: 7, 14 y 28 unidades, para discernir cuál de los 2 sistemas funciona mejor en las diferentes condiciones.
- 2) Y reutilización con 7 piezas VZA-X. Se evaluó la capacidad de reutilización de ambos sistemas, renovando el agua a tratar y sin realizar limpieza o regeneración de las unidades VZA-X entre cada uso. Se realizó un total de 3 usos para cada sistema.

La metodología adoptada en estos ensayos es la siguiente. Los sistemas VZA-P25 o VZA-TiO₂ se introdujeron en los tubos del reactor. Se colocaron 7 unidades VZA-X en cada tubo, lo que supone un total de 28 unidades en el reactor. Se introdujeron 5 L de efluente real filtrado en el tanque y se cubrió el reactor con una plancha de policarbonato, resistente a la radiación UV-A. Se activó la bomba y, una vez que el líquido comenzó a retornar al depósito, se dejó en funcionamiento 2 min para su homogeneización (en los codos y tuberías puede quedar un pequeño volumen de efluente del experimento previo). Se detuvo la bomba y se tomó una alícuota de 15 mL, que constituiría el blanco. La bomba se accionó de nuevo y se dejó en funcionamiento durante 15 min, impidiendo la exposición de las unidades VZA-X a la radiación solar, para facilitar la adsorción del IMZ sobre las mismas. Nuevamente, se paró la bomba y se extrajo una nueva alícuota del mismo volumen que constituiría la muestra correspondiente a t = 0 min. A continuación, se retiró la plancha de policarbonato, y se reinició el bombeo del efluente real. A diferentes tiempos de muestreo, se extrajeron alícuotas del volumen indicado. Las muestras extraídas se filtraron con filtro de jeringa, y se analizaron en el cromatógrafo HPLC y en el analizador TOC para monitorizar la evolución de la degradación y mineralización del fungicida, y se sometieron al test de bioluminiscencia con la bacteria *Vibrio fischeri* (ver apartado 3.3.6.1 Descripción, muestreo, caracterización y

¹⁰³ X es P25 en el caso de VZA-P25 y TiO₂ en el caso de VZA-TiO₂.

acondicionamiento del efluente real) para evaluar la evolución de la toxicidad.

En primer lugar, se realizó el ensayo con 28 piezas VZA-P25 expuestas a la luz solar. A continuación, con las 28 unidades dentro del reactor, se cubrieron minuciosamente con papel de aluminio los 2 tubos inferiores para evitar la penetración de la radiación solar y se realizó la experiencia con 14 unidades expuestas al sol. Finalizada esta, se tapó el siguiente tubo, y se llevó a cabo el experimento con 7 ejemplares captando radiación. Acabada esta tanda de ensayos, se retiraron todas las unidades VZA-P25 del reactor, y se lavó el circuito de la planta con agua de la red de abastecimiento y, posteriormente, con agua calidad Milli-Q®. El mismo procedimiento se realizó con las unidades VZA-TiO₂.

Para los estudios de reutilización, se introdujeron solo 7 unidades VZA-P25 en el tubo superior del reactor, y el resto de tubos se protegieron con papel de aluminio para evitar la irradiación del volumen de efluente que transcurre por su interior. Tras limpiar la planta, la misma metodología se reprodujo para los sistemas VZA-TiO₂.

En los ensayos a escala laboratorio, se trabaja con una fuente de radiación UV-A de potencia estable por lo que, en este tipo de experimentos, el grado de eliminación de fungicida alcanzado depende, además de la efectividad del sistema depositado, del tiempo de iluminación. Por este motivo, las variables monitorizadas (en este caso, concentraciones de IMZ y TOC) se representan frente al tiempo de iluminación. Sin embargo, en los ensayos a escala semi-piloto, se aprovecha la luz solar como fuente de radiación UV-A, y la potencia de los rayos UV que llegan al suelo no es constante, sino que depende de diversos factores tales como altitud, estación del año, nubosidad y hora del día, entre otros [90]. En este caso, evaluar la respuesta de las variables concentración de IMZ, concentración de TOC y toxicidad frente al tiempo de exposición a la radiación solar no sería correcto pues, por ejemplo, no se podrían comparar experimentos realizados en momentos diferentes debido

a la variabilidad de la potencia de esta fuente de radiación. Por este motivo, en las experiencias realizadas bajo acción solar, las variables se representan frente a la energía UV-A acumulada por el sistema.

Como se indicó previamente, el controlador LS-3200 proporciona la energía UV-A acumulada por la superficie total del reactor, 0.25 m², en unidades de Wh. En fotocátalisis solar, esta energía suele expresarse en kJ·L⁻¹. La conversión de unidades para las experiencias realizadas con 28 piezas VZA-X (4 tubos expuestos al sol) es sencilla: basta con multiplicar los Wh indicados por el controlador por el factor 3.6 para obtener kJ (1 Wh = 3600 J) y dividir por el volumen de trabajo (5 L) para tener kJ·L⁻¹. Para los ensayos llevados a cabo con 14 piezas (2 tubos expuestos al sol) y 7 piezas (1 tubo expuesto al sol), el área expuesta a la radiación solar es inferior: 0.125 y 0.0625 m², respectivamente. En estos casos, se debe corregir los valores de Wh proporcionados por el controlador refiriéndolos a estas áreas, antes de realizar la transformación a kJ·L⁻¹.

Respecto al tratamiento de los datos experimentales derivados de los ensayos a escala semi-piloto, se confeccionaron las siguientes representaciones:

- 1) D^*_{IMZ} vs. E_a y D_{IMZp} vs. E_a , donde D^*_{IMZ} es la degradación instantánea de IMZ por unidad de pieza VZA-X ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{pieza}^{-1}$) y E_a ($\text{kJ}\cdot\text{L}^{-1}$) corresponde con la energía UV-A acumulada.
- 2) M^*_{IMZ} vs. E_a y M_{IMZp} vs. E_a , donde M^*_{IMZ} es la mineralización instantánea de IMZ por unidad de pieza VZA-X ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{pieza}^{-1}$).
- 3) INH vs. E_a .

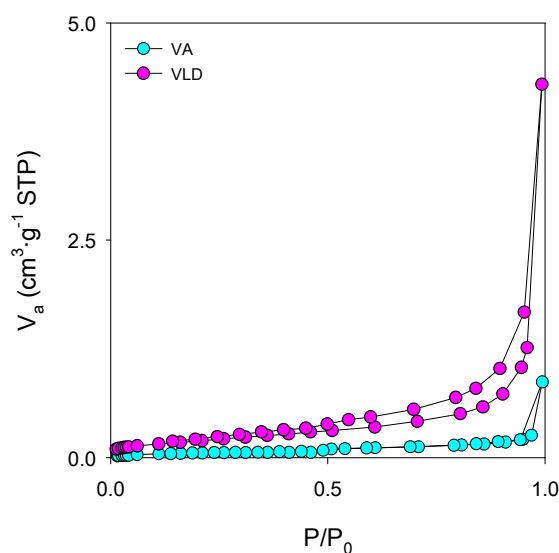
INH, D_{IMZp} y M_{IMZp} mantienen las definiciones y unidades indicadas para las *ecuaciones 3.8, 3.9 y 3.10*, respectivamente.

3.4 Resultados

3.4.1 Caracterización de los filtros empleados como soportes de P25 a escala laboratorio

3.4.1.1 Parámetros texturales

Las isothermas de fisisorción de N₂ a -196 °C correspondientes a los filtros VA y VLD se muestran en el *gráfico 3.1*.



Gráf. 3. 1- Isothermas de fisisorción de N₂ a -196 °C para VA y VLD.

Ambas isothermas presentan una forma similar, no contemplada en la clasificación de la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). De acuerdo con la forma de los lazos de histéresis, su presencia podría atribuirse al fenómeno de condensación en el espacio interpartícula. Los reducidos volúmenes específicos de N₂ gas adsorbido mostrados por ambos filtros (< 5 cm³·g⁻¹ STP) indican que estos materiales presentan una estructura eminentemente no porosa en el dominio micro-mesoporoso. Por esta razón, carece de sentido realizar un análisis textural profundo y solo se presentan los parámetros básicos en la *tabla 3.2*.

Tabla 3. 2- Parámetros texturales básicos para VA y VLD.

Filtro	Modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)				Otros parámetros		
	Rango P/P ₀	R ²	n _{mono} (mol·g ⁻¹)	C _{BET}	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	W ₀ +V _{mes} (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p (nm)
VA	≤ 0.21	0.997	2.05·10 ⁻⁶	32	0.20	1.34·10 ⁻³	26.81
VLD	≤ 0.31	0.998	7.35·10 ⁻⁶	62	0.72	6.64·10 ⁻³	37.05

Los reducidos valores de área superficial específica, inferiores a 1 m²·g⁻¹, y de volumen de microporos+volumen de mesoporos, menores que 0.01 cm³·g⁻¹, confirman la información extraída del análisis visual de las isotermas, si bien es cierto que VLD presenta una porosidad interna ligeramente más desarrollada que VA. El valor de S_{BET} para VA coincide con el informado por Alijani *et al.* [57] para espumas de alúmina de 10 ppi. En cuanto a los diámetros medios de poro, asumiendo geometría cilíndrica, se encuentran en el rango de los mesoporos, de 2 a 50 nm [91].

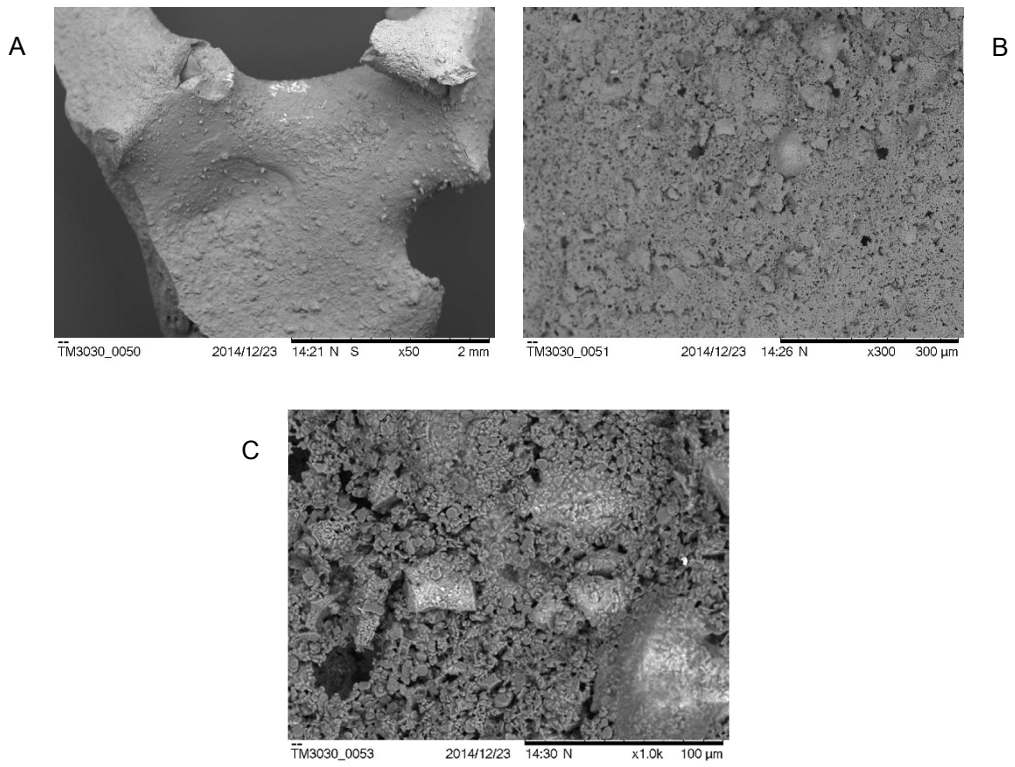
3.4.1.2 Morfología y composición química superficial

La morfología y composición química superficial del soporte pueden afectar a algunas de las propiedades de la película de TiO₂ depositada sobre el mismo.

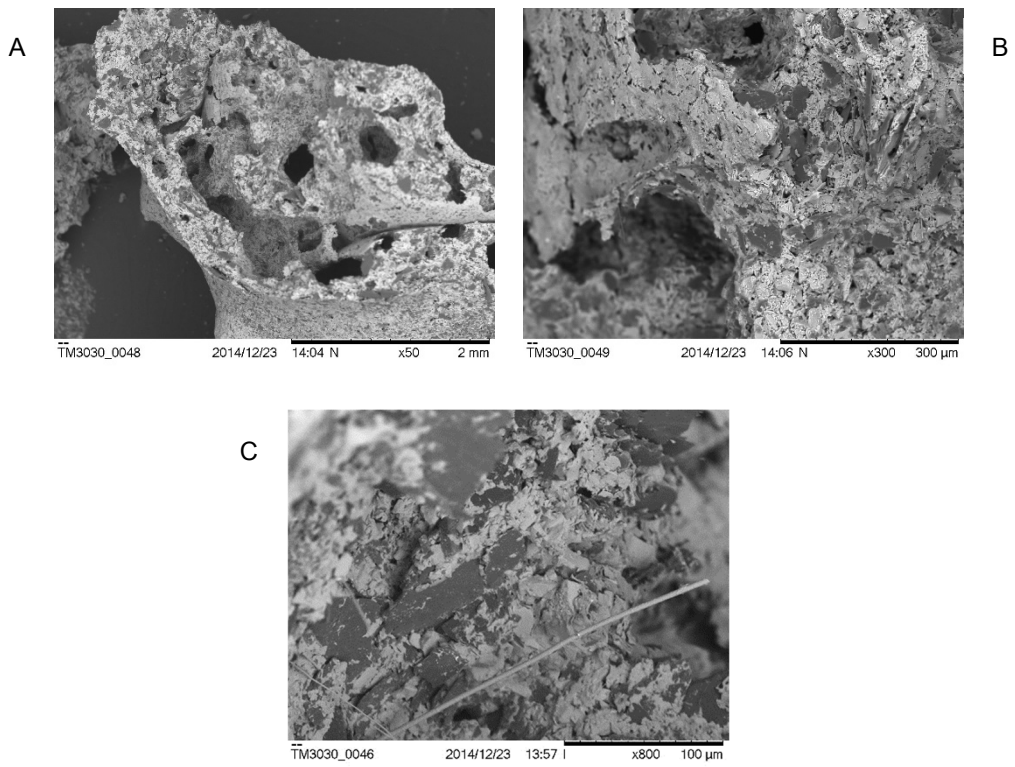
Teóricamente, un soporte con morfología superficial rugosa podría mejorar su contacto con el fotocatalizador, favoreciendo su adhesión, motivo por el cual Daneshvar *et al.* [36] desarrollaron rugosidad en su soporte mediante tratamiento químico con HF. Asimismo, de acuerdo con Santiago *et al.* [44], un elevado contenido en especies inorgánicas en la superficie del soporte puede perjudicar la fotoactividad del sistema depositado, debido a posibles interacciones entre estas y el TiO₂.

La morfología superficial de VA y VLD puede apreciarse en las siguientes micrográficas.

Capítulo 3- Resultados



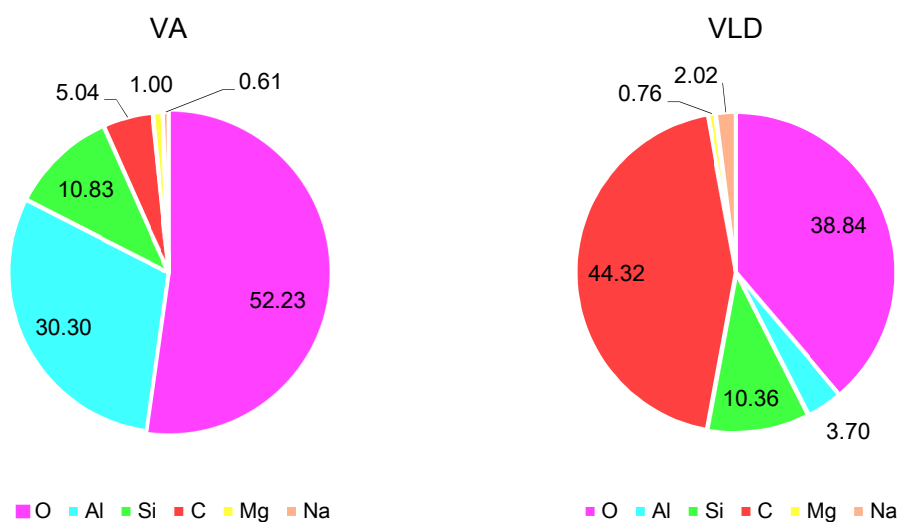
Mic. 3. 1- Micrografías SEM de VA.



Mic. 3. 2- Micrografías SEM de VLD.

Para VA, la *micrografía 3.1A* muestra una superficie con cierta regularidad, mientras que las *micrografías 3.1B y 3.1C* permiten visualizar una textura rugosa, con carácter granuloso. Las *micrografías 3.2A – 3.2C* revelan la superficie abrupta y rugosa del filtro VLD, correspondiendo las regiones más oscuras al grafito. Las texturas accidentadas de ambos soportes podrían constituir un aspecto ventajoso para la inmovilización del P25.

En cuanto a la composición química superficial, el *gráfico 3.2* presenta los porcentajes másicos de los elementos detectados por la sonda EDX para ambos filtros.



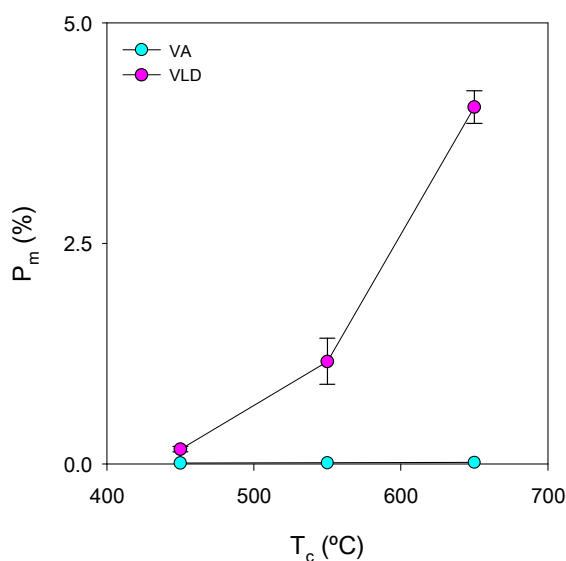
Gráf. 3. 2- Composición química superficial de VA y VLD.

Los componentes más abundantes en la superficie de VA son oxígeno, aluminio y silicio, y en VLD son carbono, oxígeno y silicio. Los constituyentes minoritarios para VA son carbono, magnesio y sodio, mientras que para VLD son aluminio, sodio y magnesio. La composición de VA facilitada por LANIK s.r.o. (ver *tabla 3.1*) no indica la existencia de carbono y sodio en este filtro; una situación análoga ocurre para VLD en relación al magnesio. La composición de VLD proporcionada por el fabricante informa de la presencia de calcio, elemento que no ha sido detectado en este soporte mediante esta técnica.

La distinta composición química en la superficie de ambos filtros podría condicionar el tipo de interacciones con el P25.

3.4.1.3 Estabilidad térmica

Los sistemas VX-P25 se sometieron a calcinación bajo atmósfera autogenerada, a temperaturas moderadas, adoptando una rampa de calentamiento de $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y un tiempo de tratamiento isotérmico de 2 h, con el principal objetivo de mejorar la adhesión del P25 a los filtros VA y VLD. Es por ello necesario, conocer cómo responden estos soportes ante este procesamiento térmico. El *gráfico 3.3* muestra las pérdidas de masa experimentadas por estos materiales para las 3 temperaturas de calcinación evaluadas.

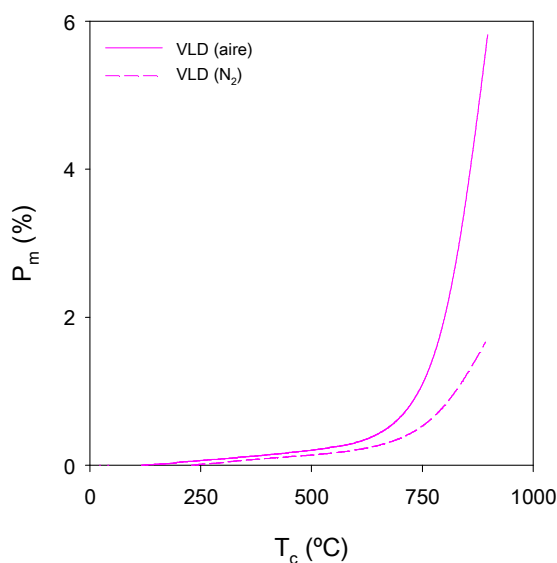


Gráf. 3. 3- Pérdida de masa de VA y VLD por calcinación bajo atmósfera autogenerada.

VA experimenta una pérdida de masa despreciable, inferior al 0.05 %, para las 3 temperaturas, lo que demuestra su gran resistencia térmica. VLD resulta más sensible a la acción de la temperatura, exhibiendo una pérdida másica pequeña a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0.17 \pm 0.03\%$), que asciende a $1.16 \pm 0.26\%$ a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ y llega a $4.04 \pm 0.19\%$ a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. La presencia de oxígeno en la atmósfera de trabajo, como ocurre en la atmósfera autogenerada, puede

provocar la combustión de los componentes volátiles del grafito a temperaturas entre 200 y 600 °C, y la oxidación inicial del mismo a temperaturas superiores a 600 °C [92], procesos exotérmicos que podrían ser la causa de las pérdidas de masa registradas para VLD.

Los termogramas en atmósfera de aire e inerte (N₂) para el filtro VLD se presentan en el *gráfico 3.4*.



Gráf. 3. 4- Termogramas de VLD en atmósfera de aire e inerte (N₂).

Como cabía esperar, las pérdidas máscas en atmósfera de N₂ son inferiores a las registradas en presencia de aire. La forma de la curva termogravimétrica de VLD en aire es idéntica a la observada por Criado *et al.* [92] para grafitos de diferente procedencia.

Se debe aclarar que las reducciones máscas de VLD a 550 y 650 °C determinadas en nuestro laboratorio y las obtenidas por TGA no coinciden, debido a que el tiempo de permanencia en estas temperaturas es sustancialmente mayor en el caso de los ensayos realizados en nuestras instalaciones (2 h) en comparación con el tiempo de permanencia del análisis térmico (aproximadamente, 2 s).

3.4.1.4 Fases cristalinas

Las fases cristalinas que componen los filtros VA y VLD fueron estudiadas mediante XRD.

En el caso de VA, fue posible identificar y cuantificar dichas fases, siendo la predominante la mullita ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, $x \sim 0.4$) presente en un 58.46 %, seguida por el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en un 36.85 %, la indialita [$\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$] en un 3.76 % y el cuarzo (SiO_2) en un 0.93 %.

En el caso de VLD, solo fue posible la identificación, detectando la presencia de grafito, mullita, cristobalita (SiO_2) y cuarzo. La cuantificación de las fases cristalinas en muestras en las que coexisten grafito y cuarzo resulta compleja, debido a la proximidad de los picos primarios de difracción de ambas especies, situados a ángulos 2θ de 26.7° [93] y 26.66° [94], respectivamente.

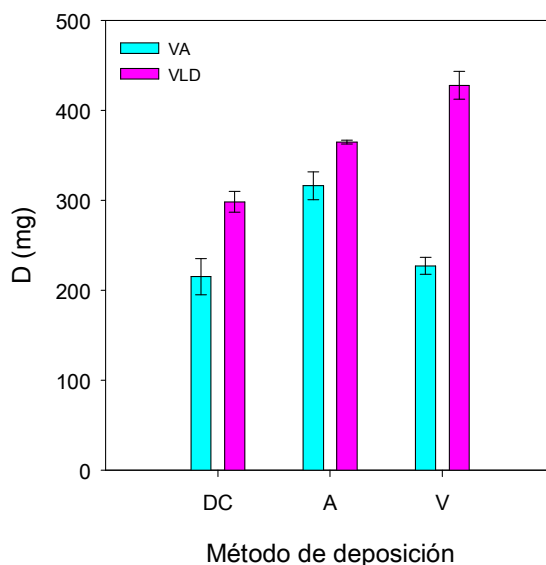
En base a las fases cristalinas que integran ambos filtros, si se tienen en cuenta sus valores de dureza de la escala Mohs (corindón: 9 [95], indialita: 7 – 7.5 [96], cuarzo: 7 [97], mullita: 6 – 7 [98], cristobalita: 6 – 7 [99] y grafito: 1 – 2 [100]), cabe esperar que el filtro VA sea más duro que el VLD.

3.4.2 Comparación de los métodos de deposición de TiO_2

Como se explicó en la sección de metodología, en este capítulo, se evaluaron 3 métodos de deposición diferentes para analizar en qué manera afectan a 3 respuestas de importancia en sistemas con TiO_2 inmovilizado: masa depositada de fotocatalizador, desprendimiento del mismo y actividad fotocatalítica de la película.

3.4.2.1 Influencia en la masa depositada de fotocatalizador

Las masas depositadas de P25 en los filtros VA y VLD para las 3 técnicas de deposición evaluadas (*dip-coating*: DC, aerografía: A y vacío: V) se recogen en el *gráfico 3.5*.



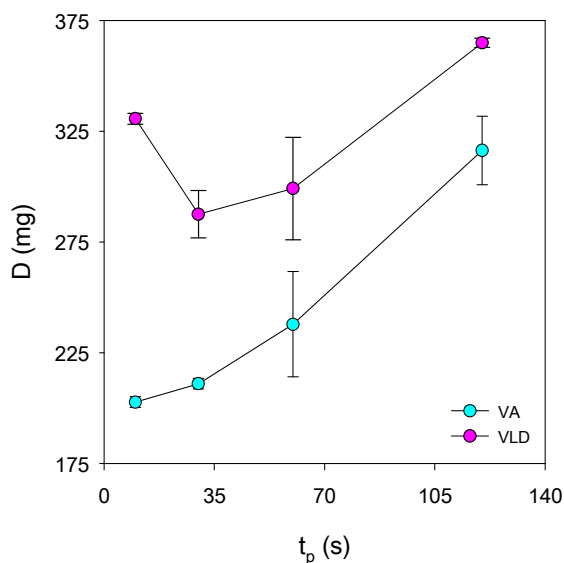
Gráf. 3. 5- Masa inmovilizada de P25 en función del método de deposición para VA y VLD (5 ciclos de deposición, 2 min de inmersión o pulverización y 4 min de secado).

Para los 3 métodos, la masa depositada depende del tipo de filtro, registrándose mayores valores para VLD (DC: 298.3 ± 11.7 mg, A: 364.9 ± 2.1 mg y V: 427.9 ± 15.6 mg) en comparación con VA (DC: 215.2 ± 20.1 mg, A: 316.3 ± 15.5 mg y V: 227.1 ± 9.4 mg). Ambos soportes pueden catalogarse como materiales eminentemente no porosos en la región micro-mesoporosa, pero la porosidad interna ligeramente más desarrollada en VLD (ver *tabla 3.2*) podría ser una de las causas de este comportamiento.

Para cada filtro, se visualizan tendencias diferentes para la cantidad depositada en función de la técnica de inmovilización. En este sentido, para VA, se tiene el siguiente patrón: $DC \approx V < A$, mientras que para VLD el orden es: $DC < A < V$. En cualquier caso, para ambos filtros, DC da lugar a una de las menores masas retenidas.

Los valores de desviación estándar resultantes (< 10 %) para las diferentes combinaciones filtro-técnica indican una reproducibilidad adecuada de estos métodos en términos de masa depositada, incluso para el método A (< 5 %), de ejecución manual.

El efecto del tiempo de pulverización de la técnica A en esta respuesta se muestra en el *gráfico 3.6*.

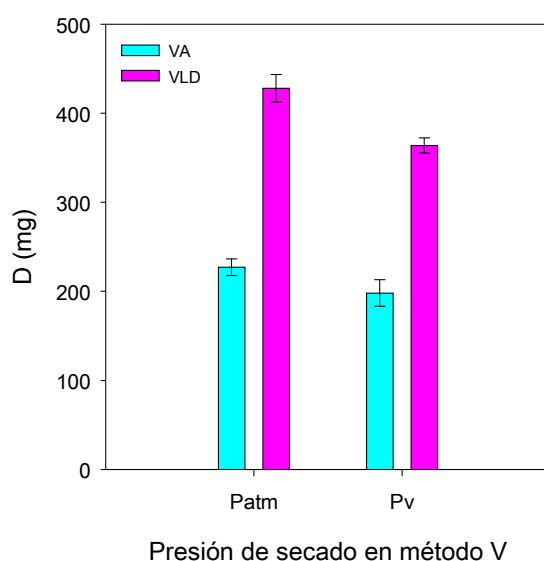


Gráf. 3. 6- Masa inmovilizada de P25 en función del tiempo de pulverización de la técnica A para VA y VLD (5 ciclos de deposición y 4 min de secado).

Para VA, se observa un incremento de la cantidad depositada de TiO₂ al aumentar el tiempo de pulverización. Si se omite el dato experimental correspondiente a t_p = 10 s, este patrón se visualiza también para VLD. Esta tendencia es lógica pues, al aumentar t_p, se prolonga la exposición del filtro a la suspensión atomizada de P25.

El *gráfico 3.7* permite apreciar el efecto de la presión de secado, atmosférica (P_{atm}) o vacío (P_v), en la masa depositada de fotocatalizador sobre ambos filtros cuando se implementa el método V. La inmovilización de P25 parece disminuir en ambos soportes cuando se desarrolla la etapa de secado en vacío, siendo el descenso de la cantidad depositada más notable para VLD. Al practicar vacío durante el secado de la capa de P25 generada en la

fase previa de inmersión, es posible que se reduzca su estabilidad como consecuencia de las tensiones que se pueden generar debido a la succión, lo que puede favorecer el desprendimiento de las partículas de TiO_2 en la siguiente fase de inmersión, dando lugar a inferiores masas inmovilizadas. Otra posible explicación para las menores masas registradas cuando se realiza el secado en vacío es la mejor eficiencia del secado en estas condiciones. Cuando se realiza el secado a P_{atm} , es posible que quede una mayor masa retenida de agua y dispersante en el recubrimiento, respecto a cuando se desarrolla a P_v .



Gráf. 3. 7- Masa inmovilizada de P25 en función de la presión de secado en la deposición por V para VA y VLD (5 ciclos de deposición, 2 min de inmersión y 4 min de secado).

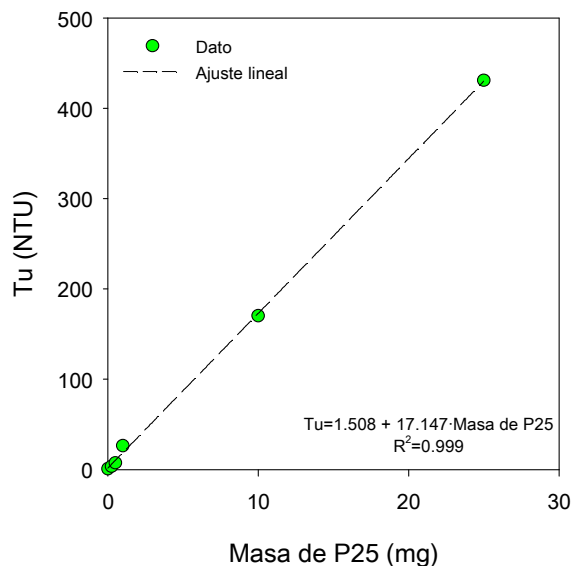
3.4.2.2 Influencia en el desprendimiento de fotocatalizador

La recta de calibrado turbidez, T_u (NTU), vs. masa de P25 en suspensión (mg), confeccionada para cuantificar la cantidad desprendida de TiO_2 en las pruebas de adhesión, se presenta en el gráfico 3.8. A partir de su ecuación, se determinó la masa desprendida, D_{esp} (mg), con la que se calculó el porcentaje de desprendimiento, P_{desp} (%), mediante la ecuación 3.23, en la que D mantiene la definición y la unidad indicadas para la ecuación 3.3.

$$P_{\text{desp}} = \frac{\text{Desp}}{D} \cdot 100$$

Ec. 3.23

Los valores de Desp y P_{desp} se recopilan en la *tabla 3.3*.



Gráf. 3. 8- Recta de calibrado para la determinación de la masa desprendida de fotocatalizador, a partir de la turbidez, en las pruebas de adhesión.

Tabla 3. 3- Desprendimiento de P25 en función del método de deposición y sus respectivas modificaciones (5 ciclos de deposición, 4 min de secado y $T_c = 450$ °C).

Método de deposición	Sistema			
	VA-P25		VLD-P25	
	Desp (mg)	P_{desp} (%)	Desp (mg)	P_{desp} (%)
DC	2.76	1.05	5.24	1.48
A				
$t_p = 10$ s	0.02	0.01	7.96	2.26
$t_p = 30$ s	0.70	0.36	2.17	0.73
$t_p = 60$ s	1.32	0.44	3.53	1.10
$t_p = 120$ s	0.27	0.10	5.23	1.77
V				
P_{atm}	0.27	0.11	5.07	1.15
P_v	0.50	0.27	3.35	0.90

El análisis de esta tabla permite descubrir algunos comportamientos interesantes. Así, para los 2 sistemas y las 3 técnicas de deposición, con sus respectivas modificaciones, el grado de adherencia del fotocatalizador puede considerarse satisfactorio, de acuerdo con los reducidos valores obtenidos para $Desp$ (< 10 mg) y P_{desp} (< 3 %). Mayores valores para P_{desp} han sido observados en otros trabajos, como es el caso de la publicación de Hao *et al.* [61], en la que informan desprendimientos de 15.43 y 59.87 % para TiO_2 depositado sobre espumas de SiC sin postratamiento y tratadas con NaOH, respectivamente. No obstante, es preciso matizar que, si bien es cierto que la prueba de adhesión realizada por estos autores es similar a la llevada a cabo en esta Tesis, el tiempo de sonicación adoptado por estos investigadores es superior (3 h) al aplicado en este capítulo (1 min). Además, Hao y su equipo aplican el método *sol-gel* combinado con *dip-coating*, mientras que en esta Tesis se parte de TiO_2 comercial. Ambos aspectos podrían guardar relación con los diferentes valores de P_{desp} registrados en ambos casos.

Para las diferentes combinaciones, el desprendimiento de P25 es más acusado cuando se utiliza el filtro VLD como soporte, para el cual se registraron mayores masas depositadas (ver *gráficos 3.5 – 3.7*). Por consiguiente, es probable que una cantidad inmovilizada de catalizador elevada pueda comprometer la adherencia de la película, especialmente, de sus capas más externas, posibilitando su desprendimiento; no obstante, es posible que la afinidad entre el catalizador y el soporte contribuya en este comportamiento. Mediante los cálculos pertinentes, se comprueba que las masas de TiO_2 que permanecen en las unidades VLD-P25 tras las pruebas de adhesión siguen siendo superiores a las correspondientes a las unidades VA-P25.

En el caso de VA-P25, para un tiempo de inmersión o pulverización de 2 min y secado a presión atmosférica, la técnica DC da lugar a una peor adhesión del fotocatalizador, mientras

que los métodos A y V parecen conducir a los mismos valores de $Desp$ y P_{desp} . Para VLD-P25, las 3 técnicas conducen a un grado de adherencia similar.

Respecto al efecto del tiempo de pulverización de la técnica A, si se obvian algunos datos experimentales, se intuye un empeoramiento de la adhesión al prolongar este tiempo, lo que podría estar relacionado con el aumento de la masa depositada (ver *gráfico 3.6*). Esta tendencia podría estar también vinculada con la propia naturaleza de esta técnica de deposición. En este sentido, durante la pulverización, la suspensión se aplica de forma continuada y con cierta presión sobre el soporte, el cual presenta capas de P25 generadas en las etapas previas de pulverización. Al aumentar t_p , se incrementa el tiempo durante el cual la suspensión atomizada incide sobre las capas de TiO_2 existentes, lo que podría afectar a su estabilidad, propiciando su posterior separación del soporte.

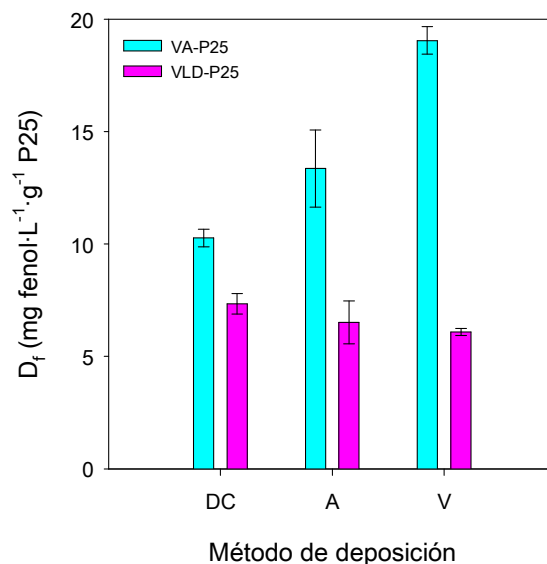
En cuanto a la influencia de la presión de secado del método V, para VLD-P25, se observa un mayor desprendimiento a P_{atm} , para la cual también se registró mayor masa depositada. Sin embargo, para VA-P25 se aprecia la tendencia opuesta.

3.4.2.3 Influencia en la fotoactividad

Los valores de degradación de fenol normalizada obtenidos en las “pruebas de calidad” para las diferentes parejas filtro-técnica de deposición se plasman en el *gráfico 3.9*. Para los 3 procesos de deposición, los valores de D_f correspondientes a los sistemas VA-P25 (DC: 10.3 ± 0.4 mg fenol·L⁻¹·g⁻¹ P25, A: 13.4 ± 1.7 mg·L⁻¹·g⁻¹ y V: 19.1 ± 0.6 mg·L⁻¹·g⁻¹) superan a los registrados para las unidades VLD-P25 (DC: 7.3 ± 0.5 mg fenol·L⁻¹·g⁻¹ P25, A: 6.5 ± 1.0 mg·L⁻¹·g⁻¹ y V: 6.1 ± 0.2 mg·L⁻¹·g⁻¹).

Los valores de desviación estándar obtenidos pueden considerarse, por lo general,

moderadamente reducidos, lo que indica una reproducibilidad aceptable en la degradación de este sustrato por parte de los diferentes sistemas fotocatalíticos evaluados. Las mayores desviaciones se registran para la técnica A.



Gráf. 3. 9- Degradación de fenol normalizada en función del método de deposición para VA-P25 y VLD-P25 (5 ciclos de deposición, 2 min de inmersión o pulverización, 4 min de secado y $T_c = 450\text{ }^\circ\text{C}$).

Para VA-P25, se observa dependencia de D_f con el método de deposición, visualizándose el siguiente patrón: $DC < A < V$. La degradación alcanzada con V duplica, prácticamente, la lograda con DC, a pesar de disponer los sistemas VA-P25 generados por ambos métodos cantidades de fotocatalizador de similar orden de magnitud (según los cálculos realizados, tomando en consideración las masas depositadas y los porcentajes de desprendimiento) y generarse ambos bajo las mismas condiciones de operación (igualdad de tiempo de inmersión, tiempo y presión de secado, número de ciclos y temperatura de calcinación). Esta diferencia en la degradación podría estar motivada por una distribución diferente del fotocatalizador sobre la superficie del filtro VA, pudiendo existir un reparto más uniforme de las partículas de P25 y, por tanto, una menor aglomeración en el caso de la técnica V respecto a DC, lo que podría propiciar un mejor aprovechamiento de la radiación UV-A y,

por ende, posibilitar una superior eliminación de fenol.

Si bien es cierto que, para VLD-P25, los valores de D_f para las 3 técnicas son próximos entre sí, se detecta la siguiente tendencia: $DC > A > V$. Por tanto, para los sistemas VLD-P25, se produce un detrimento de la degradación de fenol específica con el aumento de la cantidad depositada de TiO_2 (ver *gráfico 3.5*).

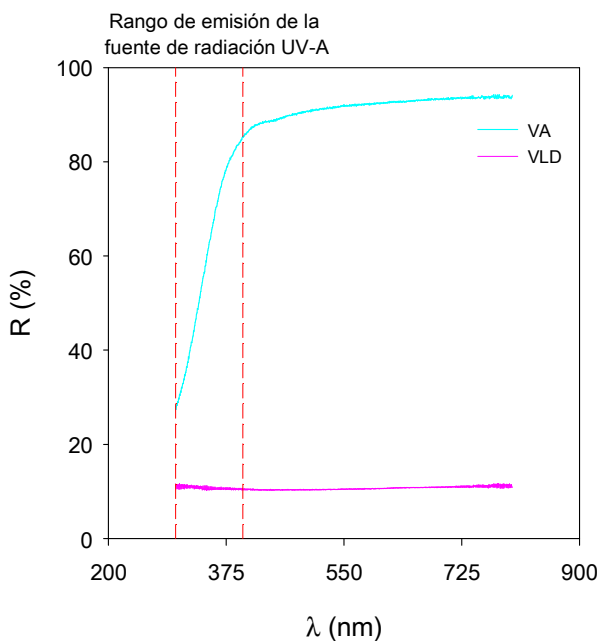
Por otro lado, se debe informar que, durante el desarrollo de las “pruebas de calidad”, la fase líquida adquirió una tonalidad rosada, más intensa en el caso de los sistemas VLD-P25, la cual puede apreciarse en la *figura 3.25*. Esta coloración podría atribuirse a la existencia en disolución de catecol e hidroquinona [101], intermedios de reacción en la degradación del fenol. Se debe tener en cuenta que, en las “pruebas de calidad”, se suministra radiación UV-A durante solo 30 min, cuando en un ensayo fotocatalítico normal, lo habitual es irradiar el sistema durante al menos 120 – 180 min.



Fig. 3. 25- Coloración rosada observada en las “pruebas de calidad” durante la degradación de fenol con una unidad VLD-P25.

Como se observa en la imagen anterior, a pesar de estar cubierta con TiO_2 , la unidad VLD-P25 conserva la coloración oscura del filtro VLD, siendo probable que el peor funcionamiento de estos sistemas en la degradación de fenol en comparación con los

VA-P25, de color blanco, guarda conexión con tal característica. Se sospecha que, debido al color gris oscuro de VLD, este filtro pueda absorber parte de la radiación UV-A suministrada, por lo que los fotones absorbidos por el soporte no estarían disponibles para el fotocatalizador, mermando así la eficiencia fotocatalítica del sistema. Con la intención de contrastar esta hipótesis, unidades VA y VLD limpias y exentas de catalizador se trituraron con un mortero de ágata y se sometieron a Espectroscopía UV-Vis por Reflectancia Difusa (DRS), utilizando politetrafluoroetileno (PTFE, teflón) como referencia y el espectrofotómetro Cary 5 (Varian) como equipo de medida. El *gráfico 3.10* muestra los espectros correspondientes, expresados en términos de porcentaje de reflectancia¹⁰⁴, R (%).



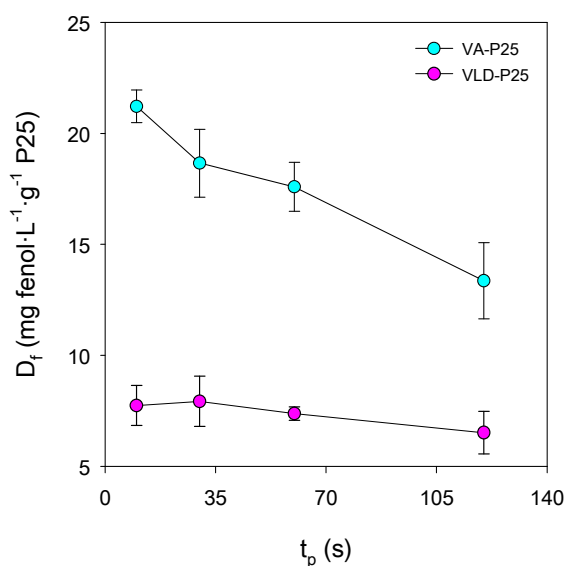
Gráf. 3. 10- Espectros UV-Vis DRS para VA y VLD.

En el rango de emisión de la fuente de radiación UV-A empleada en las “pruebas de calidad” y en los ensayos de eliminación de IMZ a escala laboratorio (300 – 400 nm), el filtro VA refleja una cantidad variable de radiación, aumentando el valor de reflectancia con el incremento de la longitud de onda, desde 28.0 % a 300 nm hasta 85.4 % a 400 nm. Sin

¹⁰⁴ Reflectancia (RAE): “Propiedad de un cuerpo de reflejar la luz.”

embargo, el filtro VLD refleja una cantidad de radiación sustancialmente inferior y prácticamente constante en el intervalo completo de longitud de onda (300 – 800 nm): $10.7 \pm 0.3 \%$, absorbiendo, probablemente, el resto de radiación en forma de energía térmica [102]. En consecuencia, durante los ensayos de degradación fotocatalítica de fenol (y por extensión, en los de eliminación de IMZ a escala laboratorio), parte de la radiación UV-A que incide sobre superficie libre de VA se reflejará, por lo que podrá ser aprovechada por las partículas de TiO_2 inmovilizadas, mientras que la que choca con superficie libre de VLD se absorberá aproximadamente en un 89 %, quedando disponible para las partículas de P25 depositadas el 11 % restante. Por consiguiente, la sospecha queda verificada.

Retomando los valores de degradación, el *gráfico 3.11* permite observar el efecto del tiempo de pulverización de la técnica A en esta respuesta.

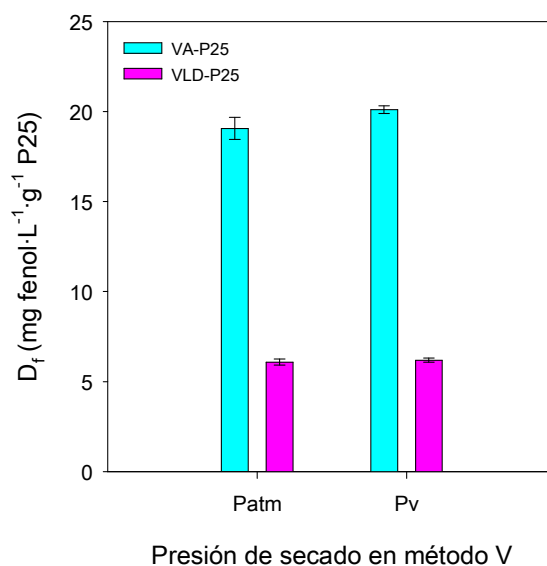


Gráf. 3. 11- Degradación de fenol normalizada en función del tiempo de pulverización de la técnica A para VA-P25 y VLD-P25 (5 ciclos de deposición, 4 min de secado y $T_c = 450 \text{ }^\circ\text{C}$).

A la luz de este gráfico, se extrae que la prolongación de la pulverización afecta negativamente a la degradación de fenol específica, observándose una disminución de D_f desde $21.2 \pm 0.7 \text{ mg fenol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ P25}$ a $t_p = 10 \text{ s}$ hasta $13.4 \pm 1.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ a $t_p = 120 \text{ s}$ para

VA-P25. Para VLD-P25, el descenso es más sutil: desde $7.7 \pm 0.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ a $t_p = 10 \text{ s}$ hasta $6.5 \pm 1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ a $t_p = 120 \text{ s}$. El aumento de t_p condujo también a un incremento de la cantidad depositada de fotocatalizador (consultar *gráfico 3.6*). En consecuencia, se infiere que una mayor masa de TiO_2 , al menos en las condiciones de operación adoptadas en esta Tesis, no solo no permite una superior degradación normalizada de este sustrato, sino que parece perjudicarla. Este comportamiento podría atribuirse a un aumento del espesor de la capa depositada, el cual podría dar lugar a una mayor probabilidad de recombinación de los pares e^-/h^+ debido a la mayor longitud de migración que deben recorrer estos portadores de carga, y a una mayor dificultad en el aprovechamiento de la radiación UV-A por parte de las capas más internas de P25, lo que provocaría que solo una fracción del catalizador inmovilizado fuese fotoactiva. Diversos autores [103, 104] reportan una caída en la degradación de sus sustratos a partir de una determinada carga de TiO_2 en sus soportes, tendencia que atribuyen a los fenómenos de aglomeración de las partículas de TiO_2 en la superficie del soporte [103] y dispersión de la radiación [104].

El *gráfico 3.12* recoge los valores de D_f en función de la presión de secado de la técnica V.



Gráf. 3. 12- Degradación de fenol normalizada en función de la presión de secado en la deposición por V para VX-P25 (5 ciclos de deposición, 2 min de inmersión, 4 min de secado y $T_c = 450 \text{ }^\circ\text{C}$).

La presión de secado parece no ejercer influencia en D_f , registrándose un valor ligeramente superior a P_v para VA-P25, y valores idénticos a ambas presiones para VLD-P25. Dada la cercanía de los valores obtenidos para VA-P25, la pequeña diferencia observada podría ser, simplemente, fruto de error experimental.

3.4.2.4 Selección del método de deposición

En los epígrafes previos, se ha analizado, en detalle, la influencia de las técnicas de inmovilización de TiO_2 y sus variantes en la cantidad depositada de fotocatalizador, en el grado de adhesión de la película y en la fotoactividad de los sistemas VX-P25 generados. En esta sección, se pretende poner en común los aspectos más relevantes extraídos en dichos apartados, junto con otros criterios económicos y técnicos de importancia, a fin de determinar cuál de los métodos evaluados resulta más apropiado.

De las magnitudes analizadas en los apartados anteriores, se ha seleccionado como respuesta determinante la degradación de fenol normalizada, puesto que se puede aceptar que, en todos los casos evaluados, el nivel de desprendimiento de TiO_2 es reducido. Dentro de los criterios económicos, se ha tenido en cuenta tanto el derroche de suspensión de catalizador como el coste del equipo o material utilizado para realizar la deposición. En los criterios técnicos, se ha tomado en consideración tanto el grado de automaticidad del proceso como su complejidad de implementación. La *tabla 3.4* incluye la valoración cualitativa de estos criterios para las 3 técnicas de inmovilización.

Puesto que lo deseable es que el método de deposición ofrezca, simultáneamente, una elevada degradación de fenol, un mínimo derroche de suspensión, un reducido coste de equipo o material, un elevado grado de autonomía y una baja complejidad de ejecución, a la vista de la *tabla 3.4*, se determina que el método V presenta el mejor equilibrio entre los

diferentes criterios considerados: degradación de fenol específica elevada (para VA-P25), derroche de suspensión y coste de material bajos, y automaticidad y dificultad medias.

La técnica A, al menos desarrollada a escala laboratorio, presenta la peor valoración en términos económicos y técnicos, con un elevado despilfarro de suspensión y unos niveles de autonomía y complejidad bajo y elevado, respectivamente, por lo que se posiciona como la peor alternativa, a pesar de presentar una degradación de fenol media.

El proceso DC se encuentra en una posición intermedia, siendo sus puntos débiles la menor eficiencia en la degradación de fenol y el elevado coste del equipo, quedando este compensado por el bajo dispendio de suspensión, el elevado grado de automaticidad y el bajo nivel de complejidad.

En base al análisis anterior, se establece que la técnica de deposición con mejor combinación de criterios es V y, más concretamente, cuando la fase de secado se realiza en condiciones atmosféricas, ya que el secado en vacío no proporciona una mejora en la degradación de fenol normalizada (ver *gráfico 3.12*) y supone un mayor consumo energético.

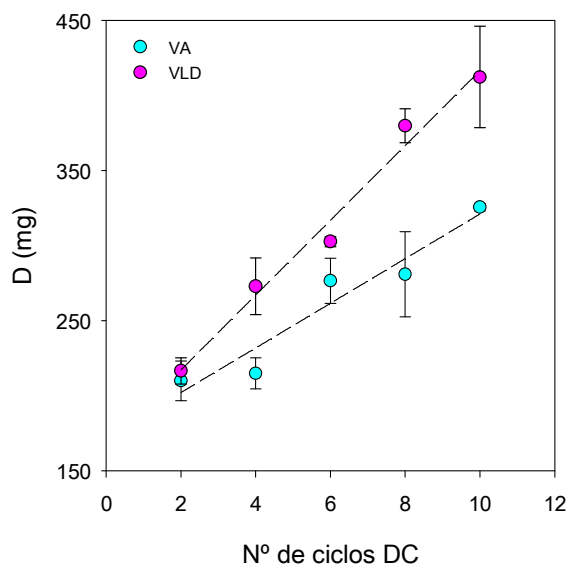
Sin embargo, debido al elevado número de ejemplares de filtros VA, VLD y VZA a recubrir con P25 para abordar los ensayos de eliminación de IMZ a escala laboratorio y semi-piloto, se optó por continuar con el método DC, debido a su gran autonomía y comodidad de operación. Por esta razón, ha sido para esta técnica para la cual se ha analizado el efecto del número de ciclos de deposición, de la temperatura de calcinación y del grosor del filtro en algunas propiedades de los sistemas VX-P25.

Tabla 3. 4- Valoración de diferentes criterios para la determinación del mejor método de deposición.

Criterio		Método de deposición		
		DC	A	V
1. Eficiencia	a. Degradación de fenol	VA-P25: Baja	VA-P25: Media	VA-P25: Elevada
		VLD-P25: Baja	VLD-P25: Baja	VLD-P25: Baja
2. Economía	a. Derroche de suspensión	Bajo	Elevado	Bajo
	b. Coste del equipo/material	Elevado	Bajo	Bajo
3. Técnica	a. Grado de automaticidad	Elevado	Bajo	Medio
	b. Nivel de complejidad	Bajo	Elevado	Medio

3.4.2.5 Efecto del número de ciclos de deposición en propiedades de los sistemas VX-P25

La influencia del número de ciclos de deposición por DC en la masa depositada de P25 queda reflejada en el gráfico 3. 13.

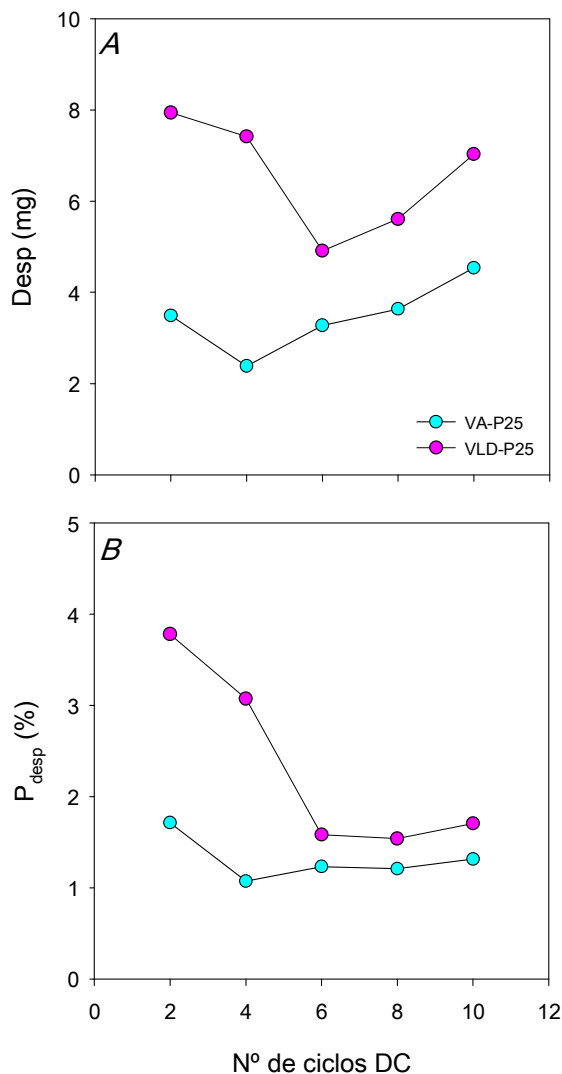


Gráf. 3. 13- Masa inmovilizada de P25 en función del número de ciclos de deposición por DC para VA y VLD (2 min de inmersión y 4 min de secado).

Para todos los números de ciclos evaluados, se depositan mayores cantidades de P25 en VLD respecto a VA, lo que mantiene coherencia con lo observado en la sección *3.4.2.1 Influencia en la masa depositada de fotocatalizador*; no obstante, para 2 ciclos, se registran masas semejantes para ambos filtros. El aumento del número de ciclos de deposición incrementa la cantidad inmovilizada, debido al mayor número de capas de TiO₂ que se establecen sobre la superficie de estos soportes. El mismo comportamiento ha sido visualizado por Espino-Estévez *et al.* [64] en la deposición por DC de un catalizador de síntesis propia sobre tubos de vidrio de borosilicato, en un rango de número de ciclos de 20 a 80. Asimismo, se detecta un carácter lineal en el crecimiento de la masa retenida de fotocatalizador con el aumento del número de ciclos de deposición, si bien es cierto que los valores de R² no son especialmente altos: 0.927 para VA y 0.983 para VLD.

El impacto del número de ciclos de deposición por DC sobre el desprendimiento de P25 queda plasmado en el *gráfico 3.14*. Para todos los números de ciclos de deposición, los valores de Desp y P_{desp} son mayores para VLD-P25, lo que es coherente con lo expuesto en el epígrafe *3.4.2.2 Influencia en el desprendimiento de fotocatalizador*. Las cantidades desprendidas de P25 fluctúan entre 2.38 y 4.54 mg para VA-P25 y entre 4.91 y 7.94 mg para VLD-P25, mientras que los porcentajes de desprendimiento oscilan entre 1.07 y 1.71 % y 1.54 y 3.78 %, respectivamente. La evolución de Desp y P_{desp} con el número de ciclos es similar para ambos filtros. Respecto a P_{desp} presenta un valor relativamente elevado a 2 ciclos, luego desciende hasta 4 – 6 ciclos y, posteriormente, crece tenuemente, manteniéndose en torno a 1.21 ± 0.10 % y 1.61 ± 0.09 % para VA-P25 y VLD-P25, respectivamente. En ambos sistemas, el P_{desp} mínimo se da en torno al valor central del intervalo de estudio, mientras que el máximo tiene lugar a 2 ciclos. Esta tendencia es opuesta a la esperada pues, por lo general, se asume que las primeras capas de TiO₂ que se establecen en el soporte son las más afianzadas, debido a su interacción directa con la

superficie del mismo. Sin embargo, en el intervalo de ciclos de deposición adoptado en esta Tesis, para las condiciones de inmovilización aquí empleadas y para los soportes utilizados, parece necesaria la existencia de un determinado número de capas de P25 que confiera a la película cierta estabilidad y cierto grado de compactación, lo que pone de manifiesto la importancia de las interacciones $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$.

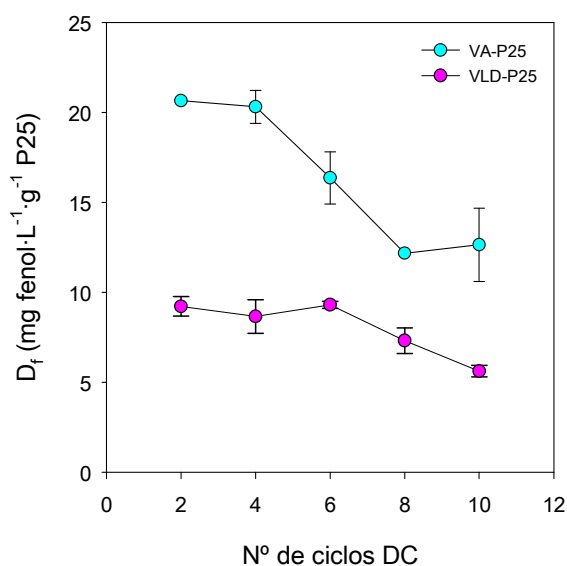


Gráf. 3. 14- A) Masa desprendida y B) porcentaje de desprendimiento de P25 en función del número de ciclos de deposición por DC para VA-P25 y VLD-P25 (2 min de inmersión, 4 min de secado y $T_c = 450\text{ }^\circ\text{C}$).

Asimismo, cuando se aplica un número reducido de ciclos de DC, es posible que el

fotocatalizador se fije, fundamentalmente, en la superficie más externa del soporte y en la interna más accesible, de donde es más fácil que se desprenda, mientras que cuando se opta por un mayor número de ciclos, es probable que se fije también en las regiones más profundas, donde podría estar más protegido, desprendiéndose en menor extensión.

La repercusión del número de ciclos de DC en la fotoactividad se muestra en el *gráfico 3.15*.



Gráf. 3. 15- Degradación de fenol normalizada en función del número de ciclos de deposición por DC para VA-P25 y VLD-P25 (2 min de inmersión, 4 min de secado y $T_c = 450\text{ }^\circ\text{C}$).

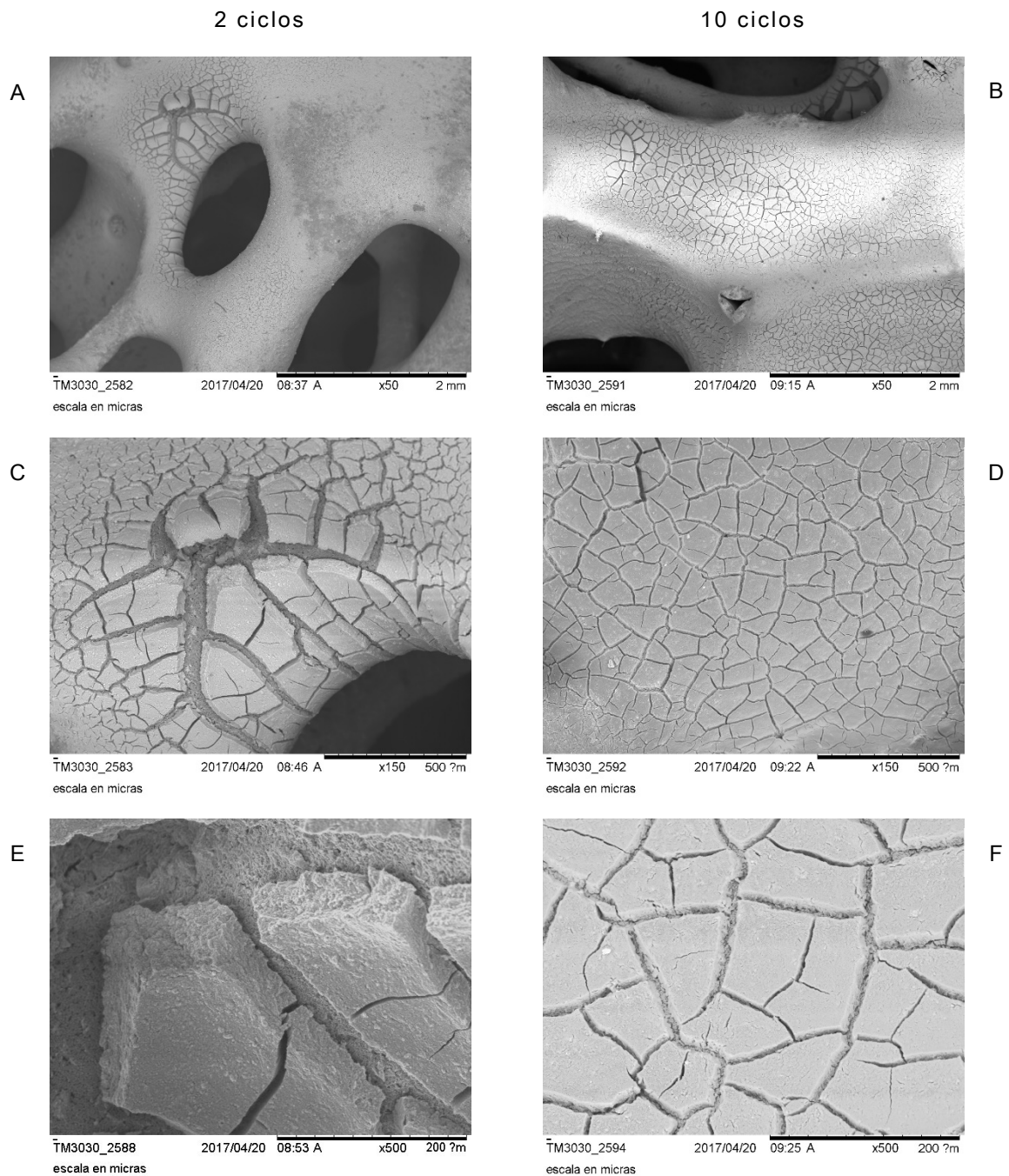
Para los diferentes números de ciclos de deposición, la degradación de fenol específica alcanza mayores valores para VA-P25, lo que concuerda con lo observado en el apartado *3.4.2.3 Influencia en la fotoactividad*. Los mayores valores de degradación normalizada de este sustrato se registran a menores números de ciclos de DC para ambos sistemas, produciéndose un descenso a partir de 4 y 6 ciclos para VA-P25 y VLD-P25, respectivamente. La elevada degradación registrada a 2 ciclos para VA-P25 y a 2 y 4 ciclos para VLD-P25 podría deberse, entre otras causas, al mayor desprendimiento de fotocatalizador (ver *gráfico 3.14B*), ya que el material desprendido podría actuar como TiO_2 en suspensión, proporcionando una mayor área de contacto con las moléculas de fenol,

favoreciendo su eliminación. Para el resto de ciclos, si se consideran simultáneamente los *gráficos 3.13 y 3.15*, se refuerza la idea de que elevadas masas inmovilizadas de P25 parecen perjudicar la fotoactividad de los sistemas depositados, en las condiciones adoptadas en esta Tesis, como ya se indicó y justificó en la sección antes mencionada.

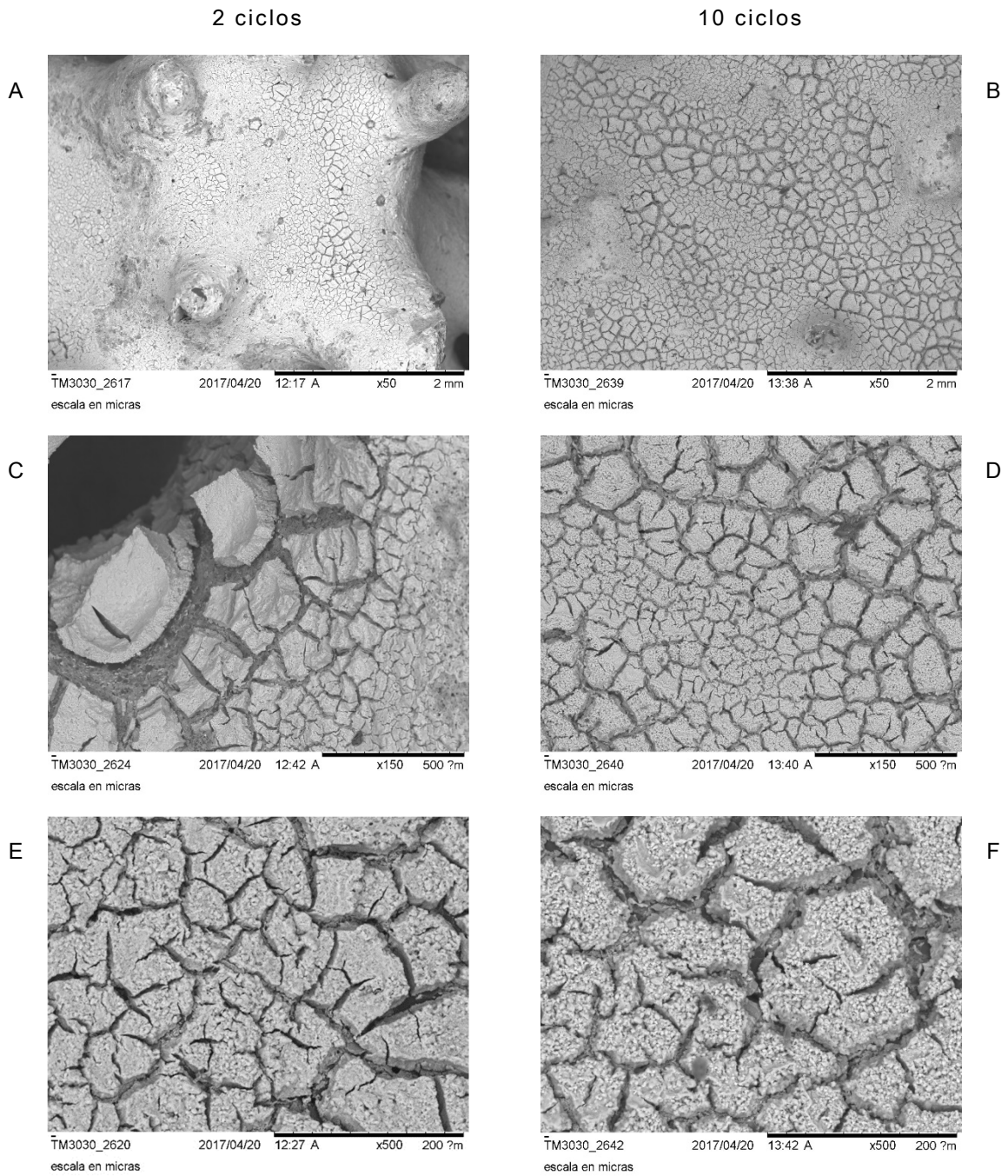
Por otro lado, el conjunto de micrografías que se expone a continuación permite observar el efecto de esta variable en la morfología de los recubrimientos de P25 generados por DC sobre ambos soportes. Se presentan, únicamente, las imágenes correspondientes a los valores extremos del intervalo estudiado, es decir: 2 y 10 ciclos. Para examinar las unidades VX-P25 mediante SEM, fue necesario practicar un corte transversal a las mismas, correspondiendo las siguientes fotografías (a excepción de la *micrografía 3.5*) a las caras externas de estas unidades. No obstante, se debe informar que las caras internas también fueron analizadas, y se pudo comprobar la existencia de fotocatalizador en estas regiones interiores.

Al examinar las *micrografías 3.3A – B y 3.4A – B*, se observa una mayor continuidad en el recubrimiento de P25 cuando se implementan 10 ciclos de deposición.

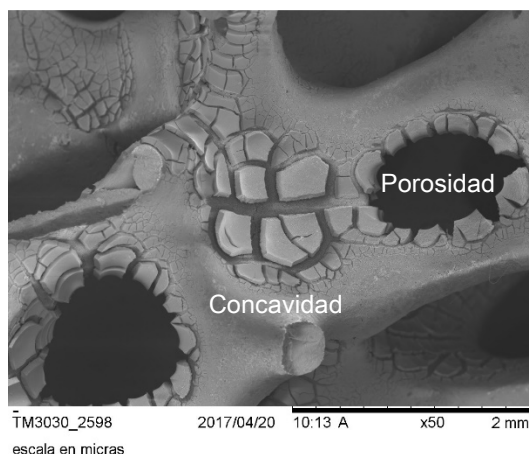
Asimismo, al comparar las *micrografías 3.3C – D y 3.4C – D*, parece que las escamas de fotocatalizador presentan un tamaño más heterogéneo a 2 ciclos respecto a 10. Sin embargo, esta percepción podría deberse a la topografía de las zonas en las cuales se han tomado estas fotografías. En este sentido, independientemente de la cara analizada y del número de ciclos de deposición, las escamas de TiO₂ parecen adoptar dimensiones más dispares y estar más alejadas entre sí en las regiones de las superficies de los filtros que presentan mayor curvatura, es decir, en las concavidades y en las proximidades de las porosidades, como se puede observar en la *micrografía 3.5*, mientras que son más homogéneas y compactas en las zonas más planas de estos soportes.



Mic. 3. 3- Micrografías SEM de la cara externa de unidades VA-P25 generadas por DC mediante 2 (A, C y E) y 10 ciclos (B, D y F).



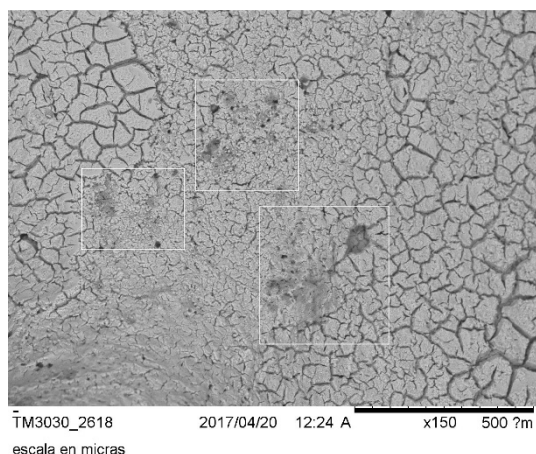
Mic. 3. 4- Micrografías SEM de la cara externa de unidades VLD-P25 generadas por DC mediante 2 (A, C y E) y 10 ciclos (B, D y F).



Mic. 3. 5- Micrografía SEM de la cara interna de una unidad VA-P25 generada por DC mediante 10 ciclos.

Otro aspecto a destacar es la rugosidad de la capa externa de catalizador en los sistemas VLD-P25 (*micrografías 3.4E y F*) frente a una textura más regular en los ejemplares VA-P25 (*micrografías 3.3E y F*), tanto a 2 como a 10 ciclos. La rugosidad superficial observada para VLD-P25 podría estar relacionada con la liberación de los componentes volátiles del grafito, el cual forma parte de los filtros VLD, durante el proceso de calcinación realizado (consultar sección *3.4.1.3 Estabilidad térmica*). La salida de estas sustancias durante el procesamiento térmico de estos sistemas podría alterar la continuidad del recubrimiento de TiO_2 , generando esta textura rugosa.

También se ha detectado la presencia de manchas oscuras en la superficie de los sistemas VLD-P25, señaladas en la *micrografía 3.6*, las cuales pueden constituir posibles impurezas derivadas del proceso de volatilización mencionado. La existencia de estas sustancias en la película de TiO_2 podría afectar negativamente a su fotoactividad. A tal respecto, Chen y Dionysiou [78] reportan un descenso de la actividad fotocatalítica de sus sistemas depositados debido, entre otros motivos, a la presencia de Cr^{3+} , procedente del soporte, en el recubrimiento de catalizador.



Mic. 3. 6- Micrografía SEM de la cara externa de una unidad VLD-P25 generada por DC mediante 2 ciclos: señalización de manchas oscuras.

En lo referente al grosor de la película de P25, para los 4 casos analizados, se ha observado un espesor variable en función de la zona de medida, razón por la cual resulta complicado proporcionar valores representativos de la totalidad del recubrimiento. Esta misma circunstancia ha sido reportada por Santiago *et al.* [44] para depósitos de P25 generados por DC sobre espumas de alúmina con porosidad de 50 ppi. A título orientativo, en las regiones más planas de los filtros, donde la película de TiO_2 es más uniforme, se han medido grosores en torno a $9.65 \pm 0.84 \mu\text{m}$ y $12.27 \pm 1.82 \mu\text{m}$ para unidades VA-P25 y VLD-P25, respectivamente, obtenidas mediante 10 ciclos de deposición. Estos espesores son de similar orden de magnitud al informado por Santiago *et al.* [44] ($5 \mu\text{m}$).

En base al análisis anterior, se deduce que:

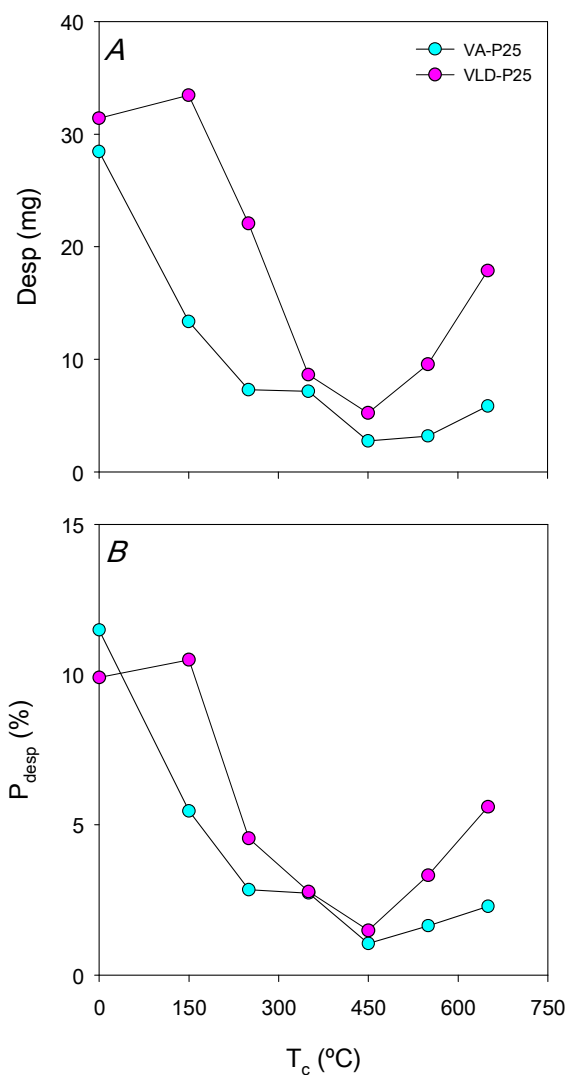
- 1) Se consigue una mejor cobertura de TiO_2 en las superficies de los filtros VA y VLD cuando se aplica un mayor número de ciclos de deposición.
- 2) La rugosidad superficial del recubrimiento de P25 en los sistemas VLD-P25 podría favorecer la adsorción de las moléculas de sustrato, previa a su degradación fotocatalítica.

- 3) Y es complicado generar un depósito de fotocatalizador uniforme sobre superficies altamente irregulares, como las de estos soportes.

A la vista de los resultados presentados y discutidos en esta sección, puesto que el desprendimiento de TiO_2 se minimiza en la zona media del rango de número de ciclos de deposición estudiado, y que la degradación de fenol normalizada adopta valores elevados en dicha región, se optó por continuar trabajando con 5 ciclos de DC.

3.4.2.6 Efecto de la temperatura de calcinación en propiedades de los sistemas VX-P25

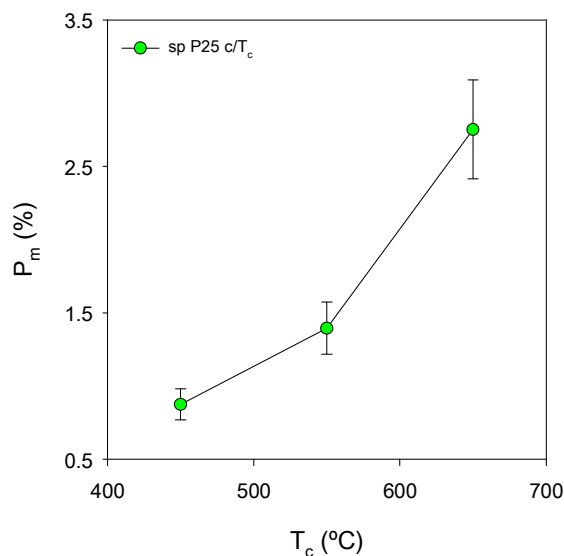
El *gráfico 3.16* muestra el desprendimiento de P25 en función de la temperatura de calcinación. Para las diferentes temperaturas, se produce un desprendimiento de catalizador mayor en los sistemas VLD-P25, como también se ha observado en secciones previas para otras condiciones de operación (distintas técnicas de inmovilización y diferentes números de ciclos de deposición). La calcinación mejora la adhesión del catalizador a los filtros, registrándose para todas las temperaturas (salvo alguna excepción), valores de Desp y P_{desp} inferiores a los correspondientes a las unidades sin calcinar. El beneficio de la calcinación en la adherencia del catalizador sobre soportes de naturaleza variada ha sido previamente informado por otros autores [44, 78, 105]. El aumento de la densidad de la película de TiO_2 [105] y el establecimiento de enlaces de oxígeno entre el catalizador y el soporte mediante la reacción de grupos hidroxilo de ambas entidades, con la pérdida de 1 molécula de agua [106], durante el procesamiento térmico podrían ser algunas de las causas de esta mejora. La evolución de Desp y P_{desp} con T_c es similar para ambos sistemas, produciéndose una disminución de ambas magnitudes desde 150 hasta 450 °C, temperatura a la cual se minimizan, seguida de un ascenso desde 450 hasta 650 °C.



Gráf. 3. 16- A) Masa desprendida y B) porcentaje de desprendimiento de P25 en función de la temperatura de calcinación para VA-P25 y VLD-P25 (5 ciclos de deposición, 2 min de inmersión y 4 min de secado).

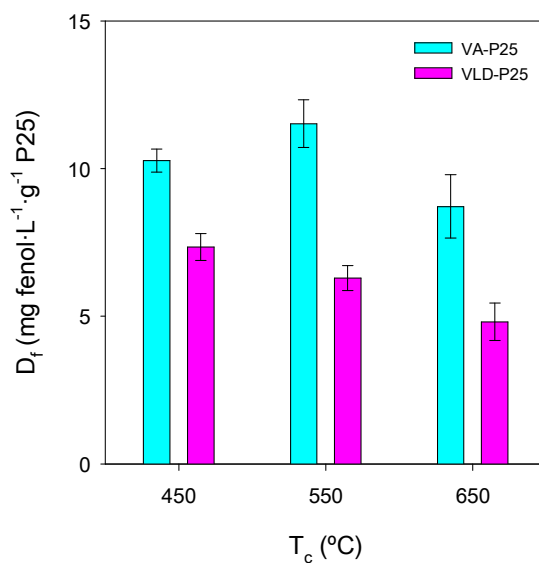
El aumento de Desp y P_{desp} a partir de 450 °C se produce para VA-P25 y VLD-P25, siendo más pronunciado en este último caso. Esta tendencia podría atribuirse a la volatilización de componentes de la suspensión depositada de fotocatalizador, a la cual se sumaría la liberación de volátiles del grafito en las unidades VLD-P25. La salida de estas especies puede debilitar la película de catalizador al liberarse desde la misma y/o al atravesarla, lo que puede provocar un mayor desprendimiento. La volatilización de sustancias de la suspensión de TiO_2 queda corroborada por el gráfico 3.17, el cual recoge las pérdidas de

masa, a estas 3 temperaturas, para la serie sp P25 c/T_c. Asimismo, los fenómenos de sinterización y recristalización del TiO₂ podrían dar lugar a una menor consistencia de las escamas de catalizador, lo que podría contribuir a su desprendimiento.



Gráf. 3. 17- Pérdida de masa de la serie sp P25 c/T_c por calcinación bajo atmósfera autogenerada.

Los valores de degradación de fenol normalizada para los sistemas VX-P25 calcinados a 450, 550 y 650 °C se presentan en el gráfico 3.18.



Gráf. 3. 18- Degradación de fenol normalizada en función de la temperatura de calcinación para VA-P25 y VLD-P25 (5 ciclos de deposición, 2 min de inmersión y 4 min de secado).

Para estas 3 temperaturas de calcinación, la degradación de fenol específica es mayor para los sistemas VA-P25, lo que concuerda con lo observado en apartados previos. Para estos ejemplares, se observa el siguiente patrón para D_f en función de T_c : $650\text{ °C} < 450\text{ °C} < 550\text{ °C}$, mientras que para las unidades VLD-P25, la tendencia es la siguiente: $650\text{ °C} < 550\text{ °C} < 450\text{ °C}$. En cualquier caso, para ambos sistemas, la menor degradación normalizada de este sustrato se obtiene a 650 °C .

Puesto que la temperatura de calcinación modifica la cristalinidad del catalizador (incluso cuando se parte de TiO_2 comercial), la *tabla 3.5* recoge los porcentajes máxicos de las fases anatasa y rutilo, así como los correspondientes tamaños de dominio cristalino, para P25 s/c y las series P25 c/ T_c , sp P25 c/ T_c y pl VX-P25 c/ T_c , a fin de averiguar si estas características pueden estar relacionadas con los comportamientos registrados para D_f y responder a las 2 cuestiones planteadas en el epígrafe *3.3.5.6.2 Efecto de la temperatura de calcinación*. El análisis de dicha tabla permite extraer las observaciones que se enumeran a continuación:

- 1) La calcinación a 450 °C del P25 en polvo no modifica los contenidos de ambas fases cristalinas y el tamaño de dominio cristalino de la anatasa, mientras que el tamaño de rutilo aumenta levemente. Sin embargo, la calcinación a mayores temperaturas, en especial a 650 °C , produce una *rutilización* importante, acompañada de un incremento de los tamaños de dominio cristalino de ambas fases. Un comportamiento análogo, para temperaturas de calcinación entre 400 y 700 °C , ha sido informado por Wang *et al.* [79] en la calcinación de este catalizador comercial.
- 2) No se observan diferencias significativas entre las muestras P25 c/450 y sp P25 c/450, y P25 c/550 y sp P25 c/550. Sin embargo, a 650 °C , la suspensión calcinada presenta un mayor grado de *rutilización* y unos tamaños de dominio cristalino mayores para ambas fases en comparación con el catalizador en polvo

tratado a la misma temperatura.

- 3) Al comparar las series sp P25 c/T_c y pl VA-P25 c/T_c, cabe destacar el comportamiento observado a 650 °C. Para esta temperatura, la película recuperada del sistema VA-P25 calcinado presenta un contenido mayor de anatasa que la suspensión calcinada, exhibiendo ambas muestras tamaños de dominio cristalino similares. Al realizar esta misma comparación con la serie pl VLD-P25 c/T_c, se detecta un fenómeno similar a 650 °C, siendo, en este caso, el contenido de anatasa incluso superior al correspondiente al catalizador en polvo calcinado a esta misma temperatura, el tamaño de anatasa idéntico y el tamaño de rutilo inferior al mostrado por P25 c/650.

Por tanto, en base a las observaciones anteriores, se extrae que:

- 1) A temperaturas superiores a 450 °C, la calcinación del P25 en polvo afecta a sus propiedades cristalinas.
- 2) La dispersión en etanol y su posterior calcinación a 450 y 550 °C no modifica las propiedades cristalinas respecto al P25 en polvo calcinado a estas mismas temperaturas; sin embargo, la dispersión en etanol y posterior calcinación a 650 °C parece activar el proceso de *rutilización* de este catalizador.
- 3) Y la deposición de la suspensión etanólica de P25 sobre los filtros VA y VLD y la calcinación de estos sistemas a 450 y 550 °C parece no modificar las propiedades cristalinas de la suspensión. Sin embargo, a 650 °C, la inmovilización sobre ambos soportes parece frenar la *rutilización* observada para la suspensión sin depositar, especialmente, en el caso de VLD.

Por consiguiente, las cuestiones planteadas en la sección 3.3.5.6.2 *Efecto de la temperatura de calcinación* quedan resueltas.

Tabla 3. 5- Porcentajes máxicos y tamaños de dominio cristalino de las fases anatasa y rutilo para P25 s/c y las series P25 c/T_c, sp P25 c/T_c y pl VX-P25 c/T_c.

Muestra	Porcentajes máxicos (%)		Tamaños de dominio cristalino (nm)	
	Anatasa	Rutilo	Anatasa	Rutilo
P25 s/c	81.65	18.35	19.84	29.78
P25 c/T _c				
450 °C	81.43	18.57	20.44	32.79
550 °C	73.87	26.13	21.62	35.62
650 °C	28.24	71.76	26.58	45.54
sp P25 c/T _c				
450 °C	81.88	18.12	20.39	30.71
550 °C	70.13	29.87	21.31	34.17
650 °C	8.95	91.05	33.30	48.38
pl VA-P25 c/T _c				
450 °C	83.33	16.67	22.09	29.86
550 °C	77.50	22.50	22.53	34.66
650 °C	30.36	69.64	30.15	49.17
pl VLD-P25 c/T _c				
450 °C	82.53	17.47	22.53	37.04
550 °C	77.20	22.80	21.83	33.78
650 °C	55.20	44.80	26.91	39.07

Por otro lado, a la vista de estos resultados, la menor degradación de fenol normalizada registrada a 650 °C para los sistemas VX-P25 se puede atribuir al menor contenido de anatasa y a los mayores tamaños de dominio cristalino en comparación con las otras 2 temperaturas de calcinación. Por lo general, la fase anatasa es más fotoactiva que la fase rutilo [107]. Asimismo, tamaños elevados de dominio cristalino pueden favorecer la

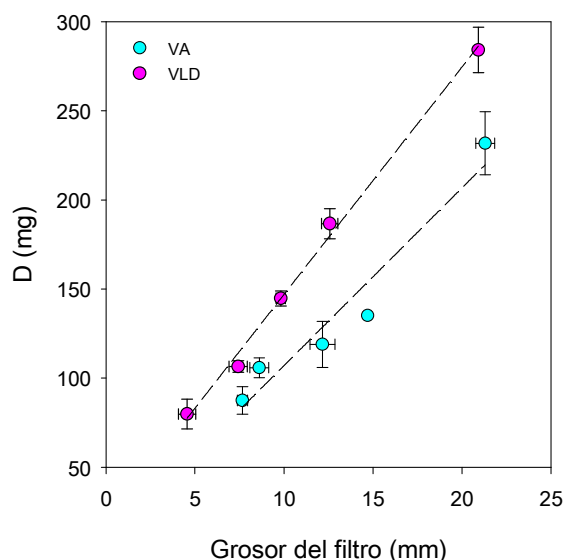
recombinación en volumen de los pares e^-/h^+ fotogenerados, si bien es cierto que tamaños muy pequeños podrían propiciar su recombinación superficial [108].

Puesto que el contenido en anatasa es mayor y los tamaños de dominio cristalino son inferiores a 650 °C en el caso de la película recuperada de VLD-P25, desde el punto de vista de las propiedades cristalinas, cabría esperar un mayor valor de D_f para este sistema respecto al VA-P25; sin embargo, el resultado es justamente el opuesto (ver *gráfico 3.18*). Esto se debe, probablemente, al peor rendimiento cuántico del sistema VLD-P25, al absorber el filtro VLD parte de la radiación UV-A suministrada, como ya se explicó en el apartado *3.4.2.3 Influencia en la fotoactividad*. Para el sistema VLD-P25, sí se observa un aumento de la degradación de fenol normalizada con el incremento del contenido en anatasa; mientras que para VA-P25, la mayor degradación se produce para el sistema calcinado a 550 °C, que presenta un contenido en esta fase cristalina ligeramente inferior al registrado a 450 °C.

En base a los resultados de esta sección, se seleccionó 550 °C como temperatura óptima de calcinación, por proporcionar la mayor degradación de fenol específica y un desprendimiento de catalizador cercano al registrado a 450 °C en el caso de VA-P25. Una temperatura de calcinación próxima, 500 °C, también ha sido declarada como óptima por Chen y Dionysiou [78] en la eliminación fotocatalítica de ácido 4-clorobenzoico con TiO_2 depositado sobre acero inoxidable mediante el método *sol-gel* modificado combinado con *dip-coating*, y por Wang *et al.* [79] en la destrucción fotocatalítica de Naranja de Metilo mediante P25 calcinado en *slurry*.

3.4.2.7 Efecto del grosor del filtro en propiedades de los sistemas VX-P25

El efecto del grosor del filtro en la masa depositada de P25 se muestra en el *gráfico 3.19*.

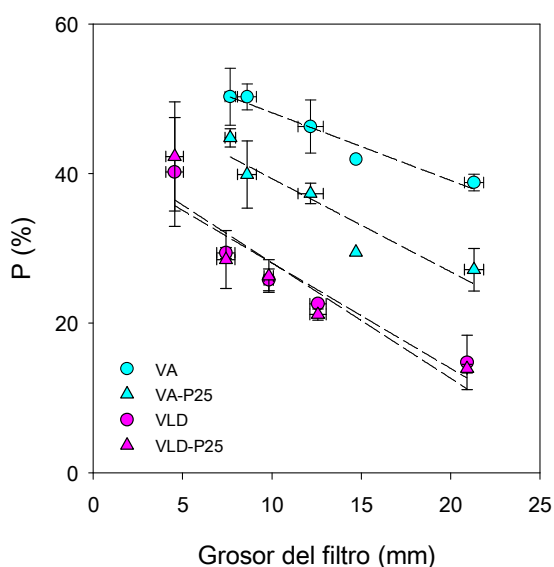


Gráf. 3. 19- Masa inmovilizada de P25 en función del grosor del filtro para VA y VLD (5 ciclos de deposición, 2 min de inmersión y 4 min de secado).

Para todos los grosores evaluados, la masa inmovilizada de catalizador es mayor en VLD, aspecto coherente con lo informado en apartados previos. Para ambos soportes, se observa un incremento de la cantidad depositada de P25 con el aumento del grosor de los mismos; esta tendencia es lógica pues, a mayor espesor, mayor superficie de soporte disponible para la retención de catalizador. En ambos casos, el crecimiento de la masa depositada con el grosor del filtro exhibe un carácter lineal, con valores de R^2 de 0.940 y 0.996 para VA y VLD, respectivamente.

El gráfico 3.20 permite observar cómo afecta esta variable a la penetrabilidad de la radiación UV-A, tanto para unidades VA y VLD limpias como para ejemplares depositados con P25 y calcinados a 550 °C. La penetrabilidad de la radiación es menor en las unidades VLD, lo que puede atribuirse al fenómeno de absorción de radiación detectado para estos filtros de color oscuro (consultar sección 3.4.2.3 *Influencia en la fotoactividad*). En el caso de VA, la penetrabilidad es inferior en las muestras depositadas con P25 y calcinadas respecto a los ejemplares exentos de TiO_2 , ya que la película de fotocatalizador aprovecha parte de esta

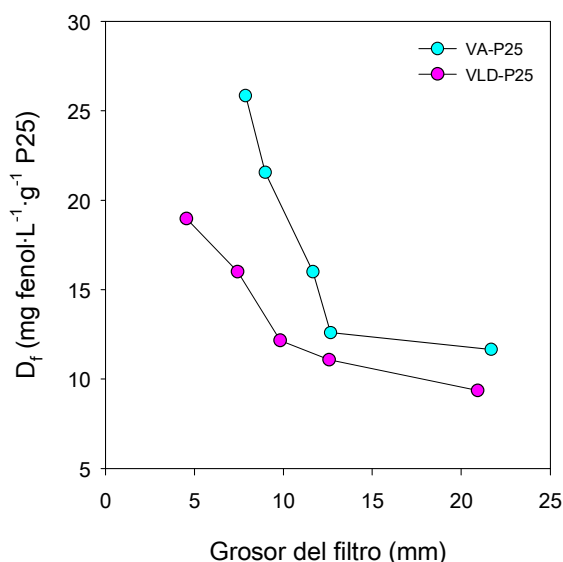
radiación y puede inducir también su dispersión, reduciendo la cantidad de luz capaz de atravesar el filtro. Sin embargo, para VLD y VLD-P25, los valores de P son prácticamente coincidentes por lo que, en este caso, el efecto de la película de TiO₂ queda anulado por el fenómeno de absorción de radiación propio de este soporte. Si bien es cierto que los valores de R² resultantes son reducidos (VA: 0.947, VLD: 0.887, VA-P25: 0.870 y VLD-P25: 0.849), se percibe cierta linealidad en el descenso de la penetrabilidad de la luz con el aumento del grosor del filtro.



Gráf. 3. 20- Penetrabilidad de la radiación UV-A en función del grosor del filtro para unidades VA, VLD, VA-P25 y VLD-P25 (para VX-P25: 5 ciclos de deposición, 2 min de inmersión, 4 min de secado y T_c = 550 °C).

La influencia del grosor del filtro en la degradación de fenol normalizada se presenta en el gráfico 3.21. Manteniendo coherencia con lo observado anteriormente, para todos los espesores evaluados, la degradación de fenol es mayor para VA-P25. Para ambos sistemas, se registra un descenso de la degradación específica de este sustrato con el aumento del grosor del filtro. Este comportamiento puede atribuirse, por un lado, al descenso de la penetrabilidad de la radiación (ver gráfico 3.20) que puede impedir el adecuado

aprovechamiento de los fotones por parte de la totalidad de la masa de catalizador existente en los sistemas depositados, y, por otro, a las mayores masas depositadas de P25 a mayores espesores de soporte (consultar *gráfico 3.19*) que también puede repercutir en el aprovechamiento de la radiación.



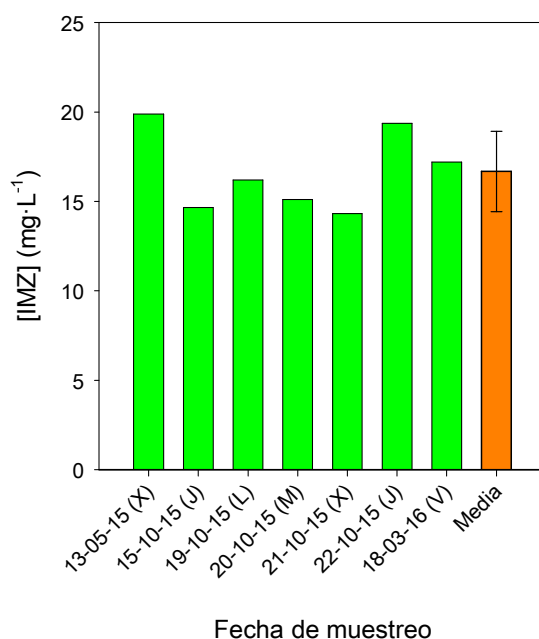
Gráf. 3. 21- Degradación de fenol normalizada en función del grosor del filtro para VA-P25 y VLD-P25 (5 ciclos de deposición, 2 min de inmersión, 4 min de secado y $T_c = 550\text{ }^\circ\text{C}$).

A colación del análisis expuesto, resulta evidente que la mejor opción es optar por un grosor de soporte pequeño, pues permite un mejor acceso de la radiación a lo largo del sistema depositado, posibilitando su mejor aprovechamiento, lo que se traduce en una superior fotoactividad. Sin embargo, en esta Tesis, se decidió continuar el trabajo experimental con el espesor original (25 mm) de los filtros VA y VLD, a fin de evitar la etapa de corte por chorro de agua a presión, el cual, dada la naturaleza de estos filtros, da lugar a piezas con cierta variabilidad en términos de grosor y con modificaciones puntuales en su geometría.

3.4.3 Eliminación de IMZ a escala laboratorio

3.4.3.1 Muestreo y caracterización del efluente real

Los valores de concentración de IMZ de las muestras de efluente real recolectadas en diferentes fechas se presentan en el *gráfico 3.22*.



Gráf. 3. 22- Concentración de IMZ en función de la fecha de muestreo para las muestras de efluente real recogidas en la compañía hortofrutícola local (punto de muestreo: depósito de recogida del caldo sobrante de la línea *drencher*).

A pesar de la reutilización del caldo de fungicida, de las renovaciones semanales y de la dosificación manual del producto, la concentración de IMZ puede considerarse relativamente estable, con un rango de variación de 14 a 20 mg·L⁻¹, siendo el valor promedio 16.67 ± 2.24 mg·L⁻¹. En base a esta información, para los ensayos a escala laboratorio realizados en matriz pura (agua calidad Milli-Q®), se optó por establecer la concentración inicial de pesticida en 15 mg·L⁻¹.

La caracterización de este efluente se presenta en la *tabla 3.6*, la cual reproduce el informe

emitido por el grupo CAFMA y recoge los valores de concentración de IMZ y TOC, toxicidad y turbidez cuantificados en nuestras instalaciones.

Tabla 3. 6- Características de una de las muestras de efluente real tomadas en la compañía hortofrutícola local (punto de muestreo: depósito de recogida del caldo sobrante de la línea *drencher*).

Parámetro	Valor
Amonio (mg NH ₄ ⁺ ·L ⁻¹)	2.9
Bicarbonatos (mg HCO ₃ ⁻ ·L ⁻¹)	59.8
Calcio (mg Ca ²⁺ ·L ⁻¹)	17.3
Carbonatos (mg CO ₃ ²⁻ ·L ⁻¹)	< 10
Cloruros (mg Cl ⁻ ·L ⁻¹)	81.5
Conductividad a 20 °C (μS·cm ⁻¹)	703
DBO ₅ (mg O ₂ ·L ⁻¹)	< 25
DQO (mg O ₂ ·L ⁻¹)	< 100
Magnesio (mg Mg ²⁺ ·L ⁻¹)	< 5
Nitratos (mg NO ₃ ⁻ ·L ⁻¹)	4.6
Nitritos (mg NO ₂ ⁻ ·L ⁻¹)	< 0.06
pH	7.58
Sólidos disueltos (mg·L ⁻¹)	284
Sólidos en suspensión (mg·L ⁻¹)	6.0
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹)	14
Imazalil (mg IMZ·L ⁻¹)	13.93
TOC (mg TOC·L ⁻¹)	11.01
Toxicidad (% INH <i>Vibrio fischeri</i>)	90.72 ± 1.40
Tu (NTU)	10.80

De acuerdo con los parámetros anteriores, este efluente puede describirse como:

- 7) De alcalinidad media (alcalinidad: 65.70 mg CaCO₃·L⁻¹, 41 – 98.4 mg CaCO₃·L⁻¹ [109]).
- 8) De dureza moderada (dureza: 63.79 mg CaCO₃·L⁻¹, 50 – 150 mg CaCO₃·L⁻¹ [110]).

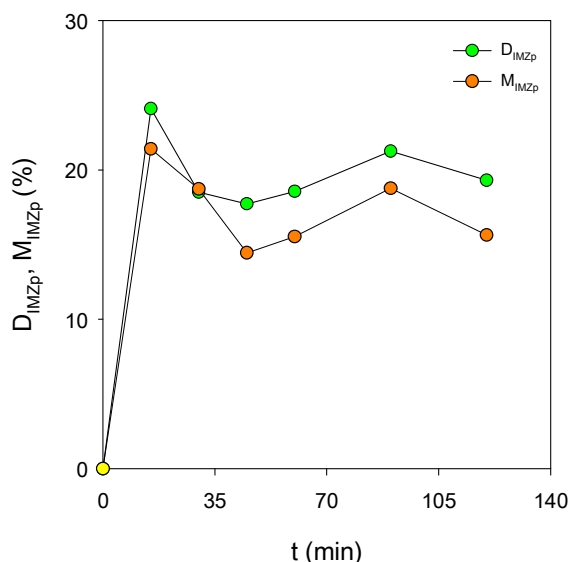
- 9) De mineralización media (conductividad: 333 – 833 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [111]).
- 10) Aparentemente, de naturaleza no biodegradable (DBO/DQO: 0.25, < 0.2 no biodegradable y > 0.6 biodegradable [111]).
- 11) Débilmente básico (pH: 7.2 – 8.5 [112]).
- 12) Y tóxico (% INH de *Vibrio fischeri* > 10 % [86]).

Es preciso aclarar, que el contenido de fungicida supone, aproximadamente, el 72 % del valor del TOC, por lo que el 28 % restante es atribuible a carga orgánica de otra índole. En relación al contenido en especies iónicas nitrogenadas cabe mencionar, que el valor de la concentración de amonio es coherente con el valor de pH del efluente, y que los contenidos de nitratos y nitritos son reducidos, siendo el primero mayor, lo cual indica que en el punto de muestreo el efluente se encuentra en condiciones oxigenadas.

A raíz de los parámetros anteriores, se extrae que es necesario tratar, adecuadamente, este efluente previa descarga a la red, con el principal objetivo de reducir su elevada toxicidad. La moderada concentración de fungicida y la naturaleza aparentemente no biodegradable de este efluente sitúan a la fotocatalisis heterogénea como una técnica factible para su tratamiento. Como pretratamiento de este efluente, se ha instaurado una filtración doble, con filtros con tamaño de poro de 1.2 y 0.45 μm , a fin de eliminar partículas y microorganismos que pudieran interferir en el proceso fotocatalítico.

3.4.3.2 Fotólisis y adsorción de IMZ, y lixiviación de carbono

Esta sección recoge y analiza los resultados de los denominados “ensayos preliminares”. El *gráfico 3.23* presenta los porcentajes de degradación y mineralización de IMZ instantáneos en función del tiempo para el ensayo de fotólisis.



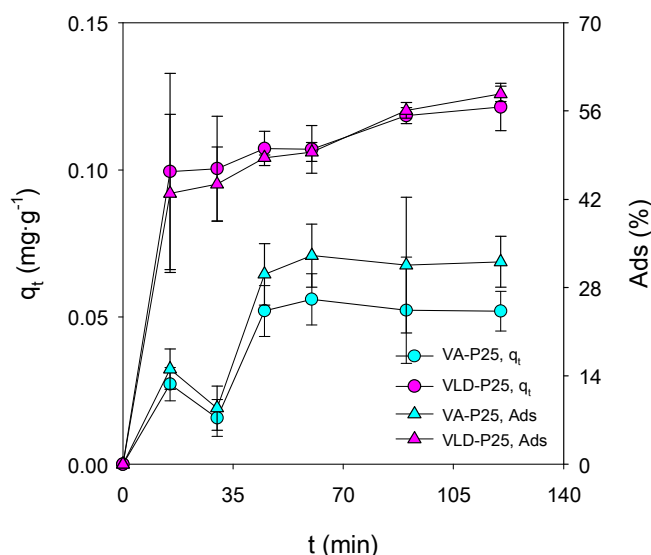
Gráf. 3. 23- Porcentajes de degradación y mineralización de IMZ instantáneos en función del tiempo para el ensayo de fotólisis (matriz real y fuente de radiación UV-A artificial).¹⁰⁵

En las condiciones naturales de concentración de IMZ y pH del efluente real, bajo acción de radiación UV-A artificial, este fungicida experimenta fotólisis, degradándose un 24.1 % tras 15 min de iluminación, porcentaje que se mantiene prácticamente estable, en torno a 19.9 ± 2.4 %, hasta completar los 120 min de la prueba. El perfil de mineralización es similar al de degradación, con una mineralización promedio de 17.4 ± 2.6 % para el intervalo de irradiación de 15 a 120 min. En consecuencia, dada la proximidad de ambos porcentajes, se puede asumir que la mayor parte de la cantidad de fungicida degradada por fotólisis es mineralizada. El resultado de degradación es congruente con el informado por Santiago-García [86] para una disolución acuosa de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de este fungicida a valor de pH 7.

La evolución de la capacidad de adsorción de IMZ instantánea con el tiempo para unidades VX-P25 se recoge en el gráfico 3.24. Se ha considerado conveniente incluir, también, la evolución del porcentaje de adsorción instantáneo, Ads (%), que ha sido calculado de forma

¹⁰⁵ En las representaciones gráficas, los puntos en amarillo marcan el inicio de la irradiación.

análoga al porcentaje de degradación de IMZ instantáneo por fotólisis (consultar ecuación 3.9)¹⁰⁶.



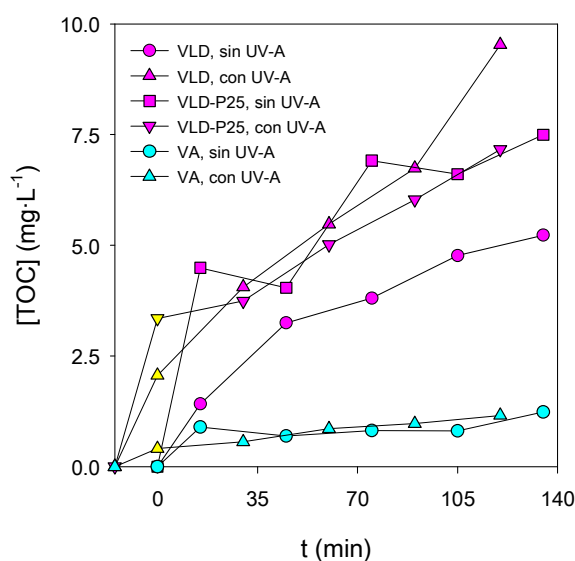
Gráf. 3. 24- Capacidad de adsorción instantánea y porcentaje de adsorción de IMZ instantáneo en función del tiempo para unidades VX-P25 (matriz real y sin aporte externo de radiación UV-A).

Si bien es cierto que las cantidades adsorbidas de pesticida por unidad de masa de los sistemas VX-P25 son reducidas (0.02 – 0.12 mg·g⁻¹), los porcentajes de adsorción parecen considerables (8.9 – 58.7 %). La capacidad de adsorción específica es baja puesto que, en una masa relativamente grande de material adsorbente, se retiene una masa muy pequeña de fungicida. El porcentaje de adsorción, que no computa la masa de VX-P25, es relativamente elevado ya que se trabaja con una concentración inicial de IMZ moderadamente baja y, a poco que se adsorba, supone una contribución importante a dicho porcentaje. La adsorción de IMZ es superior en las unidades VLD-P25 respecto a las VA-P25, registrándose a t = 120 min, valores de q_t y Ads de 0.121 ± 0.008 mg·g⁻¹ y

¹⁰⁶ Para calcular el porcentaje de adsorción instantáneo, puede aplicarse la misma ecuación que para el cálculo del porcentaje de degradación instantáneo por fotólisis, solamente hay que tener en cuenta que en el ensayo de fotólisis sí se aplica radiación UV-A y no hay sistema VX-P25, mientras que en el ensayo de adsorción sucede lo contrario.

58.7 ± 1.2 % y 0.052 ± 0.007 mg·g⁻¹ y 32.1 ± 4.1 %, respectivamente. Este comportamiento se puede atribuir a la mayor rugosidad superficial del recubrimiento fotocatalítico en los ejemplares VLD-P25 (consultar sección 3.4.2.5 Efecto del número de ciclos de deposición en propiedades de los sistemas VX-P25). Los elevados valores de desviación estándar obtenidos para datos puntuales (t = 90 min para VA-P25, y t = 15 y 30 min para VLD-P25) podrían ser consecuencia de la limitada capacidad de adsorción de estos sistemas, la cual podría magnificar el error experimental.

La lixiviación de carbono, expresado este como TOC, desde unidades VLD y VLD-P25, sin y con aporte externo de radiación UV-A, se muestra en el gráfico 3.25. Se ha considerado apropiado incluir, a modo de referencia, los resultados obtenidos para unidades VA.



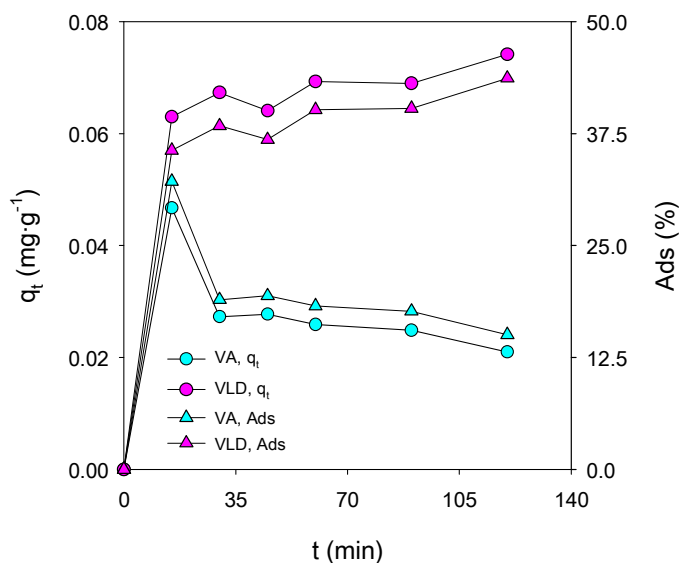
Gráf. 3. 25- Lixiviación de carbono en función del tiempo desde unidades VLD, VLD-P25 y VA, sin y con aporte externo de radiación UV-A (agua calidad Milli-Q®, sin fungicida).

Con este gráfico, se confirma la lixiviación de carbono desde el filtro VLD, en condiciones de no irradiación, registrándose a t = 135 min un valor de TOC de 5.23 mg·L⁻¹. Al suministrar radiación UV-A a este soporte, aumenta la liberación al medio de este elemento, obteniéndose a t = 120 min un valor de TOC de 9.53 mg·L⁻¹. Por tanto, para este filtro exento

de catalizador, la radiación parece intensificar la lixiviación. Al comparar las curvas correspondientes a VLD y VLD-P25 en ausencia de radiación artificial, se observa que la película de TiO_2 parece no actuar como barrera, pues no impide la difusión de carbono desde el sistema depositado hacia la fase fluida. Sin embargo, el recubrimiento de P25 sí parece ejercer un papel bajo condiciones de iluminación pues, para VLD-P25, no se produce el aumento de TOC observado para el filtro VLD, exento de P25, al ser irradiado con UV-A. Esto podría deberse a la eliminación fotocatalítica por parte de la película de TiO_2 de una fracción del carbono lixiviado. En este sentido, se registran valores de TOC de $7.49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $t = 135 \text{ min}$ para VLD-P25 sin UV-A y $7.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $t = 120 \text{ min}$ para VLD-P25 con UV-A, muy similares. Por su parte, la liberación de carbono desde VA es reducida, con valores de TOC de $1.23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $t = 135 \text{ min}$ en ausencia de radiación y $1.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $t = 120 \text{ min}$ en presencia de esta. Si bien es cierto que la lixiviación de carbono puede no parecer desmesurada, conviene señalar que, para el sistema VLD-P25 bajo irradiación, el cual se empleará también en los ensayos de eliminación de IMZ a escala laboratorio, el valor de TOC tras 120 min de iluminación llega a $7.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en agua calidad Milli-Q®, sin fungicida, concentración que supone el 84 % del valor de TOC teórico correspondiente a una disolución acuosa de IMZ a una concentración de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

La evolución de la capacidad de adsorción instantánea y del porcentaje de adsorción de IMZ instantáneo con el tiempo para los filtros VA y VLD, sin catalizador, se incluye en el *gráfico 3.26*. La adsorción de fungicida en estos materiales es de similar orden de magnitud a la observada para las unidades VX-P25 (ver *gráfico 3.24*), pero ligeramente inferiores, con valores de q_t y Ads a $t = 120 \text{ min}$ para VA y VLD de $0.021 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y 15.0 % y $0.074 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y 43.7 %, respectivamente. La adsorción es superior en VLD en comparación con VA, tendencia que podría estar relacionada con la porosidad interna ligeramente más desarrollada en el filtro VLD (consultar apartado *3.4.1.1 Parámetros texturales*). Si bien es

cierto que, para determinar con rigor la capacidad de adsorción de un material adsorbente para un adsorbato específico se requiere de un estudio más exhaustivo y completo, estos resultados iniciales parecen indicar que los filtros VA y VLD no constituyen adsorbentes potenciales para la eliminación de IMZ, al menos bajo las condiciones aquí adoptadas, lo cual es compatible con su porosidad interna escasamente desarrollada.

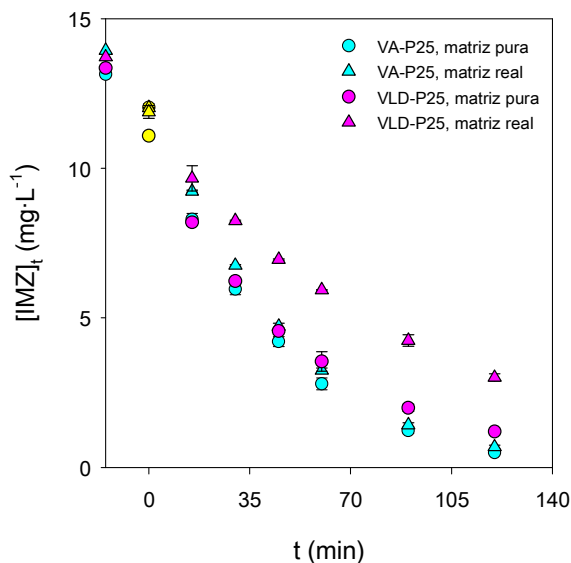


Gráf. 3. 26- Capacidad de adsorción instantánea y porcentaje de adsorción de IMZ instantáneo en función del tiempo para VA y VLD (matriz real y sin aporte externo de radiación UV-A).

3.4.3.3 Cinéticas de eliminación fotocatalítica de IMZ

A fin de tener una idea inicial de los posibles órdenes de reacción para los procesos de degradación y mineralización de IMZ, por parte de los sistemas VX-P25, en ambas matrices de agua, los *gráficos 3.27* y *3.28* muestran las representaciones $[\text{IMZ}]_t$ frente a t y $[\text{TOC}]_t$ frente a t , respectivamente. Como se observa en el *gráfico 3.27*, las 4 representaciones no son lineales, constituyen curvas descendentes, por lo que la degradación de este fungicida, mediante estos sistemas, en ambas matrices, parece ser de orden superior a 0. Cabe destacar, la elevada reproducibilidad del perfil de degradación en los 4 casos, siendo las

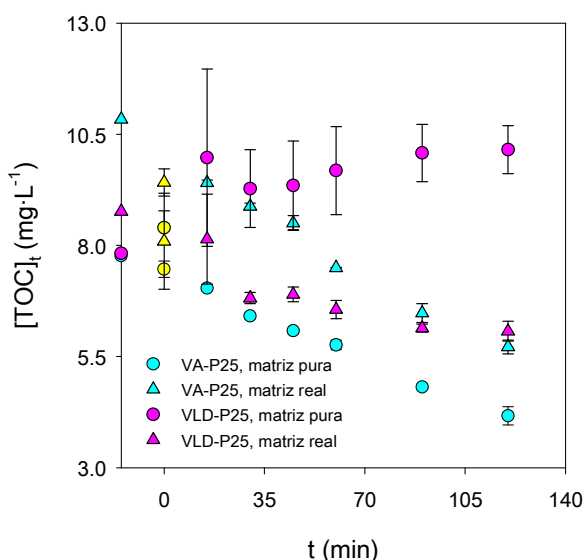
barras de error prácticamente imperceptibles para la mayoría de los datos experimentales. Se intuye, además, que la matriz parece no afectar, al menos en gran medida, a la degradación de este pesticida en el caso del sistema VA-P25, mientras que parece degradarse peor en matriz real para VLD-P25. No obstante, estas percepciones deben ser verificadas con las correspondientes magnitudes normalizadas.



Gráf. 3. 27- $[IMZ]_t$ frente a t para los sistemas VX-P25 en matrices pura y real.

En cuanto a la mineralización de este plaguicida, para VA-P25, se observa en el *gráfico 3.28* un comportamiento aparentemente lineal y descendente en ambas matrices, por lo que es probable que el orden de reacción sea 0. Para VLD-P25, las tendencias son diferentes en función de la matriz. Así, en matriz pura, se observa una progresión ascendente del valor del TOC, que podría atribuirse a la lixiviación de carbono desde la unidad VLD-P25 (consultar sección 3.4.3.2 *Fotólisis y adsorción de IMZ, y lixiviación de carbono*); por tanto, en este caso, no es posible concretar un orden de reacción. En matriz real, la evolución es descendente y no parece, a simple vista, lineal, por lo que es probable que el orden sea mayor que 0. Para VA-P25, se observa una reproducibilidad satisfactoria para el perfil de mineralización en las 2 matrices; para VLD-P25, los valores de desviación estándar son

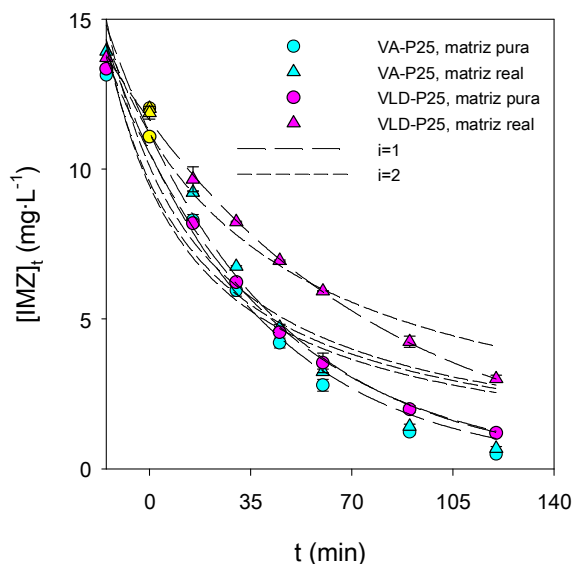
elevados en matriz pura y, por lo general, reducidos en matriz real. A partir del *gráfico 3.28*, no se puede extraer, con garantías, información acerca de la repercusión de la matriz en la mineralización de este fungicida, pues no se parte de valores iniciales de TOC idénticos para ambas matrices, lo que se debe a la propia naturaleza del efluente real, el cual presenta un valor de TOC inicial superior debido a la presencia de carga orgánica adicional, diferente del IMZ (consultar apartado *3.4.3.1 Muestreo y caracterización del efluente real*).



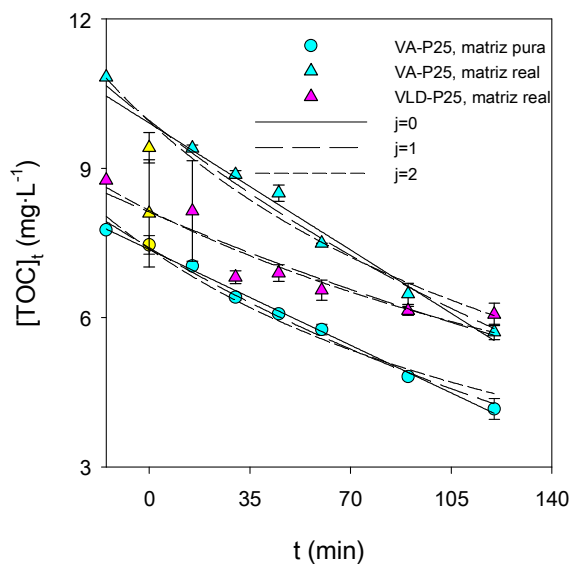
Gráf. 3. 28- [TOC]_t frente a t para los sistemas VX-P25 en matrices pura y real.

Con el objetivo de establecer los órdenes de reacción y conocer los valores de las constantes cinéticas para los procesos de degradación y mineralización del IMZ, se ha aplicado el método integral de regresión no lineal. Para la degradación, se han probado los órdenes enteros 1 y 2, puesto que el 0 quedó descartado con el *gráfico 3.27*. Para la mineralización, en el caso de VA-P25, a pesar de que el *gráfico 3.28* apunta a un posible orden 0, se han comprobado también los órdenes 1 y 2 para mayor seguridad; en el caso de VLD-P25 en matriz real, se han probado los órdenes 1 y 2, puesto que el 0 quedó desbancado con el *gráfico 3.28*. Debido al perfil de mineralización obtenido para VLD-P25 en matriz pura, para este caso, no se han correlacionado los datos experimentales a los diferentes modelos

cinéticos considerados. Los ajustes realizados para la degradación y mineralización se presentan en los *gráficos 3.29 y 3.30*, respectivamente. Los parámetros cinéticos y estadísticos correspondientes se recogen en las *tablas 3.7 y 3.8*.



Gráf. 3. 29- Ajuste de los datos experimentales de degradación de IMZ en matrices pura y real para los sistemas VX-P25 a los modelos cinéticos de orden 1 y 2.



Gráf. 3. 30- Ajuste de los datos experimentales de mineralización de IMZ en matrices pura y real para los sistemas VX-P25 a los modelos cinéticos de orden 0, 1 y 2 (según corresponda).

Tabla 3. 7- Parámetros cinéticos y estadísticos de las cinéticas de degradación de IMZ en matrices pura y real para los sistemas VX-P25.

Sistema	Matriz	[IMZ] _{0,exp} (mg·L ⁻¹)	[IMZ] _{0,calc} (mg·L ⁻¹)	Δ[IMZ] ₀ (mg·L ⁻¹)	k' _d	R ²	RMSE	E (%)
i = 1								
VA-P25	Pura	12.03	10.58	1.45	0.020	0.973	0.73	25.18
	Real	12.02	11.21	0.81	0.019	0.982	0.62	21.30
VLD-P25	Pura	11.08	10.53	0.55	0.018	0.996	0.26	3.73
	Real	11.88	11.64	0.24	0.011	0.999	0.11	0.86
i = 2								
VA-P25	Pura	12.03	9.45	2.58	0.002	0.880	1.55	84.86
	Real	12.02	10.10	1.92	0.002	0.894	1.49	66.70
VLD-P25	Pura	11.08	9.58	1.50	0.002	0.937	1.02	32.01
	Real	11.88	11.20	0.68	0.001	0.970	0.59	9.23

[IMZ]_{0,exp}: valor experimental de [IMZ]_t para t = 0 min. Δ[IMZ]₀ = [IMZ]_{0,exp} - [IMZ]_{0,calc}. k'_d: min⁻¹ para i = 1 y L·mg⁻¹·min⁻¹ para i = 2.

Tabla 3. 8- Parámetros cinéticos y estadísticos de las cinéticas de mineralización de IMZ en matrices pura y real para los sistemas VX-P25.

Sistema	Matriz	[TOC] _{0,exp} (mg·L ⁻¹)	[TOC] _{0,calc} (mg·L ⁻¹)	Δ[TOC] ₀ (mg·L ⁻¹)	k' _m	R ²	RMSE	E (%)
j = 0								
VA-P25	Pura	7.46	7.37	0.09	0.027	0.995	0.08	1.27
	Real	9.41	9.91	-0.50	0.036	0.972	0.26	2.63
j = 1								
VA-P25	Pura	7.46	7.40	0.06	0.005	0.992	0.11	1.60
	Real	9.41	9.96	-0.55	0.005	0.972	0.26	2.54
VLD-P25	Real	8.09	8.12	-0.03	0.003	0.883	0.32	3.86
j = 2								
VA-P25	Pura	7.46	7.38	0.08	0.0007	0.973	0.20	3.09
	Real	9.41	9.94	-0.53	0.0005	0.959	0.34	4.03
VLD-P25	Real	8.09	8.15	-0.06	0.0004	0.908	0.30	3.71

[TOC]_{0,exp}: valor experimental de [TOC]_t para t = 0 min. Δ[TOC]₀ = [TOC]_{0,exp} - [TOC]_{0,calc}. k'_m: mg·L⁻¹·min⁻¹ para j = 0, min⁻¹ para j = 1 y L·mg⁻¹·min⁻¹ para j = 2.

En el caso de la degradación, para los 4 casos evaluados, el modelo cinético de orden 1 proporciona un mejor ajuste matemático de los datos experimentales (mayores valores de R^2 e inferiores valores de RMSE y E), así como una mejor predicción del parámetro $[IMZ]_0$ (menores valores de $\Delta[IMZ]_0$). Aunque con este modelo, para VA-P25, los valores de E no son inferiores al 10 %, los correspondientes valores de RMSE son reducidos y, además, este modelo se adapta bastante bien a los datos como se observa en el *gráfico 3.29*. En consecuencia, se establece que la degradación de este fungicida, mediante los sistemas VX-P25, en los 2 tipos de agua, sigue una cinética de orden 1. Esto es congruente con lo expuesto por Santiago-García [86] en su Tesis para la degradación de este pesticida mediante fotocátalisis heterogénea con catalizadores en suspensión.

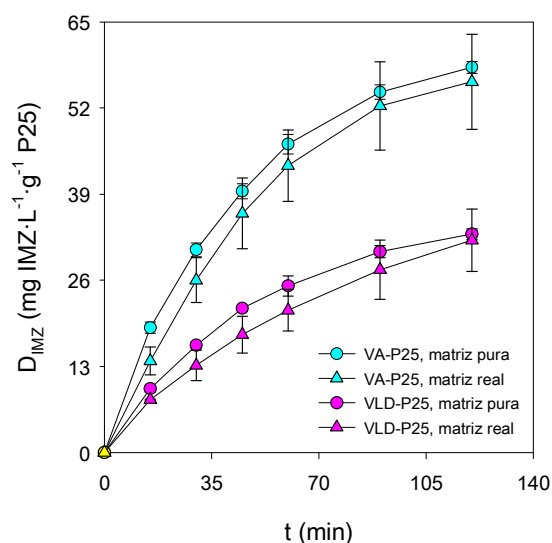
Respecto a la mineralización, el orden depende de la combinación VX-P25/matriz considerada. Para VA-P25, el modelo de orden 0 correlaciona mejor los datos de matriz pura, mientras que en matriz real tanto este modelo como el de orden 1 proporcionan los mismos valores de R^2 y RMSE y valores muy próximos de E, como recoge la *tabla 3.8*. Para VLD-P25 en matriz real, la mineralización de IMZ parece seguir una cinética de orden 2, puesto que este modelo provee mejores valores para los diferentes estadísticos. Para cada combinación, los órdenes probados dan lugar a valores de $\Delta[TOC]_0$ cercanos, por lo que no se puede afirmar, con rotundidad, qué modelo, en cada caso, predice mejor el parámetro $[TOC]_0$.

Establecidos los órdenes de reacción y conocidos los valores de k'_d y k'_m , se pueden calcular las constantes normalizadas, las cuales se recopilan en la *tabla 3.9*. Es preciso aclarar que, para la combinación VA-P25/matriz real, se ha asumido orden 0 en la mineralización, al igual que en matriz pura. Los *gráficos 3.31* y *3.32* presentan la evolución de la degradación y mineralización instantáneas normalizadas de este pesticida con el tiempo, respectivamente.

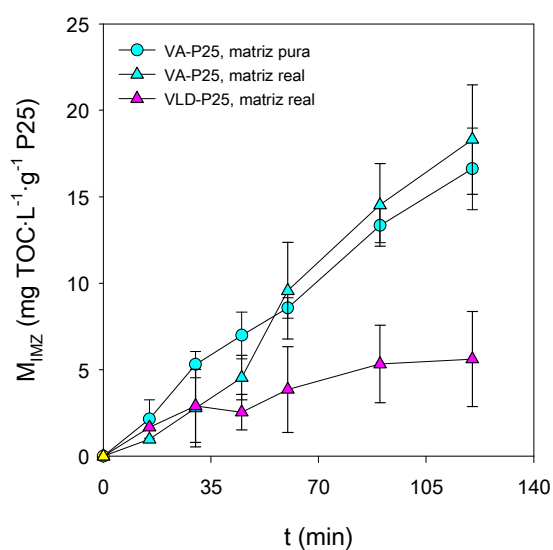
Tabla 3. 9- Constantes de degradación y mineralización de IMZ normalizadas en matrices pura y real para los sistemas VX-P25.

Sistema	Matriz	k'_{dn} ($\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	k'_{mn}
VA-P25	Pura	0.099	$0.138 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$
	Real	0.091	$0.178 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$
VLD-P25	Pura	0.059	n.c.
	Real	0.040	$0.0014 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$

n.c.: no calculado.



Gráf. 3. 31- Degradación de IMZ normalizada en función del tiempo en matrices pura y real para los sistemas VX-P25.



Gráf. 3. 32- Mineralización de IMZ normalizada en función del tiempo en matrices pura y real para los sistemas VX-P25.

En lo referente a la degradación, para ambos sistemas, la constante y la degradación normalizadas experimentan una disminución en matriz real respecto a pura; no obstante, si se tiene en cuenta la complejidad del agua real (ver *tabla 3.6*), este detrimento puede considerarse no significativo. La diferencia observada para estas magnitudes en ambas matrices se debe, probablemente, a las características del efluente real, el cual contiene otras especies diferentes del IMZ, como aniones, cationes y sustancias orgánicas de otra naturaleza, las cuales pueden adsorberse sobre el recubrimiento fotocatalítico, bloqueando y compitiendo por los centros de reacción, y competir por los radicales HO• [43], perjudicando, de este modo, la degradación del sustrato objetivo. En el *gráfico 3.31*, se observa que las desviaciones estándar son mayores en matriz real; sin embargo, en realidad, esto no es atribuible al efecto matriz, sino a la mayor diferencia de masa depositada de catalizador en los sistemas empleados en las réplicas de matriz real, respecto a los utilizados en las réplicas de matriz pura. La degradación de este pesticida, en ambos tipos de agua, es peor para el sistema VLD-P25. Así, por ejemplo, en matriz pura, la constante y la degradación a $t = 120$ min normalizadas adoptan los siguientes valores para VA-P25: $0.099 \text{ min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ y $58.1 \pm 0.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, frente a $0.059 \text{ min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ y $33.0 \pm 0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ para VLD-P25. Este comportamiento podría atribuirse a las particularidades del sistema VLD-P25, ya discutidas a lo largo de este capítulo (limitación en el aprovechamiento de la radiación suministrada y lixiviación de carbono). El porcentaje de degradación de IMZ a $t = 120$ min para VA-P25 en matrices pura y real asciende a $95.9 \pm 0.2 \%$ y $94.3 \pm 0.5 \%$, mientras que para VLD-P25 llega hasta $89.2 \pm 0.7 \%$ y $74.7 \pm 1.5 \%$.

En cuanto a la mineralización, para VA-P25, se observa que los valores de la constante normalizada son próximos entre sí para las 2 matrices, como también lo son las curvas M_{IMZ} frente a t , si bien es cierto que la constante es ligeramente superior en matriz real y, a partir de $t = 60$ min, la curva M_{IMZ} vs. t en agua real supera la correspondiente a la matriz pura. La

mineralización en matriz real para VLD-P25 es sensiblemente inferior ($t = 120$ min, $5.6 \pm 2.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) a la registrada para VA-P25 ($t = 120$ min, $18.3 \pm 3.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) en la misma matriz. Respecto a los valores de desviación estándar para la mineralización normalizada, es aplicable el mismo comentario indicado para la degradación normalizada. El porcentaje de mineralización a $t = 120$ min para VA-P25 en matrices pura y real llega a $44.1 \pm 4.2 \%$ y $39.3 \pm 0.3 \%$, mientras que para VLD-P25 en agua real se limita a $19.9 \pm 6.9 \%$.

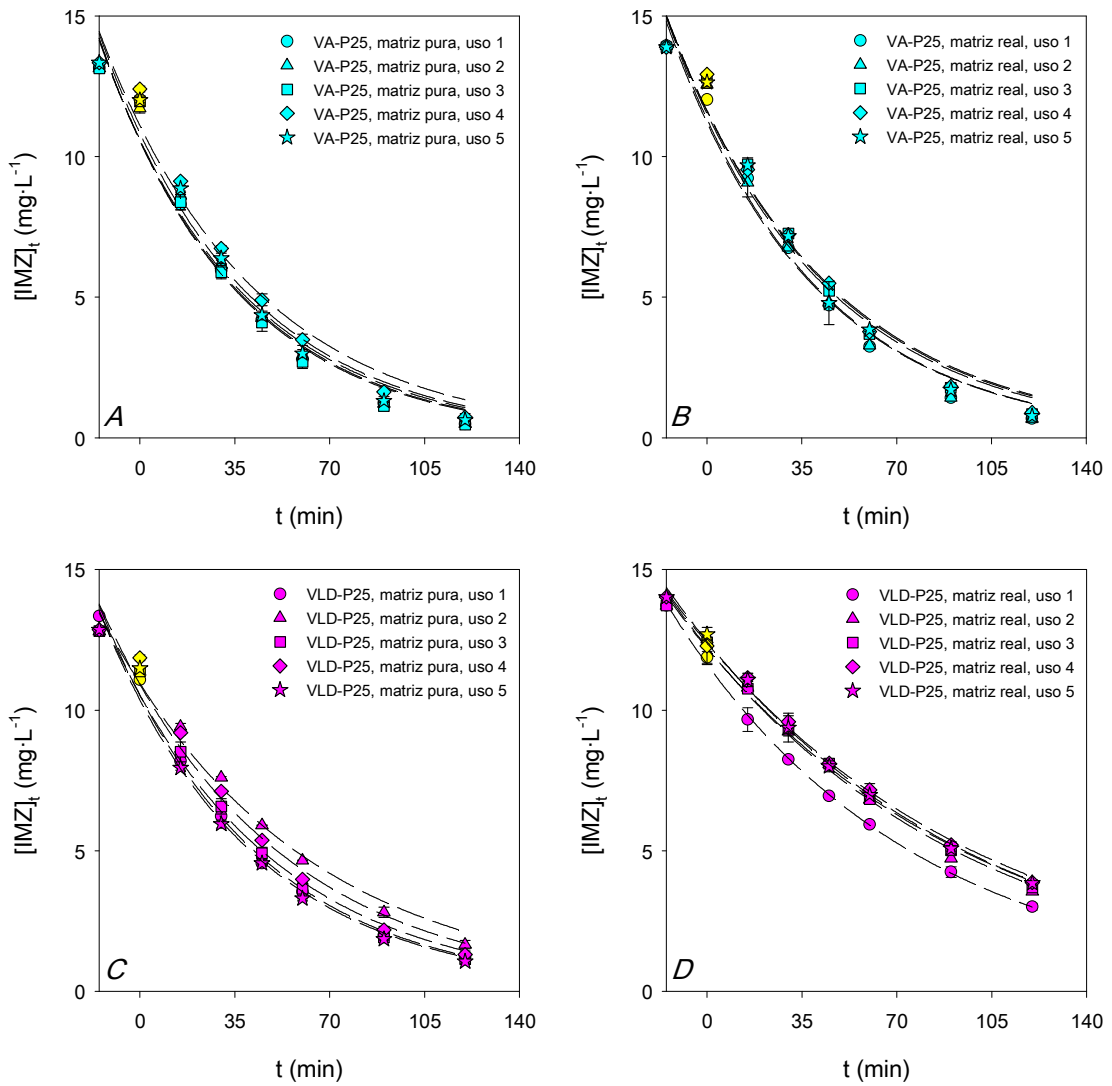
3.4.3.4 Reutilización

Tal y como se explicó en la sección de metodología, cada sistema VX-P25 fue utilizado 5 veces consecutivas, en la matriz correspondiente, sin realizar procedimientos de limpieza y regeneración entre usos, a fin de evaluar su capacidad de reutilización. Para estudiar dicha capacidad, se han tenido en cuenta los siguientes aspectos:

- 1) Se ha asumido que los órdenes de reacción de degradación y mineralización, para cada combinación VX-P25/matriz, no experimentan modificación con el número de usos.
- 2) No es necesario el cálculo de $\Delta[\text{IMZ}]_0$, $\Delta[\text{TOC}]_0$, RMSE y E pues, en esta sección, no se comparan correlaciones de los mismos datos experimentales a diferentes modelos cinéticos. Por este motivo, solo se indicará el valor de R^2 , para tener una idea de la bondad de los ajustes
- 3) Y para cada uno de los usos de las diferentes combinaciones, se proporcionarán las constantes de degradación y mineralización normalizadas, los valores de degradación y mineralización instantáneas normalizadas correspondientes a $t = 120$ min, así como los porcentajes de degradación y mineralización instantáneos

a dicho tiempo. Con estas magnitudes, se analizará la viabilidad de reutilizar estos sistemas.

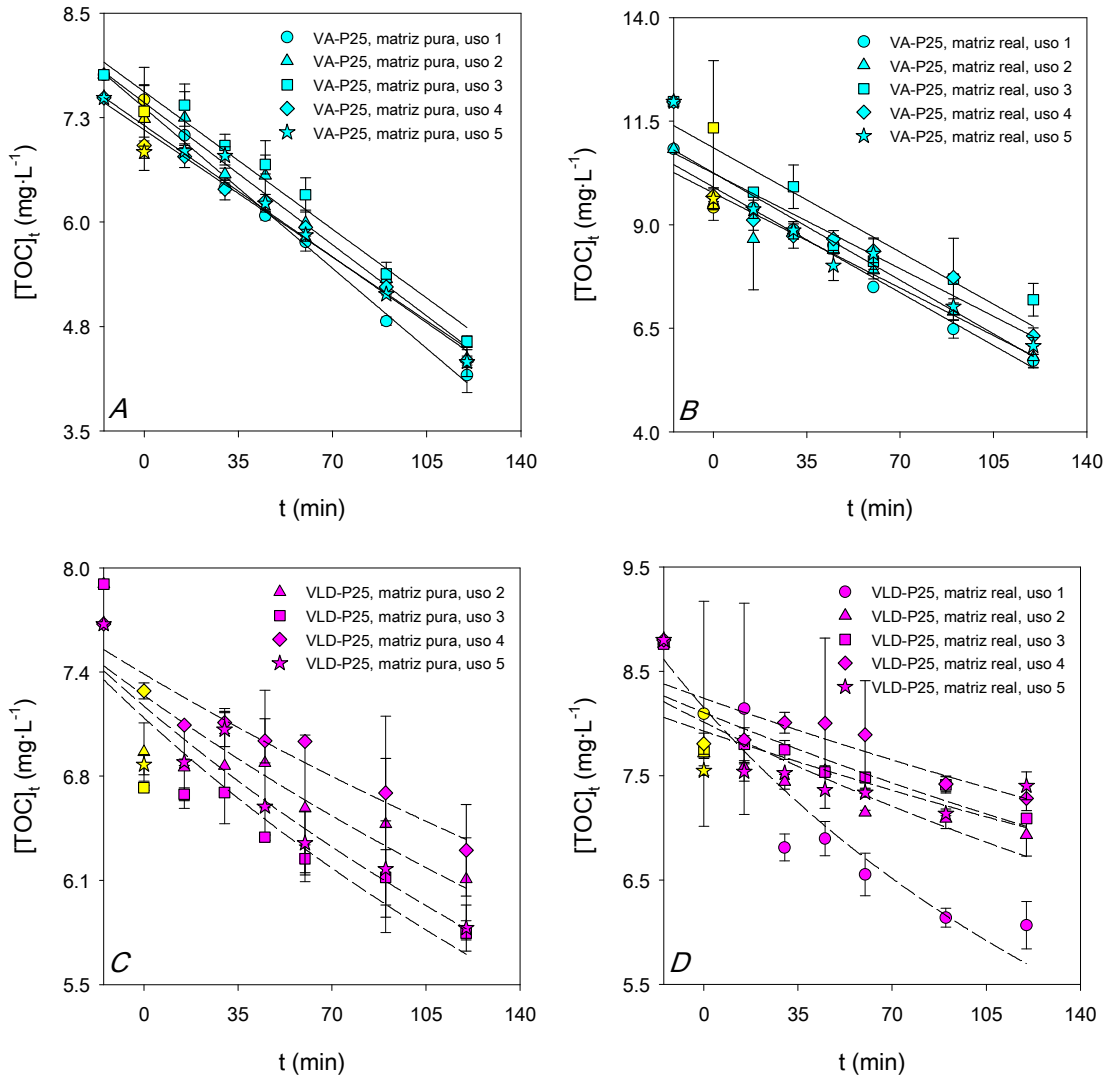
Los gráficos 3.33 y 3.34 muestran las correlaciones realizadas, las cuales han permitido calcular las constantes cinéticas normalizadas pertinentes que se recogen, junto al resto de magnitudes y parámetros, en las tablas 3.10 y 3.11.



Gráf. 3. 33- Ajuste de los datos experimentales de degradación de IMZ en matrices pura y real para los sistemas VX-P25, en sus diferentes usos, al modelo cinético de orden 1.

Tabla 3. 10- Parámetros cinéticos, valores de R², degradación instantánea normalizada a t = 120 min y porcentaje de degradación instantáneo a dicho tiempo de las cinéticas de degradación de IMZ en matrices pura y real para los sistemas VX-P25, en sus diferentes usos.

Sistema	Matriz	[IMZ] _{0,calc} (mg·L ⁻¹)	k' _d (min ⁻¹)	k' _{dn} (min ⁻¹ ·g ⁻¹)	R ²	D _{IMZ,t=120 min} (mg IMZ·L ⁻¹ ·g ⁻¹ P25)	D _{IMZp,t=120 min} (%)
Uso 1							
VA-P25	Pura	10.58	0.020	0.099	0.973	58.1 ± 0.9	95.9 ± 0.2
	Real	11.21	0.019	0.091	0.982	56.0 ± 7.2	94.3 ± 0.5
VLD-P25	Pura	10.53	0.018	0.059	0.996	33.0 ± 0.8	89.2 ± 0.7
	Real	11.64	0.011	0.040	0.999	32.0 ± 4.7	74.7 ± 1.5
Uso 2							
VA-P25	Pura	10.60	0.019	0.096	0.976	56.5 ± 0.6	95.7 ± 0.1
	Real	11.34	0.019	0.091	0.977	58.6 ± 6.6	94.6 ± 0.8
VLD-P25	Pura	10.95	0.014	0.046	0.988	32.4 ± 0.6	85.4 ± 1.1
	Real	12.24	0.010	0.035	0.994	32.3 ± 3.3	71.7 ± 0.4
Uso 3							
VA-P25	Pura	10.55	0.020	0.100	0.973	57.9 ± 2.0	96.1 ± 0.3
	Real	11.62	0.017	0.084	0.973	59.0 ± 7.2	93.4 ± 0.1
VLD-P25	Pura	10.54	0.017	0.055	0.987	34.1 ± 0.5	90.0 ± 0.9
	Real	12.21	0.010	0.034	0.996	31.4 ± 3.6	70.3 ± 0.5
Uso 4							
VA-P25	Pura	11.10	0.018	0.089	0.973	58.7 ± 1.2	94.1 ± 1.0
	Real	11.64	0.017	0.083	0.974	59.4 ± 8.0	93.0 ± 0.1
VLD-P25	Pura	10.92	0.016	0.052	0.980	35.2 ± 1.4	89.0 ± 1.2
	Real	12.39	0.009	0.033	0.996	30.5 ± 6.1	68.4 ± 2.5
Uso 5							
VA-P25	Pura	10.83	0.019	0.095	0.975	57.3 ± 1.2	94.7 ± 0.5
	Real	11.53	0.017	0.085	0.974	58.6 ± 8.8	93.9 ± 0.6
VLD-P25	Pura	10.36	0.018	0.060	0.986	34.8 ± 0.9	90.8 ± 0.7
	Real	12.44	0.010	0.034	0.997	31.8 ± 2.9	69.7 ± 0.8



Gráf. 3. 34- Ajuste de los datos experimentales de mineralización de IMZ en matrices pura y real para los sistemas VX-P25, en sus diferentes usos, a los modelos cinéticos de orden 0 (VA-P25) y 2 (VLD-P25).

En cuanto a la degradación, se puede afirmar que los sistemas VX-P25 pueden reutilizarse, en ambas matrices, al menos 5 veces consecutivas, manteniéndose muy estables los valores de $k'_{dn}{}^{107}$ (VA-P25/pura: $0.096 \pm 0.004 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, VA-P25/real: $0.087 \pm 0.004 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, VLD-P25/pura: $0.054 \pm 0.006 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ y VLD-P25/real: $0.035 \pm 0.003 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), D_{IMZ} a $t = 120 \text{ min}$ (VA-P25/pura: $57.7 \pm 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, VA-P25/real: $58.3 \pm 1.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,

¹⁰⁷ Los valores de k'_{dn} , D_{IMZ} a $t = 120 \text{ min}$ y D_{IMZp} a $t = 120 \text{ min}$ indicados entre paréntesis corresponden con las medias aritméticas de los valores de los 5 usos para cada combinación VX-P25/matriz.

VLD-P25/pura: $33.9 \pm 1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ y VLD-P25/real: $31.6 \pm 0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) y D_{IMZp} a $t = 120 \text{ min}$ (VA-P25/pura: $95.3 \pm 0.9 \%$, VA-P25/real: $93.9 \pm 0.6 \%$, VLD-P25/pura: $88.9 \pm 2.1 \%$ y VLD-P25/real: $70.9 \pm 2.4 \%$). Un comportamiento diferente ha sido observado por Santiago *et al.* [44]. Estos autores informan de un descenso de la conversión de este fungicida, a una concentración inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en matriz sintética, a partir del tercer uso de un sistema depositado constituido por espuma de alúmina de 50 ppi recubierta con P25. Además, reportan el amarilleamiento de la película fotocatalítica con el avance de los usos, el cual atribuyen a la adsorción de intermedios de reacción. Esta modificación de color no se ha observado en los sistemas VX-P25, en ninguna de las matrices.

En lo referente a la mineralización, para VA-P25/pura, VA-P25/real y VLD-P25/pura, se puede aceptar que, tanto la constante cinética como la mineralización final (normalizada y porcentual), no experimentan modificaciones sustanciales, con los siguientes valores promedios para los 5 usos¹⁰⁸: $0.120 \pm 0.011 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $14.1 \pm 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ y $39.0 \pm 0.3 \%$; $0.171 \pm 0.010 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $18.3 \pm 1.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ y $37.2 \pm 1.8 \%$; $0.0009 \pm 0.0002 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $3.0 \pm 0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ y $12.9 \pm 1.4 \%$, respectivamente. Sin embargo, para VLD-P25/real, sí se detecta un descenso de estas magnitudes, disminuyendo la constante desde 0.0014 a $0.0004 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ y la mineralización final normalizada y porcentual desde 5.6 a $1.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ y desde 19.9 a 3.6% del uso 1 al 5.

¹⁰⁸ Para VLD-P25/pura, los valores de k'_{mn} , M_{IMZ} a $t = 120 \text{ min}$ y M_{IMZp} a $t = 120 \text{ min}$ son los promedios de los valores correspondientes a los usos desde el 2 al 5.

Tabla 3. 11- Parámetros cinéticos, valores de R², mineralización instantánea normalizada a t = 120 min y porcentaje de mineralización instantáneo a dicho tiempo de las cinéticas de mineralización de IMZ en matrices pura y real para los sistemas VX-P25, en sus diferentes usos.

Sistema	Matriz	[TOC] _{0,calc} (mg·L ⁻¹)	k' _m	k' _{mn}	R ²	M _{IMZ,t=120 min} (mg TOC·L ⁻¹ ·g ⁻¹ P25)	M _{IMZp,t=120 min} (%)
Uso 1							
VA-P25	Pura	7.37	0.027	0.138	0.995	16.6 ± 2.4	44.1 ± 4.2
	Real	9.91	0.036	0.178	0.972	18.3 ± 3.2	39.3 ± 0.3
VLD-P25	Pura						
	Real	8.15	0.0004	0.0014	0.908	5.6 ± 2.8	19.9 ± 6.9
Uso 2							
VA-P25	Pura	7.43	0.024	0.122	0.981	14.4 ± 3.3	39.4 ± 6.7
	Real	9.77	0.033	0.161	0.950	18.0 ± 0.6	38.7 ± 3.4
VLD-P25	Pura	7.23	0.0002	0.0007	0.749	2.5 ± 1.4	11.0 ± 5.9
	Real	8.01	0.0002	0.0007	0.745	2.8 ± 0.2	10.2 ± 2.0
Uso 3							
VA-P25	Pura	7.56	0.024	0.118	0.974	13.9 ± 2.2	37.5 ± 3.5
	Real	10.86	0.036	0.176	0.894	20.9 ± 8.8	36.2 ± 5.7
VLD-P25	Pura	7.100	0.0003	0.0010	0.769	2.9 ± 0.0	13.1 ± 0.4
	Real	8.10	0.0002	0.0007	0.726	2.3 ± 0.2	8.3 ± 0.1
Uso 4							
VA-P25	Pura	7.10	0.022	0.110	0.985	13.0 ± 0.3	37.2 ± 0.3
	Real	10.24	0.033	0.161	0.852	16.7 ± 2.1	34.9 ± 0.9
VLD-P25	Pura	7.36	0.0002	0.0007	0.923	3.2 ± 1.0	13.2 ± 4.4
	Real	8.24	0.0001	0.0004	0.662	1.9 ± 0.2	6.7 ± 0.3
Uso 5							
VA-P25	Pura	7.16	0.023	0.113	0.970	12.7 ± 0.8	36.8 ± 1.9
	Real	10.25	0.037	0.181	0.893	17.4 ± 0.0	36.9 ± 3.9
VLD-P25	Pura	7.17	0.0003	0.0010	0.865	3.3 ± 0.7	14.4 ± 2.8
	Real	7.93	0.0001	0.0004	0.457	1.1	3.6

VA-P25 (j = 0): k'_m: mg·L⁻¹·min⁻¹; k'_{mn}: mg TOC·L⁻¹·min⁻¹·g⁻¹ P25.

VLD-P25 (j = 2): k'_m: L·mg⁻¹·min⁻¹; k'_{mn}: L·mg⁻¹ TOC·min⁻¹·g⁻¹ P25.

Como se observa en la *tabla 3.11*, para la combinación VLD-P25/pura, se han dado los correspondientes valores cinéticos de mineralización y resto de parámetros para usos mayores que 1 y es que, tras el primer uso de este sistema en esta matriz para el cual se registró una progresión ascendente del valor del TOC con el avance del tiempo de reacción (consultar *gráfico 3.28*), los perfiles $[\text{TOC}]_t$ frente a t sucesivos sí han exhibido una tendencia descendente, como muestra el *gráfico 3.34C*, por lo que ha sido posible correlacionar los datos experimentales a los diferentes modelos cinéticos. Las correlaciones se han realizado para el uso 2, y los parámetros cinéticos y estadísticos pertinentes se reúnen en la *tabla 3.12*.

Tabla 3. 12- Parámetros cinéticos y estadísticos de las cinéticas de mineralización de IMZ en matriz pura para el sistema VLD-P25, en su uso 2.

$[\text{TOC}]_{0,\text{exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{TOC}]_{0,\text{calc}}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\Delta[\text{TOC}]_0$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	k'_m	R^2	RMSE	E (%)
j = 0						
6.90	7.21	-0.32	0.010	0.724	0.25	2.74
j = 1						
6.90	7.22	-0.33	0.001	0.736	0.25	2.62
j = 2						
6.90	7.24	-0.34	0.0002	0.749	0.25	2.60

k'_m : $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ para $j = 0$, min^{-1} para $j = 1$ y $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ para $j = 2$.

Si bien es cierto que los 3 órdenes enteros probados dan lugar a un ajuste matemático similar y a una predicción semejante del parámetro $[\text{TOC}]_0$, se asume que el modelo cinético que mejor correlaciona los datos experimentales es el de orden 2, puesto que el valor de R^2 es ligeramente mayor y el valor de E es sutilmente inferior. Es por ello, que los datos cinéticos incluidos en la *tabla 3.11*, para los diferentes usos de esta combinación, corresponden a un modelo cinético de orden 2.

Cabe recalcar que, a pesar de los pequeños valores de R^2 obtenidos para los diferentes usos de las combinaciones VLD-P25/matriz (ver *tabla 3.11*), se han comprobado los correspondientes valores de E, que han resultado inferiores al 10 %, lo que demuestra la validez de los ajustes realizados. Se debe tener en cuenta que, desde el punto de vista estadístico, el error estándar constituye una medida más robusta respecto al R^2 para verificar la bondad de los ajustes matemáticos. No obstante, para despejar posibles dudas, también se ha probado, en el caso de la mineralización del IMZ con los sistemas VLD-P25, el orden 3, que ha arrojado estadísticos de similar calidad a los aportados por el modelo de orden 2.

En definitiva, los sistemas VA-P25 pueden reutilizarse, al menos 5 veces sucesivas, tanto en matriz pura como en matriz real, tanto en términos de degradación como de mineralización del fungicida estudiado. La afirmación anterior también es extrapolable para el sistema VLD-P25 en matriz pura, mientras que en agua real se detecta una desactivación progresiva en términos de mineralización.

3.4.4 Eliminación de IMZ a escala semi-piloto

En esta sección, se analizan los resultados de los ensayos de eliminación fotocatalítica de IMZ, en matriz real a una concentración inicial próxima a $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, llevados a cabo a escala semi-piloto, aprovechando la luz solar como fuente natural de radiación UV-A. Como se indicó en la sección de metodología, se utilizaron 2 sistemas fotocatalíticos diferentes: VZA-P25 y VZA-TiO₂. Las unidades VZA-P25 se sintetizaron en nuestras instalaciones mediante la técnica *dip-coating*, adoptando 5 ciclos de deposición y una temperatura de calcinación de 550 °C, tal como se optimizó para los sistemas VX-P25, de geometría cuadrada, utilizados en los ensayos a escala laboratorio. Las unidades VZA-TiO₂ fueron fabricadas por LANIK s.r.o., con su propio proceso y bajo sus condiciones de operación.

Cada unidad de convertidor fotocatalítico, entendiéndose este como el conjunto formado por el soporte y la masa total depositada de catalizador, dispone de una cantidad total inmovilizada de fotocatalizador diferente, próxima a 0.14 g en el caso de VZA-P25 y a 2.39 g para VZA-TiO₂. La gran diferencia existente de masa total depositada hace desaconsejable la evaluación de la eficiencia fotocatalítica de ambos sistemas en términos de magnitudes normalizadas, esto es, degradación y mineralización referidas a la masa total de catalizador, pues podría conducir a interpretaciones erróneas. Asimismo, es imposible discernir qué fracción de la masa total depositada de catalizador es verdaderamente útil, es decir, recibe radiación UV-A y está en contacto directo con el sustrato a eliminar. Por estas razones, para este grupo de ensayos, se ha decidido evaluar la eficiencia en términos de número de piezas de convertidor fotocatalítico, lo que permite comparar, de forma correcta, los resultados de ambos sistemas. De esta manera, se llevaron a cabo ensayos modificando el número de piezas de convertidor fotocatalítico expuestas al sol (7, 14 o 28 unidades VZA-X) y experiencias para estudiar su capacidad de reutilización (7 unidades VZA-X).

Antes de analizar los resultados de estos ensayos, se desea hacer hincapié en lo siguiente:

- 1) Como se indicó en la sección de metodología, estas experiencias se desarrollaron en el Campus Universitario de Tafira Baja, situado en Las Palmas de Gran Canaria, en agosto de 2016. En este enclave, como en otros de la geografía canaria orientados al norte o al este, durante la época estival, predomina el fenómeno climatológico conocido popularmente como *panza de burro* (figura 3.26). Este fenómeno consiste en una capa nubosa que actúa a modo de pantalla solar, y resulta de la acción de los denominados vientos Alisios y del proceso conocido como inversión de subsidencia¹⁰⁹ [113]. De acuerdo con D. Jesús Agüera [114], delegado

¹⁰⁹ Se puede encontrar una explicación detallada del fenómeno de inversión de subsidencia en [113].

de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) en Canarias, debido a este fenómeno, el número de días despejados en los meses de julio y agosto se reduce a 3 o 4. Asimismo, según esta agencia, los meses más nubosos en Las Palmas de Gran Canaria abarcan desde abril hasta agosto, mientras que los que gozan de un mayor porcentaje de días despejados comprenden desde diciembre hasta marzo [114]. Por tanto, estos ensayos han sido realizados en uno de los meses más desfavorables desde el punto de vista de la nubosidad, motivo por el cual fue necesario invertir 1 mes en la ejecución de estas 12 experiencias. Se decidió realizar estos experimentos en dicho mes con el propósito de evaluar la viabilidad de esta técnica, para esta aplicación específica, en condiciones desfavorables; de este modo, el éxito en dichas condiciones garantizaría el adecuado funcionamiento en condiciones climatológicas óptimas (días despejados). Se debe tener en cuenta, que gran parte de las compañías plataneras locales, consumidoras de IMZ, se localizan en el municipio de Arucas, que colinda con Las Palmas de Gran Canaria, donde la *panza de burro* tiene también cabida durante el estío.

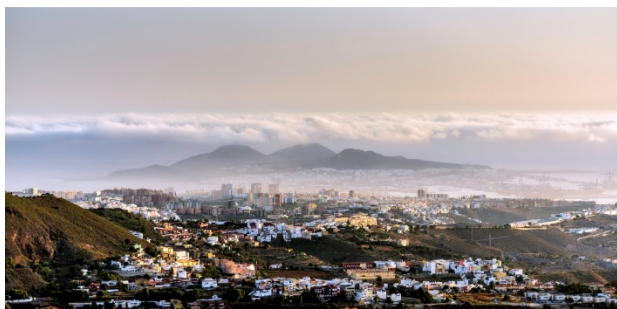
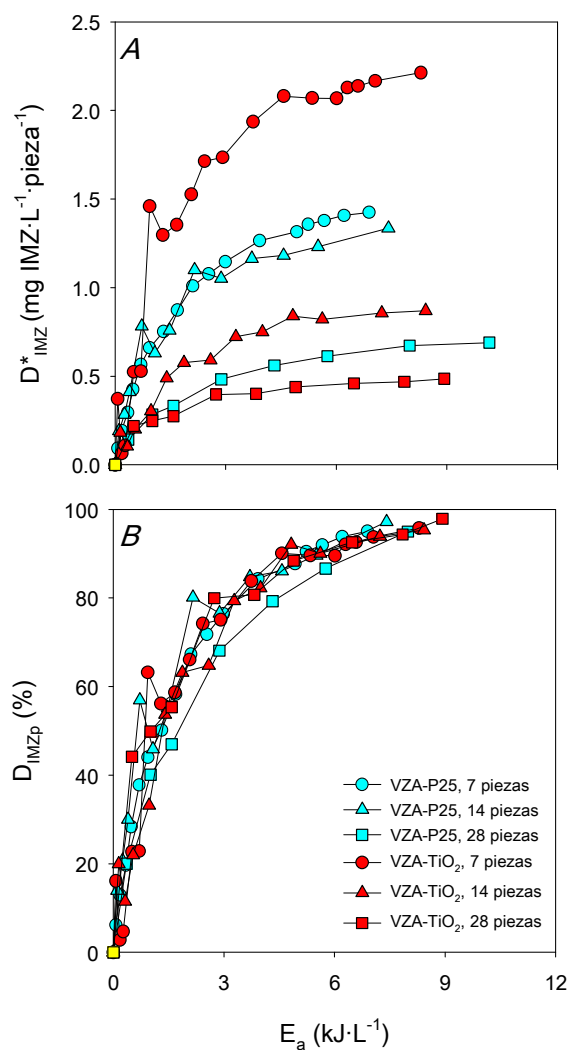


Fig. 3. 26- Panza de burro sobre Las Palmas de Gran Canaria en verano. Fuente: [115].

- 2) Y, estos ensayos son relevantes, ya que pueden considerarse como preludeo del análisis de viabilidad para la posible implantación de esta técnica en la compañía hortofrutícola colaboradora o en cooperativas de características similares.

En lo referente a la degradación, el *gráfico 3.35A* muestra la evolución de la degradación de IMZ referida al número de piezas de convertidor fotocatalítico expuestas al sol en función de E_a , el *gráfico 3.35B* presenta la evolución del porcentaje de degradación de este fungicida en función de dicha energía, y la *tabla 3.13* recoge los valores de E_a requeridos para alcanzar una degradación porcentual cercana al 95 % y los tiempos de tratamiento correspondientes.



Gráf. 3. 35- A) Degradación de IMZ referida al número de piezas de convertidor fotocatalítico expuestas al sol para ambos sistemas en función de la energía acumulada, y B) degradación porcentual en función de dicha energía (matriz real y fuente de radiación UV-A natural. A) recoge datos experimentales hasta una concentración de IMZ en el efluente tratado próxima a 0.5 mg·L⁻¹, y B) incluye datos hasta una conversión de fungicida cercana al 95 %).

Tabla 3. 13- Valores de E_a necesarios para alcanzar una degradación de IMZ próxima al 95 % y tiempos de tratamiento requeridos.

Nº de piezas	Sistema			
	VZA-P25		VZA-TiO ₂	
	E_a	t	E_a	t
	(kJ·L ⁻¹)	(min)	(kJ·L ⁻¹)	(min)
7	6.9	300	8.3	390
14	7.4	150	8.4	180
28	8.0	60	8.9	90

En el *gráfico 3.35A*, se observa, para VZA-P25, que la degradación de IMZ por unidad de convertidor fotocatalítico es similar cuando se opera con 7 y 14 unidades expuestas al sol, siendo mayor respecto a cuando se emplean 28 piezas. Para VZA-TiO₂, la degradación de este plaguicida por unidad de convertidor presenta la siguiente tendencia respecto al número de piezas: 7 > 14 > 28. Al comparar ambos sistemas, se observa que VZA-P25 alcanza mayor degradación por unidad de convertidor respecto a VZA-TiO₂ cuando se trabaja con 14 y 28 piezas, mientras que el sistema de LANIK s.r.o. exhibe un mejor comportamiento respecto a nuestro sistema cuando se emplean 7 piezas de convertidor. En base a este gráfico, se podría establecer que las configuraciones más eficientes, en términos de degradación de IMZ por pieza de convertidor, son: VZA-TiO₂/7 piezas > VZA-P25/7 piezas ≈ VZA-P25/14 piezas.

Sin embargo, el *gráfico 3.35B* nos permite observar como, para ambos sistemas, para los 3 números de piezas de convertidor fotocatalítico estudiados, los perfiles de degradación porcentual de IMZ son similares en todos los casos, lo que indica una eficiencia idéntica en la conversión de este fungicida. A partir de este gráfico, resulta lógico pensar que las opciones más interesantes son las que implican 7 unidades VZA-X expuestas al sol, pues permiten alcanzar un porcentaje de conversión elevado con un menor número de piezas de

convertidor fotocatalítico, lo que supondría un ahorro económico importante debido a la adquisición de un menor número de piezas de estos sistemas.

Al analizar la *tabla 3.13*, se infiere que, para las diferentes combinaciones VZA-X/nº de piezas de convertidor, se requieren valores de E_a próximos y reducidos para alcanzar una degradación de IMZ próxima al 95 %: entre 6.9 y 8.9 $\text{kJ}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que supone un aspecto muy positivo. Al considerar el tiempo de tratamiento requerido para llegar a dicho porcentaje de degradación, se observa que, a menor número de piezas de convertidor fotocatalítico, se precisa un mayor tiempo en el fotorreactor; esto es lógico, puesto que a mayor número de piezas de convertidor expuestas al sol existe una mayor superficie captando radiación UV-A, por lo que la E_a requerida se alcanza en menor tiempo.

Al considerar conjuntamente los resultados reflejados en el *gráfico 3.35* y en la *tabla 3.13*, si se trabaja con una concentración inicial de IMZ constante y con un caudal estable, la opción más recomendable dependerá de la situación real de la cooperativa hortofrutícola. De este modo, si se precisa un tiempo de tratamiento corto, lo aconsejable es optar por operar con un mayor número de piezas de convertidor fotocatalítico, aunque esto suponga un mayor coste económico; mientras que si existe mayor flexibilidad y un tiempo de tratamiento mayor es factible, lo recomendable es recurrir a un menor número de piezas de convertidor, lo que supone un ahorro considerable. Se debe tener presente que, en este tipo de fotorreactores, la alimentación de los diferentes elementos que necesitan energía eléctrica para su funcionamiento, como es el caso de la bomba impulsora, se realiza con energía solar, de naturaleza renovable, por lo que mayores tiempos de tratamiento no suponen mayor consumo eléctrico convencional. Asimismo, ante posibles fluctuaciones del influente, como pueden ser un aumento de la concentración de fungicida o un incremento del caudal, lo más conveniente sería recurrir a un mayor número de piezas de convertidor

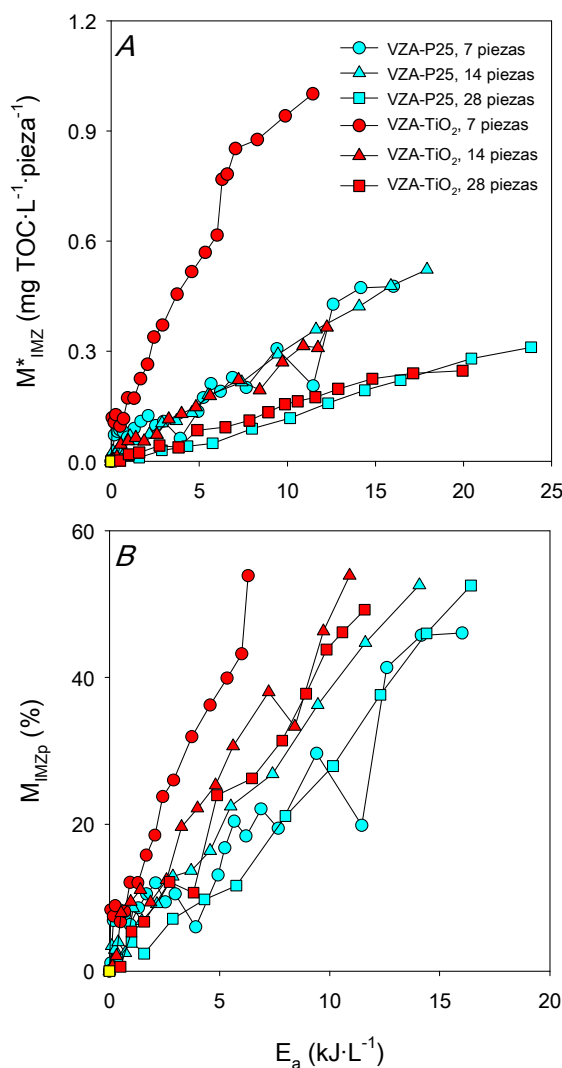
para evitar una prolongación excesiva del tiempo de tratamiento.

Del *gráfico 3.35B* se infiere que, en los 6 casos, parece que se trabaja en condiciones de exceso de fotocatalizador en lo que respecta a la degradación de este fungicida, es decir, con una cantidad de catalizador por unidad de convertidor que supera la máxima masa útil, lo que podría motivar que no se observen diferencias significativas en los perfiles de degradación porcentual de IMZ para las diferentes combinaciones VZA-X/nº de piezas de convertidor evaluadas.

En lo que concierne a la mineralización, el *gráfico 3.36A* exhibe la evolución de la mineralización de IMZ referida al número de piezas de convertidor expuestas al sol en función de E_a , el *gráfico 3.36B* presenta la evolución de la mineralización porcentual con dicha energía, y la *tabla 3.14* recopila los valores de E_a necesarios para alcanzar una mineralización de este fungicida próxima al 50 % y los tiempos de tratamiento requeridos para ello. Como se observa en el *gráfico 3.36A*, la mineralización por unidad de convertidor fotocatalítico para el sistema VZA-P25 es similar cuando se utilizan 7 y 14 piezas, siendo superior respecto a cuando se emplean 28 unidades. Para el sistema VZA-TiO₂, se detecta el siguiente patrón para esta magnitud en función del número de piezas de convertidor: 7 > 14 > 28. Ambas tendencias coinciden con las visualizadas en el *gráfico 3.35A* para la degradación. Al comparar ambos sistemas, para 14 y 28 piezas, se observan unos perfiles similares, si bien es cierto que en el caso de VZA-P25 se requiere una mayor E_a para lograr una concentración de TOC en el efluente tratado cercana a 3 mg·L⁻¹. Para 7 piezas, el sistema de LANIK s.r.o. funciona mejor, como también se observó en el *gráfico 3.35A* para la degradación.

En cuanto a la mineralización porcentual, para VZA-P25, los perfiles son semejantes para los 3 números de piezas de convertidor fotocatalítico evaluados, si bien es cierto que,

cuando se opera con 14 unidades, el perfil se encuentra ligeramente desplazado hacia menores valores de E_a , como se observa en el *gráfico 3.36B*. Para VZA-TiO₂, los perfiles correspondientes a 14 y 28 piezas son muy parecidos, siendo la eficiencia de mineralización mayor cuando se utilizan 7 unidades de convertidor. Al comparar los sistemas VZA-X, se observa que el sistema de LANIK s.r.o. resulta más eficiente en la mineralización del IMZ.



Gráf. 3. 36- A) Mineralización de IMZ referida al número de piezas de convertidor fotocatalítico expuestas al sol para ambos sistemas en función de la energía acumulada, y B) mineralización porcentual en función de dicha energía (matriz real y fuente de radiación UV-A natural. A) recoge datos experimentales hasta una concentración de TOC en el efluente tratado próxima a $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, y B) incluye datos hasta una mineralización de fungicida cercana al 50 %).

Tabla 3. 14- Valores de E_a necesarios para alcanzar una mineralización de IMZ próxima al 50 % y tiempos de tratamiento requeridos¹¹⁰.

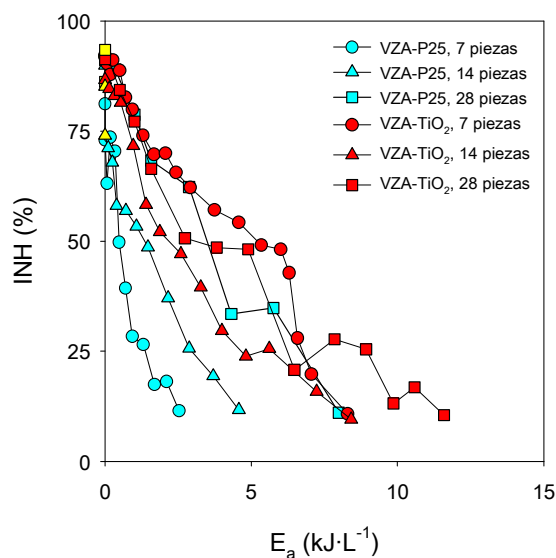
Nº de piezas	Sistema			
	VZA-P25		VZA-TiO ₂	
	E_a	t	E_a	t
	(kJ·L ⁻¹)	(min)	(kJ·L ⁻¹)	(min)
7	16.0	630	6.3	270
14	14.1	240	10.9	240
28	16.4	120	11.6	150

Al analizar la *tabla 3. 14*, se observa que, para VZA-P25, se requieren valores similares de E_a para alcanzar una mineralización próxima al 50 % para los 3 números de piezas de convertidor fotocatalítico estudiados: 14.1 – 16.4 kJ·L⁻¹. En el caso de VZA-TiO₂, se requiere una energía similar cuando se utilizan 14 y 28 unidades, 10.9 – 11.6 kJ·L⁻¹, valores cercanos a los correspondientes a VZA-P25; sin embargo, para 7 piezas, precisa de una energía inferior, del orden de 6 kJ·L⁻¹, lo que hace que el tiempo de tratamiento requerido para 7 unidades sea muy próximo al necesario para 14 piezas de convertidor. Como se observó para la degradación, se precisa de un mayor tiempo en el fotorreactor a menor número de piezas de convertidor para alcanzar el mismo grado de mineralización. Por tanto, la mejor opción en cuanto al número de unidades de convertidor dependerá de las circunstancias de la cooperativa hortofrutícola, siendo aplicable el mismo razonamiento expuesto, anteriormente, para la degradación.

Por otra parte, respecto a la toxicidad, el *gráfico 3.37* muestra la evolución del porcentaje de inhibición de bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* en función de E_a para las 6 combinaciones VZA-X/nº de piezas de convertidor estudiadas. Esta representación se

¹¹⁰ Los tiempos de tratamiento requeridos para alcanzar una mineralización próxima al 50 % corresponden con los denominados tiempos de semirreacción o tiempos de vida media para el proceso de mineralización.

acompaña de la *tabla 3.15*, la cual recoge los valores de E_a requeridos para llegar al 10 % de inhibición, valor a partir del cual se considera que el efluente tratado es no tóxico para este microorganismo, y los tiempos de tratamiento correspondientes.



Gráf. 3. 37- Porcentaje de inhibición de bioluminiscencia de *Vibrio fischeri* (indicador de toxicidad) en función de la energía acumulada para los sistemas VZA-X (matriz real y fuente de radiación UV-A natural).

Tabla 3. 15- Valores de E_a necesarios para alcanzar un porcentaje de inhibición de bioluminiscencia de *Vibrio fischeri* próximo al 10 % y tiempos de tratamiento requeridos.

Nº de piezas	Sistema			
	VZA-P25		VZA-TiO ₂	
	E_a (kJ·L ⁻¹)	t (min)	E_a (kJ·L ⁻¹)	t (min)
7	2.5	105	8.3	390
14	4.6	105	8.4	180
28	8.0	60	11.6	150

En base al *gráfico 3.37* y a la *tabla 3.15*, se infiere que, en términos de detoxificación, nuestro sistema parece ser más eficiente en comparación con el de LANIK s.r.o., alcanzando la

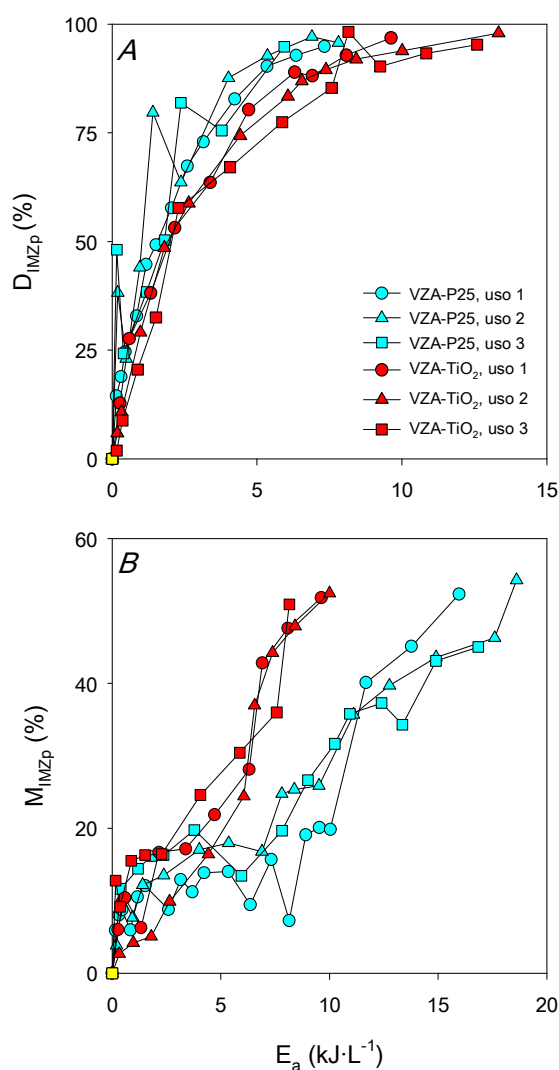
condición de no toxicidad para el organismo de control seleccionado a inferiores valores de E_a y, por tanto, con menores tiempos de tratamiento. Así, por ejemplo, el efluente tratado deja de ser tóxico a un valor de E_a de tan solo $2.5 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ con un tiempo de tratamiento de 105 min para VZA-P25/7 piezas, mientras que se requiere una energía de $8.3 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ y un tiempo de tratamiento de 390 min en el caso de VZA-TiO₂/7 piezas. Por lo general, para ambos sistemas, la detoxificación es más eficiente (requiere una menor E_a) cuando se trabaja con menor número de piezas de convertidor, si bien es cierto que requiere mayores tiempos, como también se apuntó para la degradación y mineralización.

Es importante resaltar que, para los 2 sistemas y los 3 números de piezas de convertidor, los perfiles de detoxificación obtenidos son, en todos los casos, descendentes, lo que indica que los intermedios de reacción generados en el proceso de degradación de IMZ, en las condiciones de trabajo adoptadas en esta Tesis, son menos tóxicos que el compuesto parental, lo que supone un aspecto ventajoso a tener en cuenta.

En lo que concierne a los ensayos de reutilización de los sistemas VZA-X, se optó por realizarlos con 7 piezas de convertidor fotocatalítico expuestas al sol, fundamentalmente, por las 2 razones siguientes:

- 1) La disponibilidad de un número limitado de unidades VZA-TiO₂ facilitadas, gratuitamente, por LANIK s.r.o.
- 2) Las compañías hortofrutícolas existentes en la isla dedicadas al sector platanero no generan caudales de agua contaminada con IMZ desmesurados, por lo que, de implementar esta técnica fotocatalítica, es probable que optasen por un menor número de piezas de convertidor por el menor coste económico que ello supone, a expensas de un mayor tiempo de tratamiento en el fotorreactor.

Por simplicidad, de los diferentes criterios discutidos anteriormente para comparar la fotoactividad de los sistemas VZA-X, para evaluar la capacidad de reutilización de los mismos se hará uso, únicamente, de la degradación y mineralización porcentuales de este pesticida, cuya evolución con la E_a queda reflejada en el *gráfico 3.38*.



Gráf. 3. 38- A) Degradación porcentual de IMZ en función de la energía acumulada, y B) mineralización porcentual en función de dicha energía para los diferentes usos de los sistemas VZA-X (matriz real y fuente de radiación UV-A natural. A) Recoge datos experimentales hasta una degradación de fungicida cercana al 95 %, y B) incluye datos hasta una mineralización de pesticida próxima al 50 %).

Del análisis del gráfico anterior se desprende, que los sistemas VZA-X pueden reutilizarse, al menos 3 veces consecutivas, para eliminar IMZ del efluente real seleccionado puesto que,

para cada sistema, tanto los perfiles de degradación como de mineralización para los diferentes usos muestran un desarrollo equivalente, lo que demuestra que no se produce desactivación gradual de estos sistemas fotocatalíticos.

3.5 Conclusiones

Para finalizar, se recogen los resultados más relevantes de este capítulo:

Características de los filtros empleados como soportes de P25 a escala laboratorio:

- ✓ Los filtros VA y VLD de LANIK s.r.o. constituyen materiales eminentemente no porosos en el dominio micro-mesoporoso.
- ✓ Su morfología superficial es irregular. Su composición química en la superficie es diferente, predominando el oxígeno y el aluminio en VA, y el carbono y el oxígeno en VLD.
- ✓ VA presenta una resistencia térmica adecuada. Por su parte, VLD es más sensible a la acción de la temperatura, experimentando una reducción másica bajo calcinación (450 – 650 °C), probablemente, como consecuencia de la combustión de los componentes volátiles del grafito y de la oxidación del mismo.

Comparativa de los métodos de deposición de TiO₂:

- ✓ Respecto a la masa depositada de P25, para las 3 técnicas de inmovilización (DC, A y V), se fijan cantidades superiores de fotocatalizador cuando se utiliza el filtro VLD como soporte. Para ambos soportes, la técnica DC da lugar a una de las menores masas depositadas, el aumento del tiempo de pulverización en el método aerográfico

conduce a mayores cantidades inmovilizadas de P25, y el secado en vacío en el proceso de deposición por aplicación de vacío da lugar a menores masas retenidas. Como posibles causas de este último comportamiento se barajan: la disminución de la estabilidad de las capas de catalizador como consecuencia de la succión, que podría favorecer su desprendimiento durante el proceso de inmovilización, y la mayor eficiencia del secado, que podría dar lugar a una menor retención de agua y etanol en la película.

- ✓ En cuanto al desprendimiento de P25, el grado de adherencia a ambos soportes logrado con las diferentes técnicas de inmovilización, y sus respectivas modificaciones, es elevado, con porcentajes de desprendimiento que no superan el 3 %. La liberación de catalizador es mayor cuando se utiliza el filtro VLD como soporte, para el cual se obtienen mayores masas inmovilizadas de P25; por tanto, recubrimientos con una importante cantidad de catalizador parecen ser proclives al desprendimiento. Para el sistema VA-P25, la técnica DC conduce a una peor adherencia de la película, mientras que para el VLD-P25 los 3 métodos dan lugar a una adhesión similar. En la deposición por A, la prolongación de la fase de pulverización perjudica la adherencia, mientras que el efecto en el desprendimiento de la presión de secado en el método de deposición por aplicación de V no ha sido dilucidado. Se recomienda expresar el desprendimiento de catalizador en términos relativos (porcentuales), referidos a la masa depositada de TiO_2 , en especial, a efectos de comparación, pues el desprendimiento en términos absolutos (masa desprendida) puede dar lugar a interpretaciones erróneas, como se ha podido observar en algunos de los trabajos consultados.

- ✓ En lo relativo a la fotoactividad, la degradación de fenol normalizada es superior en

el caso del sistema VA-P25, para las 3 técnicas de deposición y sus variantes correspondientes. Para este sistema, la mayor degradación específica se logra cuando se inmoviliza el catalizador mediante aplicación de V (a pesar de ser la cantidad depositada análoga a la conseguida mediante DC) debido, probablemente, a un reparto más uniforme del TiO_2 sobre la superficie del filtro, lo cual posibilitaría un mejor aprovechamiento de los fotones UV-A. Para el sistema VLD-P25, la degradación normalizada alcanza valores similares para los 3 métodos de deposición. Cuando se deposita el P25 mediante A, se produce un detrimento de la degradación específica de fenol al prolongar el tiempo de pulverización debido, posiblemente, al aumento de la masa depositada el cual, por un lado, puede favorecer la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados como consecuencia del incremento de la distancia de migración que han de recorrer estos portadores de carga y, por otro, al aprovechamiento limitado de la radiación por parte de las capas más internas de catalizador. La presión de secado en la inmovilización de P25 por aplicación de V no afecta a la degradación normalizada de fenol. La principal razón por la cual VLD-P25 presenta una inferior fotoactividad respecto a VA-P25 parece ser la absorción, por parte del filtro VLD, de una fracción importante de la radiación UV-A suministrada, como resultado de su coloración oscura, fotones que no son aprovechados por el TiO_2 .

- ✓ A pesar de que se seleccionó el método DC para continuar con el trabajo experimental de este capítulo por su sencillez de ejecución y su elevada autonomía, es la técnica de deposición por V, con secado a presión atmosférica, la que presenta un mejor equilibrio entre los diferentes criterios evaluados: eficiencia, economía e implementación técnica.

Optimización de las variables de deposición de TiO₂ por DC:

- ✓ Respecto al número de ciclos de deposición, en el intervalo estudiado (de 2 a 10 ciclos), su aumento conduce a un incremento lineal de la masa inmovilizada de P25. Se desaconseja un número de ciclos reducido, ya que la película generada parece carecer de estabilidad y compactación suficientes, y tiende al desprendimiento; asimismo, no se recomienda un número de ciclos elevado, pues merma la degradación de fenol específica. Por tanto, la opción idónea es recurrir a un número intermedio, puesto que posibilita una adherencia y una degradación de fenol normalizada satisfactorias. Independientemente del número de ciclos, los recubrimientos de P25 generados sobre los filtros VA y VLD no son uniformes, consecuencia directa de la irregularidad superficial de estos soportes. Las películas de TiO₂ generadas sobre VLD exhiben mayor rugosidad superficial y presentan impurezas, posiblemente, como resultado de la combustión de los componentes volátiles del grafito y su oxidación inicial durante la calcinación de las unidades VLD-P25. Estas impurezas podrían contribuir también a la inferior fotoactividad de este sistema.

- ✓ La calcinación mejora la adherencia del catalizador comercial P25 a los filtros utilizados como soportes, minimizándose su desprendimiento a 450 °C. La calcinación a mayores temperaturas aumenta el porcentaje de desprendimiento debido, probablemente, entre otras causas, a la volatilización de componentes del depósito fotocatalítico y, además, a la liberación de volátiles del grafito en el caso del sistema VLD-P25. Se determinó la fotoactividad de los sistemas VX-P25 calcinados a 450, 550 y 650 °C, esta última temperatura da lugar a la menor degradación específica de fenol, como consecuencia del menor contenido en

anatasa y los mayores tamaños de dominio cristalino de las fases anatasa y rutilo en las películas fotocatalíticas respecto a las otras 2 temperaturas evaluadas. La temperatura óptima de calcinación ha sido seleccionada tomando en consideración el sistema VA-P25, por su superior fotoactividad, siendo 550 °C la que permite aunar una buena adherencia del catalizador y la mayor degradación normalizada de fenol. La intensa *rutilización* observada al calcinar el sólido recuperado de la suspensión etanólica de P25 a 650 °C se mitiga, considerablemente, al inmovilizar la suspensión sobre los filtros y calcinar a esta temperatura, especialmente, en el caso de VLD, lo que podría estar relacionado con su elevada conductividad térmica.

- ✓ El incremento del grosor del soporte aumenta la masa depositada de catalizador y disminuye la penetrabilidad de la radiación UV-A, lo que perjudica la degradación normalizada de fenol. La penetrabilidad es inferior cuando se utiliza el filtro VLD, debido a la absorción de radiación por parte de este material. A pesar de que, en este capítulo, por razones técnicas, se optó por proseguir el trabajo experimental con el espesor original de los filtros VA y VLD (25 mm), la mejor opción es recurrir a un grosor reducido.

Ensayos previos a la eliminación fotocatalítica de IMZ:

- ✓ El efluente real presenta una concentración de este fungicida estable y moderada, inferior a 20 mg·L⁻¹. Su naturaleza no biodegradable y su carácter tóxico hacen imprescindible su adecuado tratamiento previa descarga a la red. Como pretratamiento, se precisa de una etapa de filtración que elimine microorganismos y partículas, para evitar su interferencia en el proceso fotocatalítico.
- ✓ En matriz real, a pH natural (~ 7.6), el IMZ experimenta fotólisis bajo radiación UV-A

artificial. Tras 120 min de iluminación, la degradación y la mineralización ascienden, aproximadamente, a 19 y 16 %, respectivamente.

- ✓ La capacidad de adsorción específica de este pesticida sobre los sistemas VX-P25 es muy baja ($< 0.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), resultando ligeramente superior en VLD-P25 debido a la mayor rugosidad superficial del recubrimiento fotocatalítico en este sistema. Los filtros VA y VLD, exentos de TiO_2 , no constituyen adsorbentes potenciales para la adsorción de este fungicida.
- ✓ El filtro VLD lixivia carbono, proceso que se intensifica bajo radiación UV-A artificial. El recubrimiento de TiO_2 no impide la liberación de este elemento al medio.

Eliminación fotocatalítica de IMZ a escala laboratorio:

- ✓ La degradación de IMZ en matrices pura y real mediante los sistemas VX-P25 sigue una cinética de orden aparente 1. La mineralización se rige por una cinética de orden aparente 0 en el caso del sistema VA-P25 en ambas matrices, mientras que para VLD-P25 adopta una cinética de orden aparente 2 en matriz real.
- ✓ La degradación de este fungicida en matriz real es ligeramente peor respecto a matriz pura, especialmente, para el sistema VLD-P25, debido, posiblemente, al bloqueo de centros de reacción de la película fotocatalítica por adsorción de sustancias distintas al IMZ presentes en el efluente real, y a la competición de las mismas por los radicales $\text{HO}\cdot$. Como sucedía con el fenol, VLD-P25 degrada peor el IMZ en ambas matrices en comparación con VA-P25: así, en matriz real, tras 120 min de irradiación, la degradación asciende a $\sim 94 \%$ y $\sim 75 \%$ para VA-P25 y VLD-P25, respectivamente. Tras 120 min de iluminación, la mineralización en matriz real llega a $\sim 39 \%$ y $\sim 20 \%$ para VA-P25 y VLD-P25, respectivamente.

- ✓ El sistema VA-P25 puede reutilizarse al menos 5 veces consecutivas en ambas matrices. El sistema VLD-P25 puede también reutilizarse en matriz pura, pero experimenta una desactivación paulatina, en términos de mineralización, en agua real.

Eliminación fotocatalítica de IMZ a escala semi-piloto:

- ✓ Tanto nuestro sistema (VZA-P25) como el fabricado por LANIK s.r.o. (VZA-TiO₂) son muy eficientes en la degradación de IMZ, en matriz real, bajo luz solar. Para ambos sistemas, se alcanza una conversión de fungicida cercana al 95 % a una energía acumulada de entre 7 y 9 kJ·L⁻¹.
- ✓ El sistema VZA-TiO₂ resulta más eficaz en la mineralización de este pesticida, alcanzando una mineralización próxima al 50 % a una energía acumulada de entre 6 y 12 kJ·L⁻¹. Por su parte, el sistema VZA-P25 requiere una energía ligeramente superior, entre 14 y 16 kJ·L⁻¹, para llegar a dicho grado de mineralización.
- ✓ El sistema VZA-P25 es más efectivo en términos de detoxificación, alcanzando la condición de no toxicidad para el organismo *Vibrio fischeri* a una inferior energía acumulada de entre 2 y 8 kJ·L⁻¹, frente a 8 – 12 kJ·L⁻¹ para el sistema VZA-TiO₂. Para ambos sistemas, los perfiles de detoxificación descendentes revelan que los intermedios de reacción generados durante la degradación del IMZ son menos tóxicos que el compuesto parental.
- ✓ Ambos sistemas pueden reutilizarse al menos 3 veces consecutivas en el tratamiento fotocatalítico del efluente real objeto de estudio.
- ✓ La compañía interesada en instaurar esta técnica de tratamiento para la eliminación

de IMZ de su/s efluente/s dispone de 2 opciones posibles: optar por un número elevado de piezas de convertidor fotocatalítico, lo que le permitiría reducir el tiempo de tratamiento en el fotorreactor a expensas de un mayor coste económico, o recurrir a un número reducido de piezas, lo que le permitiría un ahorro económico a costa de un superior tiempo de tratamiento. La opción idónea dependerá de las características y circunstancias de la empresa interesada.

- ✓ Para sistemas fotocatalíticos depositados con masas inmovilizadas de fotocatalizador muy distantes, como son los sistemas VZA-P25 (0.14 g P25·pieza⁻¹) y VZA-TiO₂ (2.39 g TiO₂·pieza⁻¹), se recomienda expresar la degradación y mineralización por unidad de pieza de convertidor fotocatalítico y no por unidad de masa depositada de catalizador. Esta última práctica podría dar lugar a interpretaciones erróneas al comparar ambos sistemas.

En base a las conclusiones expuestas, se puede afirmar que tanto el objetivo principal como los objetivos específicos de este capítulo han sido cubiertos satisfactoriamente. Los sistemas depositados con filtros VA y VZA (LANIK s.r.o.) como soportes constituyen una opción efectiva y viable para eliminar IMZ, tanto en matriz pura como real, bajo radiación UV-A artificial o luz solar. No se ha observado una sinergia de tipo carbono-TiO₂ al usar como soporte el filtro VLD de LANIK s.r.o., con grafito en su composición química.

3.6 Referencias

- [1] A. Ibhaddon y P. Fitzpatrick, «Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications,» *Catalysts*, vol. 3, nº 1, pp. 189-218, 2013.
- [2] M. Chong, B. Jin, C. Chow y C. Saint, «Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review,» *Water Research*, vol. 44, nº 10, pp. 2997-3027, 2010.

- [3] F. Sertori-Paschoalino, M. Paes-Paschoalino, E. Jordão y W. De Figueiredo-Jardim, «Evaluation of TiO₂, ZnO, CuO and Ga₂O₃ on the photocatalytic degradation of phenol using an annular-flow photocatalytic reactor,» *Open Journal of Physical Chemistry*, vol. 2, pp. 135-140, 2012.
- [4] S. Park, J.-H. Lee, K. Yoo, H.-J. Park, H. Kim y J. Lee, «Adhesion properties of inorganic binders for the immobilization of photocatalytic ZnO and TiO₂ nanopowders,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, nº 5-6, pp. 1461-1463, 2008.
- [5] H.-O. Park, M. Yu, S. Kang, S. Yang y Y.-J. Kim, «Comparison of cellular effects of titanium dioxide nanoparticles with different photocatalytic potential in human keratinocyte, HaCaT cells,» *Molecular & Cellular Toxicology*, vol. 7, nº 1, pp. 67-75, 2011.
- [6] S. Singh, H. Mahalingam y P. Singh, «Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review,» *Applied Catalysis A: General*, vols. 462-463, pp. 178-195, 2013.
- [7] L. Garcés-Giraldo, E. Mejía-Franco y J. Santamaría-Arango, «La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales,» *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1, nº 1, pp. 83-92, 2004.
- [8] A. Shan, T. Ghasi y S. Rashid, «Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 389, nº 1-2, pp. 1-8, 2010.
- [9] G. Plesch, M. Gorbár, U. Vogt, K. Jesenák y M. Vargová, «Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO₂ for photocatalytic applications,» *Materials Letters*, vol. 63, nº 3-4, pp. 461-463, 2009.
- [10] S. Alijani, A. Moghaddam, M. Vaez y J. Towfighi, «Characterization of TiO₂-coated ceramic foam prepared by modified sol-gel method and optimization of synthesis parameters in photodegradation of Acid Red 73,» *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 30, nº 10, pp. 1855-1866, 2013.
- [11] M. Micó, M. Arnaldos, T. De la Torre, C. Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, J. Doña-Rodríguez y J. Malfeito, «Heterogeneous photocatalysis using supported nano-TiO₂ for micropollutant elimination,» de *IOA World Congress & Exhibition*, Barcelona, 2015.
- [12] L. Du, W. Liu, S. Hu, Y. Wang y J. Yang, «Preparation and photocatalytic properties of macroporous honeycomb alumina ceramics used for water purification,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, nº 3, pp. 731-738, 2014.
- [13] E. Bailón-García, A. Elmouwahidi, M. Álvarez, F. Carrasco-Marín, A. Pérez-Cadenas y F. Maldonado-Hódar, «New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 201, pp. 29-40, 2017.
- [14] S. Yao, J. Li y Z. Shi, «Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants,» *Particuology*, vol. 8, nº 3, pp. 272-278, 2010.
- [15] A. Martins, A. Cazetta, O. Pezoti, J. Souza, T. Zhang, E. Pilau, T. Asefa y V. Almeida, «Sol-gel synthesis of new TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline,» *Ceramics International*, vol. 43, nº 5, pp. 4411-4418, 2017.
- [16] W. Oh, A. Jung y W. Ko, «Preparation of fullerene/TiO₂ composite and its photocatalytic effect,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 13, nº 7, pp. 1208-1214, 2007.
- [17] X. Men, Y. Wu, H. Chen, X. Fang, H. Su, S. Yin y W. Qin, «Facile fabrication of TiO₂/Graphene composite foams with enhanced photocatalytic properties,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 703, pp. 251-257, 2017.

- [18] A. Ashkarran, M. Fakhari, H. Hamideinezhad, H. Haddadi y M. Nourani, «TiO₂ nanoparticles immobilized on carbon nanotubes for enhanced visible-light photo-induced activity,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 4, nº 2, pp. 126-132, 2015.
- [19] P. Chen, F. Wang, Z.-F. Chen, Q. Zang, Y. Su, L. Shen, K. Yao, Y. Liu, Z. Cai, W. Lv y G. Liu, «Study on the photocatalytic mechanism and detoxicity of gemfibrozil by a sunlight-driven TiO₂/carbon dots photocatalyst: The significant roles of reactive oxygen species,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 204, pp. 250-259, 2017.
- [20] D. Hao, Z. Yang, C. Jiang y J. Zhang, «Synergistic photocatalytic effect of TiO₂ coatings and p-type semiconductive SiC foam supports for degradation of organic contaminant,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, pp. 196-202, 2014.
- [21] Y. Ochoa, Y. Ortegón y J. Rodríguez-Páez, «Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de Acach en el sistema,» *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia*, nº 52, pp. 29-40, 2010.
- [22] J. Araña, J. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González-Díaz, J. Navío y M. Macías, «Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 100, nº 1-2, pp. 346-354, 2010.
- [23] D. Regonini, A. Alves, F. Berutti y F. Clemens, «Effect of Aging Time and Film Thickness on the Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Sol-Gel Photoanodes,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 2014, pp. 1-10, 2014.
- [24] E. Blanco, J. González-Leal y M. Ramírez-del Solar, «Photocatalytic TiO₂ sol-gel thin films: Optical and morphological characterization,» *Solar Energy*, vol. 122, pp. 11-23, 2015.
- [25] Y. Chen, E. Stathatos y D. Dionysiou, «Microstructure characterization and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ films with ultrafine anatase nanocrystallites,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, nº 10, pp. 1944-1950, 2008.
- [26] L. Ćurkovic, D. Ljubas, S. Šegota y I. Bačić, «Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO₂ films,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 604, pp. 309-316, 2014.
- [27] R. Liang, A. Hu, M. Hatat-Fraile y N. Zhou, «Development of TiO₂ Nanowires for Membrane Filtration Applications,» de *Nanotechnology for Water Treatment and Purification*, Springer, 2014, pp. 47-77.
- [28] C. Ryu, M.-S. Kim y B.-W. Kim, «Photodegradation of alachlor with the TiO₂ film immobilised on the glass tube in aqueous solution,» *Chemosphere*, vol. 53, nº 7, pp. 765-771, 2003.
- [29] A. El-Sheikh, Y. Al-Degs, A. Newman y D. Lynch, «Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted degradation of 3-chlorophenol,» *Separation and Purification Technology*, vol. 54, nº 1, pp. 117-123, 2007.
- [30] J. Matos, J. Laine, J.-M. Hermann, D. Uzcategui y J. Brito, «Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, nº 1-4, pp. 461-469, 2007.
- [31] E. Carpio, P. Zuñiga, S. Ponce, J. Solís, J. Rodríguez y W. Estrada, «Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 228, nº 1-2, pp. 293-298, 2005.

- [32] S. Shironita, K. Mori, T. Shimizu, T. Ohmichi, N. Mimura y H. Yamashita, «Preparation of nano-sized platinum metal catalyst using photo-assisted deposition method on mesoporous silica including single-site photocatalyst,» *Applied Surface Science*, vol. 254, nº 23, pp. 7604-7607, 2008.
- [33] M. López-Muñoz, R. Van Grieken, J. Aguado y J. Marugán, «Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts,» *Catalysis Today*, vol. 101, nº 3-4, pp. 307-314, 2005.
- [34] K. Tennakone, C. Tilakaratne y I. Kottegoda, «Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 87, nº 2, pp. 177-179, 1995.
- [35] C. Ao, M. Leung, R. Lam, D. Leung, L. Vrijmoed, W. Yam y S. Ng, «Photocatalytic decolorization of anthraquinonic dye by TiO₂ thin film under UVA and visible-light irradiation,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 129, nº 1-3, pp. 153-159, 2007.
- [36] N. Daneshvar, D. Salari, A. Niaei, M. Rasoulifard y A. Khataee, «Immobilization of TiO₂ Nanopowder on Glass Beads for the Photocatalytic Decolorization of an Azo Dye C.I. Direct Red 23,» *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 40, pp. 1605-1617, 2005.
- [37] A. Khataee, M. Pons y O. Zahraa, «Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, nº 1, pp. 451-457, 2009.
- [38] A. Fostier, M. Silva-Pereira, S. Rath y J. Guimarães, «Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles,» *Chemosphere*, vol. 72, nº 2, pp. 319-324, 2008.
- [39] M. Fabiyi y R. Skelton, «Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 132, nº 1-2, pp. 121-128, 2000.
- [40] V. Bessergenev, M. Mateus, I. Morgado, M. Hantusch y E. Burkel, «Photocatalytic reactor, CVD technology of its preparation and water purification from pharmaceutical drugs and agricultural pesticides,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 312, pp. 306-316, 2017.
- [41] C.-F. Liu, C. Huang, C.-C. Hu, Y. Juang y C. Huang, «Photoelectrochemical degradation of dye wastewater on TiO₂-coated titanium electrode prepared by electrophoretic deposition,» *Separation and Purification Technology*, vol. 165, pp. 145-153, 2016.
- [42] S. Ramasundaram, M. Gashaw-Seid, J. Wan-Choe, E.-J. Kim, Y. Chul-Chung, K. Cho, C. Lee y S. Won-Hong, «Highly reusable TiO₂ nanoparticle photocatalyst by direct immobilization on steel mesh via PVDF coating, electrospaying, and thermal fixation,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 306, pp. 344-351, 2016.
- [43] M. Jiménez, M. Maldonado, E. Rodríguez, A. Hernández-Ramírez, E. Saggioro, I. Carra y J. Sánchez-Pérez, «Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 90, nº 1, pp. 149-157, 2015.
- [44] D. Santiago, M. Espino-Estévez, G. González, J. Araña, O. González-Díaz y J. Doña-Rodríguez, «Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO₂ photoreactor,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, p. 1-9, 2015.

- [45] M. Jiménez-Tototzintle, I. Oller, A. Hernández-Ramírez, S. Malato y M. Maldonado, «Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂/H₂O₂ solar photocatalysis,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 273, p. 205–213, 2015.
- [46] L. f. ceramics, «Vukopor® A Ceramic Foam Filters, Technical Data Sheet,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/wehSCP>. [Último acceso: 19 febrero 2017].
- [47] L. f. ceramics, «Vukopor® LD Ceramic Foam Filters, Technical Data Sheet,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/P7bhYn>. [Último acceso: 19 febrero 2017].
- [48] G. Plesch, M. Vargová, U. Vogt, M. Gorbár y K. Jenesák, «Zr doped anatase supported reticulated ceramic foams for photocatalytic water purification,» *Materials Research Bulletin*, vol. 47, nº 7, pp. 1680-1686, 2012.
- [49] A. El-Kalliny, S. Ahmed, L. Rietveld y P. Appel, «Immobilized photocatalyst on stainless steel woven meshes assuring efficient light distribution in a solar reactor,» *Drinking Water Engineering and Science*, vol. 7, pp. 41-52, 2014.
- [50] D. Chen e Y. Chen, «Preparation and Photocatalytic Performance of TiO₂ Immobilized on Fiberglass Cloth,» *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 7, nº 4, pp. 269-272, 2016.
- [51] SEGAI, «Servicio de Análisis Térmico,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/t0y2XB>. [Último acceso: 19 febrero 2017].
- [52] C. d. A. a. I. I. d. I. U. C. d. Madrid, «Difracción de Rayos X,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/cl0UKC>. [Último acceso: 19 febrero 2017].
- [53] S. C. d. A. a. I. I. d. I. U. d. Málaga, «Unidad Difracción de Rx,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/lm0Jq6>. [Último acceso: 23 febrero 2017].
- [54] W. L. e. libre, «Ley de Bragg,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/K3rpaO>. [Último acceso: 23 febrero 2017].
- [55] E. Industries, «Aeroxide®, Aerodisp® and Aeroperl® Titanium Dioxide as Photocatalyst, Technical Information 1243,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/dOdURh>. [Último acceso: 19 febrero 2017].
- [56] M. Espino-Estévez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 2016.
- [57] S. Alijani, M. Vaez y A. Moghaddam, «Photocatalytic Degradation of Acid Red 73 Using TiO₂ Nanoparticles Immobilized on Alumina Foam,» *International Journal of Environmental Science and Development*, vol. 5, nº 1, pp. 104-107, 2014.
- [58] F. 2. s.l., «Pistola aerográfica de retoque P-9 E,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/ZZKsd8>. [Último acceso: 20 febrero 2017].
- [59] Hidraflex, «Compresor de aire ABAC Start O15,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/ysDeEE>. [Último acceso: 20 febrero 2017].
- [60] M. Nawi, Y. Ngoh y S. Zain, «Photoetching of Immobilized TiO₂-ENR₅₀-PVC Composite for Improved Photocatalytic Activity,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1-12, 2012.
- [61] D. Hao, Z. Yang, C. Jiang y J. Zhang, «Photocatalytic Activities of TiO₂ Coated on Different Semiconductive SiC Foam Supports,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, nº 11, pp. 1074-1078, 2013.
- [62] ASTM, «ASTM Designation: D 3359-97 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/v4261s>. [Último acceso: 24 febrero 2017].

- [63] U. o. D. R. I. (UDRI), «ASTM D 3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/5IUe8o>. [Último acceso: 24 febrero 2017].
- [64] M. Espino-Estévez, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Navío, D. Fernández-Hevia y J.M. Doña-Rodríguez, «Enhancement of stability and photoactivity of TiO₂ coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 279, pp. 488-497, 2015.
- [65] T. Scientific, «Eutech Instruments Water Analysis Solutions,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/WDq8gk>. [Último acceso: 20 abril 2017].
- [66] L. Fernández-Velasco, *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, 2012.
- [67] N. Barka, I. Bakas, S. Qourzal, A. Assabbane y A. Ait-Ichou, «Degradation of Phenol in Water by Titanium Dioxide Photocatalysis,» *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 29, nº 3, pp. 1055-1060, 2013.
- [68] J. Carbajo-Olleros, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- [69] D. Portillo-Carrizo, *Tesis Doctoral*, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 2013.
- [70] Ebay, «Phillips HB 175 Facial Tanner Sun Lamp,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/80H0XU>. [Último acceso: 20 abril 2017].
- [71] Ebay, «Tetratrac aquarium air pump kit,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/7yWLIF>. [Último acceso: 20 abril 2017].
- [72] S. Thota, S. Tirukkovalluri y S. Bojja, «Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Methyl Red with Codoped Titania,» *Journal of Catalysis*, vol. 2014, pp. 1-7, 2014.
- [73] L. Karimi, S. Zohoori y M. Yazdanshenas, «Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst,» *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 18, nº 5, pp. 581-588, 2014.
- [74] H. Sohrabi, S. Tabaian, H. Omidvar, M. Sajjadnejad y A. Mozafari, «Synthesis of Nanostructured TiO₂ Coatings by Sol-Gel Method: Structural and Morphological Studies,» *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, vol. 46, pp. 414-422, 2016.
- [75] H. Sohrabi, A. Mozafari, M. Sajjadnejad, S. Tabaian y H. Omidvar, «Influence of operational parameters on the TiO₂ photocatalytic degradation of Methylene blue,» *Materials Science and Technology*, vol. 32, nº 12, pp. 1282-1288, 2016.
- [76] M. Rismanchian, F. Golbabaie, Y. Mortazavi, G. Pourtaghi, A. Foroushani y P. Nassiri, «A Comparative Evaluation of TiO₂ Suspension Coating Techniques: A Novel Technique to Achieve Optimal Thickness and Uniformity of Photocatalytic Film,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1-9, 2012.
- [77] Y. Chen y D. Dionysiou, «Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO₂ films coated on stainless steel,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 69, pp. 24-33, 2006.
- [78] Y. Chen y D. Dionysiou, «Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO₂ films prepared by the P25 powder-modified sol-gel method,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 244, nº 1-2, pp. 73-82, 2006.
- [79] G. Wang, L. Xu, J. Zhang, T. Yin y D. Han, «Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders (P25) via Calcination Treatment,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1-9, 2012.

- [80] I. Rodríguez-Sánchez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Córdoba, 2008.
- [81] S. Speakman, «Estimating crystallite size using XRD,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/FyfcH5>. [Último acceso: 6 marzo 2017].
- [82] U. d. A. Q.d. I. C. d. R. d. I. (ICRA), «Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC),» [En línea]. URL: <https://goo.gl/oHCZIO>. [Último acceso: 18 marzo 2017].
- [83] H. b. right, «Importancia de la medición del Carbono Orgánico Total. Aplicación: análisis para agua potable,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/4Axmt5>. [Último acceso: 18 marzo 2017].
- [84] S. E. i. S. A. a. m. instruments, «TOC-L, TOC analyzers, 680 °C combustion catalytic oxidation method measurement principles,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/kgedIV>. [Último acceso: 18 marzo 2017].
- [85] i. y. p. q. Drogallega: material de laboratorio, «Sistema de análisis de toxicidad Microtox,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/cemz8s>. [Último acceso: 19 marzo 2017].
- [86] D. Santiago-García, *Tesis Doctoral*, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 2015.
- [87] ABOATOX, «1243-500 BioTox™ Kit: Instructions for use,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/dPNeiZ>. [Último acceso: 19 marzo 2017].
- [88] J. González-Velasco, J. González-Marcos, M. González-Marcos, J. Gutiérrez-Ortiz y M. Gutiérrez-Ortiz, *Cinética Química aplicada*, Editorial Síntesis S.A., 1999.
- [89] S. Ecosystem Environmental Services, *Reactor fotocatalítico solar SOLARDETOX® ACADUS-2010/0.25 SOLARDRIVEN*, 2011.
- [90] S. A. C. E. Cáncer, «Prevención y detección temprana del cáncer de piel: ¿Qué es la radiación UV?,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/JQyKTb>. [Último acceso: 1 abril 2017].
- [91] A. Afzali y S. Maghsoodlou, «Nanofiber membranes: A practical guide,» de *Nanostructured polymer blends and composites in textiles*, Apple Academic Press, Inc., 2016.
- [92] E. Criado, M. Barba y J. Cardin, «Caracterización de grafitos empleados en refractarios,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 28, nº 2, pp. 105-115, 1989.
- [93] R. S. o. Chemistry, «Electronic Supplementary Material (ESI) for Physical Chemistry Chemical Physics,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/pnqgLt>. [Último acceso: 10 abril 2017].
- [94] N. M. o. A. M. (NMAM), «Silica, crystalline, by XRD (filter redeposition),» 2003. [En línea]. URL: <https://goo.gl/VJ5b0z>. [Último acceso: 10 abril 2017].
- [95] W. L. e. libre, «Corindón,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/YZudQy>. [Último acceso: 15 junio 2017].
- [96] D. d. epónimos, «Indialita,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/72YCsX>. [Último acceso: 15 junio 2017].
- [97] W. L. e. libre, «Cuarzo,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/bF211W>. [Último acceso: 15 junio 2017].
- [98] W. L. e. libre, «Mullita,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/6i8ilu>. [Último acceso: 15 junio 2017].
- [99] W. L. e. libre, «Cristobalita,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/IQZleK>. [Último acceso: 15 junio 2017].
- [100] W. L. e. libre, «Grafito,» [En línea]. Available: <https://goo.gl/I7UwNm>. [Último acceso: 15 junio 2017].

- [101] J. Xu, F. Wang, W. Liu y W. Cao, «Nanocrystalline N-Doped TiO₂ Powders: Mild Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Degradation of Phenol under Visible Light Irradiation,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, pp. 1-7, 2013.
- [102] C. c. I. m. d. Vernier, «Reflexión y absorción de la luz,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/ixQEiW>. [Último acceso: 16 abril 2017].
- [103] J. Montañez, S. Gómez, A. Santiago y L. Pierella, «TiO₂ Supported on HZSM-11 Zeolite as Efficient Catalyst for the Photodegradation of Chlorobenzoic Acids,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 26, nº 6, pp. 1191-1200, 2015.
- [104] M. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo y V. Murugesan, «Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO₂,» *Chemosphere*, vol. 63, nº 6, pp. 1014-1021, 2006.
- [105] M. Moraes Lopes de Jesus, J. Trajano da Silva Neto, G. Timò, P. Perdigão Paiva, M. Dantas y A. de Mello Ferreira, «Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on TiO₂ and TiO₂/SiO₂ composite films for photovoltaic module cover glass,» *Applied Adhesion Science*, vol. 3, nº 5, pp. 1-9, 2015.
- [106] D. Kanakaraju, B. Glass y M. Oelgemöller, «Heterogeneous photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment,» de *Green materials for energy, products and depollution. Environmental chemistry for a sustainable World*, Springer, 2013, pp. 69-134.
- [107] M. Ye, M. Lv, C. Chen, J. Iocozzia, C. Lin y Z. Lin, «Design, fabrication, and modification of cost-effective nanostructured TiO₂ for solar energy applications,» de *Low-cost nanomaterials: toward greener and more efficient energy applications*, Springer, 2014, pp. 9-54.
- [108] J. Chavarría-Cruz, *Trabajo Fin de Grado*, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental de la Universidad Politécnica de Cataluña, 2016.
- [109] F. C. C. d. A. (FCCA), «Software para el cálculo directo de la alcalinidad,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/sTZuWT>. [Último acceso: 3 mayo 2017].
- [110] F. C. C. d. A. (FCCA), «Software para el cálculo directo de la dureza,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/N4ngBr>. [Último acceso: 3 mayo 2017].
- [111] U. d. L. P. d. G. C. (ULPGC), «Análisis de aguas,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/90cC2J>. [Último acceso: 3 mayo 2017].
- [112] EcuRed, «Clasificaciones químicas del agua,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/D74pwx>. [Último acceso: 3 mayo 2017].
- [113] J. Viñas, «Divulgameteo,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/TA2IYo>. [Último acceso: 1 junio 2017].
- [114] Canarias7, «La *panza de burro*, nuestro pequeño efecto invernadero,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/RwtKIC>. [Último acceso: 1 junio 2017].
- [115] B. Suárez Falcón, «Foro Nikonistas. Donkey Belly,» [En línea]. URL: <https://goo.gl/bDTDms>. [Último acceso: 2 junio 2017].



Conclusiones generales

y líneas futuras



“Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano”

Isaac Newton (1643 – 1727)

Conclusiones generales y Líneas futuras

Conclusiones generales

El desarrollo de la presente Tesis ha permitido extraer las siguientes conclusiones de carácter general:

- 1) En la actualidad, existen compañías hortofrutícolas que prescinden del tratamiento de los efluentes generados contaminados con pesticida, y los descargan directamente a la red de alcantarillado público, lo que supone un problema medioambiental importante, que es crucial abordar.
- 2) En el caso concreto del IMZ, en función del método de aplicación del fungicida en la cooperativa hortofrutícola, se generan 2 tipos de efluentes diferentes: una corriente con elevada carga de fungicida, en torno a $400 - 450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, derivada del sistema de pulverización, y otra con carga moderada, próxima a $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que resulta del sistema cascada o *drencher*. En esta Tesis, se han tratado con éxito ambos efluentes, por medio de adsorción con carbón activado y fotocátalisis heterogénea *soportada*, respectivamente.
- 3) Se ha logrado producir carbones activados de bajo coste y origen renovable, con parámetros texturales equiparables a los comerciales, empleando como materia prima un desecho lignocelulósico abundante en las inmediaciones del Campus Universitario de Tafira: los desechos de poda de palmera canaria. Asimismo, se ha utilizado también este desecho como adsorbente natural para la descontaminación de aguas. Por tanto, se han trazado 2 posibles estrategias de revalorización de este residuo vegetal, el cual tiende a acumularse en los palmerales, especialmente en los

no urbanos, constituyendo un problema medioambiental, al actuar como desencadenante y propagador de incendios.

- 4) En la síntesis de los carbones activados a partir de este precursor de origen agrícola mediante impregnación con H_3PO_4 y activación-carbonización bajo atmósfera autogenerada, de las 3 temperaturas evaluadas (450, 550 y 650 °C), la intermedia parece ser la más apropiada en términos texturales y de adsorción. Asimismo, como consecuencia del tratamiento ácido del precursor y su activación-carbonización en atmósfera autogenerada, los carbones activados resultantes presentan naturaleza ácida, que los convierte en materiales adecuados para la adsorción de especies catiónicas en fase acuosa (p.ej., metales pesados). El carácter hidrofílico de los carbones producidos no es deseable para la eliminación de sustancias orgánicas, como el IMZ. Los contenidos en cenizas son considerables, por lo que se aconseja la desmineralización de los carbonizados.
- 5) La eliminación de IMZ en matriz pura por parte de los carbones sintetizados se ve favorecida a temperatura prácticamente ambiental en nuestra región, 25 °C, y a valor de pH inicial 7. En tales condiciones, los porcentajes de eliminación del fungicida logrados por los carbones derivados de los restos de poda de palmera canaria alcanzan valores próximos al correspondiente al comercial de referencia, en especial, para el adsorbente sintetizado a 550 °C.
- 6) Los restos de poda de palmera canaria pueden emplearse a modo de biosorbente para retirar este pesticida de fase acuosa, siempre y cuando el pH del medio se mantenga en condiciones ácidas, a fin de evitar la lixiviación de lignina, que perjudica el correcto desarrollo del proceso de adsorción.

- 7) Para la tipología de sistema de adsorción evaluado en esta Tesis, carbón activado/IMZ, las propiedades texturales de este adsorbente parecen ejercer un mayor efecto que sus características químicas en la eliminación de esta sustancia.
- 8) En términos de consumo de agua, la ruta de síntesis de carbones activados implementada puede considerarse sostenible, puesto que el gasto de este recurso es inferior a la cantidad de agua contaminada con IMZ que puede ser tratada.
- 9) En la adsorción de IMZ del efluente real mediante carbones activados comerciales, en formatos polvo y tela, la matriz parece no ejercer un efecto significativo en la eliminación de este pesticida. Al contrario de lo indicado en numerosos trabajos, para esta aplicación específica, las telas evaluadas no ofrecen ningún tipo de ventaja frente a los carbones en polvo, ni en términos cinéticos, ni de equilibrio, ni de reutilización, tampoco en lo relativo a su manejo. La tasa de eliminación porcentual de IMZ consigue mantenerse relativamente estable para estos materiales durante 2 – 3 usos consecutivos, tras lo cual debería implementarse su regeneración o bien buscar otra alternativa de uso o gestión.
- 10) Para los carbones comerciales en polvo, con mejor comportamiento en la remoción de este pesticida desde matriz real, se logra una elevada reducción de la concentración inicial de IMZ (400 – 450 mg·L⁻¹), superior al 98 %, a cortos tiempos de tratamiento (1 – 5 min); sin embargo, ello no permite disminuir la concentración por debajo del valor máximo establecido en la normativa (0.05 mg·L⁻¹), motivo por el cual se debería combinar con otra técnica de tratamiento (p.ej., TiO₂/UV *soportada*).
- 11) De los 3 métodos evaluados de deposición de P25 sobre los soportes macroporosos reticulados (*dip-coating*, aerografía y vacío), la aplicación de vacío, con la fase de

secado a presión atmosférica, se posiciona como la opción más atractiva, pues muestra el mejor equilibrio entre los diferentes criterios considerados (eficiencia, economía y técnica). No obstante, se seleccionó el método *dip-coating* para proseguir con el trabajo experimental, dada su mayor autonomía.

- 12) Independientemente del método de deposición utilizado, los sistemas fotocatalíticos generados muestran una adherencia adecuada del fotocatalizador a los soportes.
- 13) Para la técnica de *dip-coating*, se ha comprobado que un número intermedio de ciclos de deposición (en torno a 5), una temperatura moderada de calcinación (próxima a 550 °C) y el menor grosor del soporte (alrededor de 5 mm) constituyen las condiciones óptimas, que favorecen tanto la adherencia del catalizador como la degradación normalizada de fenol.
- 14) Los sistemas VA-P25 se comportan mejor en la degradación fotocatalítica de fenol e IMZ (en este caso, tanto en matriz pura como real) en comparación con los VLD-P25. La utilización del filtro VLD, con grafito en su composición, a modo de soporte de fotocatalizadores no es aconsejable debido a su inferior estabilidad térmica, y a los fenómenos de absorción de radiación UV-A y lixiviación de carbono que experimenta.
- 15) En la eliminación fotocatalítica del IMZ, el efecto matriz es poco significativo, siendo más sensible el sistema VLD-P25.
- 16) Los sistemas VA-P25 se pueden reutilizar como mínimo 5 veces consecutivas, en ambas matrices, manteniendo las tasas de degradación y mineralización de IMZ en valores adecuados, sin necesidad de aplicar limpiezas entre ciclos. El sistema VLD-P25 experimenta una desactivación gradual con el avance de los usos en matriz

real en términos de mineralización.

- 17) No se observa sinergia TiO_2 -carbono para esta aplicación específica y en las condiciones de operación adoptadas en esta Tesis, como sí han podido observar otros investigadores en sus trabajos; de hecho, en este caso, dicha combinación resulta perjudicial.
- 18) Los sistemas VZA-X, tanto sintetizados como comerciales, resultan adecuados para el tratamiento a escala semi-piloto del efluente cascada, aprovechando la luz solar como fuente natural de radiación UV-A, incluso en condiciones solares desfavorables. De este modo, permiten alcanzar una conversión del fungicida próxima al 95 % a baja energía acumulada, inferior a $10 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 19) El sistema de LANIK s.r.o. (VZA- TiO_2) parece comportarse mejor en términos de mineralización, mientras que el sintetizado en esta Tesis (VZA-P25) parece mostrar un mejor comportamiento en la detoxificación del efluente real. En cualquier caso, los perfiles de inhibición de bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* son descendentes, lo que indica que los intermedios de reacción resultan menos tóxicos que el compuesto parental.
- 20) Ambos sistemas pueden reutilizarse como mínimo 3 veces consecutivas, sin proceder a su limpieza entre usos sucesivos.
- 21) Respecto al efecto del número de convertidores fotocatalíticos expuestos a radiación solar, si la compañía hortofrutícola en la que se vaya a instaurar este sistema no requiere tiempos de tratamiento forzosamente reducidos, se recomienda optar por un menor número de convertidores, lo que se traduce en un descenso de la inversión capital; por el contrario, si el tiempo de tratamiento ha de ser obligatoriamente corto,

se aconseja recurrir a un mayor número de piezas, a expensas de un mayor desembolso económico.

- 22) Con los sistemas VZA-P25 y VZA-TiO₂, se consigue reducir la concentración de fungicida en matriz real por debajo del límite máximo permitido en la legislación para su vertido en la red. Por tanto, esta tecnología resulta adecuada para el tratamiento del efluente generado por el sistema cascada, y podría implementarse a continuación de la adsorción con carbón activado en el tratamiento del efluente generado por el sistema de pulverización a fin de cumplir con la normativa vigente.

Líneas futuras

A raíz del trabajo experimental desarrollado en esta Tesis, se considera necesario seguir investigando en la fase de lavado de los carbonizados en la síntesis de carbones activados, para reducir el consumo de agua y de tiempo, e incrementar la sostenibilidad del proceso de producción. También sería interesante implementar métodos de activación-carbonización no térmicos, que permitieran una reducción del gasto energético en el proceso de fabricación de estos adsorbentes. Una posible línea de trabajo, con mucho potencial, sería la búsqueda de alternativas a la regeneración de estos adsorbentes.

En lo referente a la fotocatalisis heterogénea *soportada*, es imprescindible continuar con la búsqueda de soportes adecuados, que ofrezcan el mayor número de ventajas posibles. En el caso particular de los sistemas fotocatalíticos utilizados a escala semi-piloto en esta Tesis para la degradación de IMZ, se requiere continuar con su estudio para discernir, entre otros aspectos, las posibles causas de los diferentes comportamientos observados en términos de mineralización y detoxificación para ambos sistemas.



Anexo

Contribuciones científicas



“La ciencia más útil es aquella cuyo fruto es el más comunicable”

Leonardo da Vinci (1452 – 1519)

Contribuciones científicas

En este anexo, se incluyen las comunicaciones en congresos internacionales y publicaciones en las que se recogen resultados derivados de esta Tesis:

Paneles en congresos internacionales

- 1) *Adsorption of Imazalil from water onto Phoenix canariensis fronds and a derived activated carbon.* M.A. Martín-González, J. Araña, P. Susial, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña. IWA World Water Congress & Exhibition, 21 – 26 de septiembre de 2014, Lisboa (Portugal).

- 2) *Removal of Imazalil from real wastewater through heterogeneous photocatalysis using alumina and graphite foams as supports.* O. González-Díaz, M.A. Martín-González, C. Fernández-Rodríguez, P. Susial, O. Domínguez-Santana, J.M. Doña-Rodríguez. 9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis (SPEA9), 13 – 17 de junio de 2016, Estrasburgo (Francia).

- 3) *Removal of Imazalil from an agro-industrial effluent with TiO₂ supported on macroporous filters.* M.A. Martín-González, C. Fernández-Rodríguez, J.M. Doña-Rodríguez, P. Susial, O. Domínguez-Santana, O. González-Díaz. International Conference on Chemical and Biochemical Engineering, 24 – 26 de julio de 2017, Las Palmas de Gran Canaria (España).

Publicaciones

- 1) *Reuse of Phoenix canariensis palm frond mulch as biosorbent and as precursor of activated carbons for the adsorption of Imazalil in aqueous phase.*

M.A. Martín-González, O. González-Díaz, P. Susial, J. Araña, J.A. Herrera-Melián, J.M. Doña-Rodríguez, J. Pérez-Peña. *Chemical Engineering Journal* 245 (2014), 348 – 358.

2) *Palm tree mulch as substrate for primary treatment wetlands processing high strength urban wastewater*¹¹¹. J.A. Herrera-Melián, A. González-Bordón, M.A. Martín-González, P. García-Jiménez, M. Carrasco, J. Araña. *Journal of Environmental Management* 139 (2014), 22 – 31.

3) *Clogging reduction and removal of hormone residues with laboratory-scale vertical flow organic-based filter and hybrid wetland*¹¹¹. J.A. Herrera-Melián, M.E. Torres-Padrón, A. Betancor-Abreu, Z. Sosa-Ferrera, J.J. Santana-Rodríguez, M.A. Martín-González, J. Araña, R. Guedes-Alonso. *International Journal of Environmental Science & Technology* 12 (2015), 1039 – 1052.

Asimismo, en el momento de redacción de este anexo, se dispone de una publicación con título *Photocatalytic removal of Imazalil from wastewater through TiO₂ supported on macroporous reticulated filters with different chemical composition* que está en fase de últimas correcciones, por parte de los autores (M.A. Martín-González, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, P. Susial, O. González-Díaz), para su próxima remisión a revista indexada con factor de impacto. Además, se tiene avanzada la redacción de una publicación correspondiente a la segunda parte del capítulo 2.

La síntesis, caracterización y aplicación de carbones activados a partir de desechos constituye una línea de investigación afianzada a nivel nacional e internacional, pero no en

¹¹¹ Artículos que recogen resultados de la caracterización de los restos de poda de palmera canaria realizada en esta Tesis.

nuestra comunidad autónoma, pudiendo considerarse como punto de partida en la ULPGC las investigaciones previas llevadas a cabo por los Directores y la Doctoranda, las cuales dieron lugar a las comunicaciones científicas que se detallan a continuación y que sirven de base para el capítulo 2 de esta Tesis:


Paneles en congresos internacionales correspondientes a estudios previos relacionados con esta Tesis

- 1) *Reuse and valorization of waste from banana cultivation to produce activated carbon.* M.A. Martín-González, P. Susial. ANQUE International Congress of Chemical Engineering “Innovating for the future”, 24 – 27 de junio de 2012, Sevilla (España).
- 2) *Adsorption of methylene blue on activated carbon prepared from banana leaf.* M.A. Martín-González, P. Susial. ANQUE International Congress of Chemical Engineering “Innovating for the future”, 24 – 27 de junio de 2012, Sevilla (España).
- 3) *Effect of precursor particle size in activated carbon porous structure. Removal of Imazalil Sulphate from water.* M.A. Martín-González, J.M. Doña-Rodríguez, P. Susial, O. González-Díaz, R. Susial, Y.C. Clavijo-Hernández, J.A. Herrera-Melián, J. Araña, J. Pérez-Peña. VIII International Congress of ANQUE: Science and Technology of Materials, 1 – 4 de julio de 2014, Madrid (España).
- 4) *Comparison between banana foliage powder and a derived activated carbon in the removal of a fungicide from water.* M.A. Martín-González, P. Susial, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, R. Susial, Y.C. Clavijo-Hernández, J.A. Herrera-Melián, J. Araña, J. Pérez-Peña. VIII International Congress of ANQUE: Science and Technology of Materials, 1 – 4 de julio de 2014, Madrid (España).

Publicaciones correspondientes a estudios previos relacionados con esta Tesis

- 1) *Evaluación de los residuos del café como carbón activado*. P. Susial, M.S. Fleitas-Santana, M.A. Martín-González. Ingeniería Química 492 (2011), 72 – 77.
- 2) *Producción de carbones activados de bajo coste por caracterización y aprovechamiento de la hoja de platanera*. P. Susial, M.A. Martín-González. Ingeniería Química 513 (2013), 42 – 49.
- 3) *Preparation of activated carbons from banana leaves by chemical activation with phosphoric acid. Adsorption of methylene blue*. Revista Mexicana de Ingeniería Química 12, 3 (2013), 595 – 608.

Por último, durante el desarrollo de esta Tesis, la Doctoranda también participó activamente en otras investigaciones afines a la misma. Este es el caso del empleo de carbones activados de síntesis propia y comerciales en polvo para la eliminación simultánea de 23 fármacos en matriz real procedente de la etapa de microfiltración de una planta de tratamiento de aguas residuales. Fruto de este estudio, surge una publicación en la que se está trabajando actualmente, y la siguiente participación en el II Workshop “Estudio, Aprovechamiento y Gestión del Agua en Terrenos e Islas Volcánicas” (21 – 23 de enero de 2015, Las Palmas de Gran Canaria, España): *Eliminación de microcontaminantes orgánicos mediante tratamientos avanzados para un uso potable indirecto de aguas regeneradas* (C. Fernández-Rodríguez, C. Afonso-Olivares, M.A. Martín-González, R.J. Ojeda-González, O. Domínguez-Santana, J.J. Santana-Rodríguez, P. Susial, J.M. Doña-Rodríguez).



El desarrollo de esta Tesis Doctoral ha sido posible gracias a las ayudas otorgadas por la Agencia Canaria de Investigación, Innovación y Sociedad de la Información y por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte del Gobierno de España.

Ha sido realizada en el Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía para Aplicaciones Medioambientales, adscrito al Instituto de Estudios Ambientales y Recursos Naturales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

