

ESCUELA TÉCNICA DE INGENIERÍA CIVIL E INDUSTRIAL
GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
TRABAJO FIN DE GRADO



**DESCONTAMINACIÓN DE AGUA
MEDIANTE ENERGÍA SOLAR
UTILIZANDO UN FOTOCATALIZADOR**

Autora: Silvia Navarro García

Tutores: M^a Emma Borges Chinae

Pedro C. Esparza Ferrera

SEPTIEMBRE 2015

"Green chemistry is not a new branch of science, but more a new philosophical approach that underpins all of chemistry and has technological, environmental and societal goals. Through applying and extending the Principles of Green Chemistry chemists can contribute to sustainable development"

Mike Lancaster

In Green Chemistry: An Introductory Text

ÍNDICE

0. RESUMEN	4
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. El agua y la industria química.	12
1.2. Tratamiento de agua.	12
1.3. La química verde.	17
1.3.1. ¿Por qué utilizar la química verde?	17
1.4. Técnicas de Oxidación Avanzadas (TAOs).	20
1.5. La fotocatalisis heterogénea.	24
1.5.1. Parámetros de operación.	26
1.6. Objetivo del trabajo fin de grado.	30
2. ESTUDIO EXPERIMENTAL	32
2.1. Reactivos y Materiales	32
2.2. Sistema de reacción	35
2.2.1. Instalación experimental	35
2.2.2. Procedimiento Experimental	40
2.3. Técnicas analíticas	51
2.3.1 Técnicas de análisis de contaminantes.	51
2.3.2 Técnicas de caracterización del fotocatalizador utilizado.	53
2.4. Equipo auxiliar empleado	60
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
3.1. Estudio de la actividad de la arena negra volcánica como fotocatalizador para la degradación de contaminantes.	66

3.2. Caracterización del material.	68
3.2.1. Composición química.	68
3.2.2. Caracterización estructural.	69
3.2.3 Caracterización fotoquímica de los poros del fotocatalizador	73
3.4. Estudios de fotólisis.	78
3.5. Actividad adsorbente.	82
3.6. Actividad fotocatalítica.	86
3.7. Estudio del proceso de degradación del contaminante en un fotorreactor de lecho fijo con recirculación.	97
4. CONCLUSIONES	103
5. BIBLIOGRAFÍA	108
6. ANEXOS	115
6.1. Datos experimentales de fotólisis	116
6.2. Datos experimentales de adsorción	117
6.3 Datos experimentales de fotocatalisis	119

RESUMEN

Las aguas contaminadas por la actividad humana compuestas por materia biodegradable, generalmente, son sometidas a tratamientos biológicos y tratamientos químicos convencionales. Desde el punto de vista medioambiental, una de las formas más sostenibles de eliminación de contaminantes no biodegradables presentes tanto en efluentes acuosos como gaseosos, son las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs). Estas técnicas son unas de las constituyentes con mayor auge en los últimos años debido a que consiguen una transformación de la materia orgánica inicial en dióxido de carbono y agua, o en algunos casos, productos intermedios no tóxicos. Principalmente estas técnicas se utilizan con la finalidad de refinar el agua y aumentar la calidad de la misma una vez ha superado el convencional proceso de depuración, pero en función de las características del agua a tratar, pueden usarse como único tratamiento.

La *Fotocatálisis Heterogénea*, es una técnica basada en la degradación de contaminantes orgánicos presentes en el agua o en el aire a través de una reacción catalítica impulsada por la acción de la luz sobre la superficie de un material semiconductor (fotocatalizador) siempre que se garantice un continuo suministro de oxígeno.

El objetivo del presente trabajo de investigación es desarrollar un nuevo fotocatalizador para la descontaminación de medios acuosos y del aire. Se pretende evaluar las propiedades y características de un material que resulta bastante económico debido a su elevada presencia en el territorio que comprende a las Islas Canarias, por su origen volcánico.

Concretamente se ha llevado a cabo el estudio de la actividad fotocatalítica de un material natural (arena negra de origen volcánico procedente de la isla de La Gomera) para la

eliminación de contaminantes en aguas residuales haciendo uso de luz solar (ultravioleta y visible).

El presente trabajo de investigación engloba la caracterización y estudio de la actividad fotocatalítica de dicho material.

Para la caracterización del fotocatalizador se emplearon las siguientes técnicas: fisisorción de nitrógeno, porosimetría de mercurio, microscopía electrónica de barrido para determinar las características estructurales; difracción de rayos X y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para determinar su composición y, espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa para determinar su potencial como fotocatalizador (band-gap).

Para estudiar la actividad fotocatalítica del material se utilizaron dos configuraciones diferentes de fotorreactor.

En primer lugar, se utilizó un fotorreactor tipo tanque agitado a escala de laboratorio con una fuente de luz situada en su interior y con el material fotocatalítico en suspensión. Además se realizó un estudio previo de adsorción de contaminante orgánico en la superficie del material ensayado como fotocatalizador.

Por otra parte, para complementar el estudio de fotocatalisis se trasladó esta instalación al exterior para utilizar la radiación solar directa como fuente de luz. Para ello se utilizó un reactor tipo tanque agitado, pero cuyo material constituyente es el cuarzo, que impide que la radiación se filtre.

Posteriormente, se procedió a realizar un experimento utilizando un fotorreactor de lecho fijo equipado con un colector cilindro parabólico en presencia de radiación solar dentro

de un sistema de recirculación continua de la disolución cuyo contaminante coloreado se quiere eliminar.

SUMMARY

Contaminated water because of human activity, composed by biodegradable matter, is normally subject of different conventional biological and chemical treatments. From an environmental point of view, Advanced Oxidation Processes (AOPs) are one of the most effective techniques to eliminate biodegradable contaminants that can be found in both aqueous and gaseous effluents. Eventually, these techniques have acquired more popularity since they accomplish a transformation of the initial organic matter into carbon dioxide and water, sometimes also nontoxic intermediates. These techniques are mainly used in order to refine and improve water quality once it has overcome the common purification process. Depending on the features of the treated water, these techniques can be used as an only treatment.

Heterogeneous photocatalysis is a technique focused on the degradation of organic contaminants, which can be found in the water as well as in the air, by means of a catalytic reaction promoted by the action of light on the surface of a semiconductor material (photocatalyst), as long as it assures a continuous provision of oxygen.

The main purpose of this research is to develop a new photocatalyst wastewater and air decontamination. Moreover, it is intended in this study to evaluate the properties and characteristics of natural occurring material from volcanic soil in Canary Island, being a cheap material with sustainable photocatalytic application, makes of it an appropriate and economical element.

Thus, in this research, the photocatalytic activity of a natural material (black volcanic sand from the island of La Gomera) for the removal of pollutants in wastewater using sunlight has been evaluated.

This research includes the characterization of the material and the study of its photocatalytic activity using sunlight.

Several techniques has been used:

Nitrogen physisorption and mercury porosimetry in order to determine the structural characteristics of the material; X-ray diffraction to determine its chemical composition; and UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy to determine its potential as a photocatalyst (band-gap).

The photocatalyst activity has been evaluated using different photoreactor systems.

Firstly, a slurry-type photoreactor with a visible light lamp using the photocatalytic material particles as a suspension in wastewater. Previously a study of the adsorption of the organic pollutant on the surface of the tested material as a photocatalyst was developed.

Besides, the photocatalytic material particles were tested in a slurry-type reactor using sunlight.

Then, fixed bed photoreactor equipped with a parabolic sunlight collector in a continuous system.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 EL AGUA Y LA INDUSTRIA QUÍMICA.

El agua es un recurso básico e imprescindible para el mantenimiento de la vida sobre la Tierra y por tanto, el desarrollo de todas las actividades que la llevan a cabo.

De la totalidad de la superficie terrestre, es bien sabido que más del 70% está constituido por la hidrosfera, que continuamente está sometida a un proceso de depuración natural conocido como el ciclo del agua.

El agua es un recurso limitado en la naturaleza, y ofrece una multiplicidad de usos que no siempre son compatibles entre sí. Algunos usos extraen el agua de su ciclo natural por periodos largos de tiempo, otros por un tiempo corto y otros simplemente no extraen el agua, aún cuando la usan. Por ello es que se puede hacer una clasificación para englobar los usos del agua.

Actualmente, a escala mundial, la mayor parte del agua extraída anualmente para uso humano se destina a la **agricultura**, en torno a un 70% de la cantidad de agua destinada para actividades humanas, principalmente riego y ganadería; **la industria** representa en torno al 23% de esta cantidad, ya que se usa tanto como materia prima como refrigerante, solvente, agente de transporte o fuente de energía; y el **consumo doméstico** o en algunos casos también llamado **uso municipal**, engloba el gasto que se produce en el hogar, el uso público, comercial y residencial, que representa aproximadamente el 10%. No obstante, estos promedios mundiales varían mucho de una región a otra.



Figura 1. *Agua extraída para el uso humano.*

1.2 TRATAMIENTO DE AGUA

En múltiples ocasiones el agua se ha utilizado como el principal vehículo de la humanidad para eliminar los residuos que su actividad genera. Además, el auge del desarrollo económico y el vertiginoso aumento de la población mundial han provocado que se incremente el impacto sobre la hidrosfera, provocando que su proceso de depuración natural no sea suficiente, y por tanto, promoviendo el desarrollo de nuevos procesos de tratamiento de grandes cantidades de agua que eviten la pérdida de calidad y la disminución del agua como recurso.

Es entonces un hecho de interés mundial el tratamiento de las aguas residuales. Su principal objetivo es eliminar la materia flotante o en suspensión, la materia orgánica biodegradable y los organismos patógenos. También es importante atender a su composición, ya que aunque físicamente cumpla con los requisitos preestablecidos, se cuida que no estén disueltas en ellas sustancias tan indeseables como puede ser un exceso de flúor o nitrógeno. Con esto se consigue devolver algunas de sus propiedades de manera que pueda devolverse al medio causando el menor impacto posible.

Se puede hacer una clasificación de las aguas residuales atendiendo al origen del que provienen como:

- Domésticas: portadoras de sustancias generadas por la actividad humana.
- Industriales: generadas por las diferentes actividades de los procesos industriales.
- Infiltración: por el drenaje del agua de lluvia o simplemente por empalmes de tuberías que penetran en el sistema de alcantarillado.
- Pluviales: el agua de lluvia puede arrastrar residuos que se encuentre a su paso.

En función del uso particular que se le vaya a dar al agua, se exige un tipo de tratamiento u otro para atender a las especificaciones de cada uno. No obstante, existen una serie de características principales que se deben abordar desde el punto de vista de su depuración, que es independiente a su origen.

- Características biológicas. Organismos y microorganismos patógenos
- Características físicas. Olor, color, sabor, temperatura, turbidez, densidad y concentración de sólidos.
- Características químicas. Cantidad de materia orgánica, inorgánica y gases disueltos.

El proceso de depuración convencional incluye un pretratamiento, un tratamiento primario, un tratamiento secundario y un tratamiento terciario para finalizar el proceso. En el pretratamiento se abordan un conjunto de operaciones físicas y mecánicas que tratan de eliminar los sólidos de mayor tamaño, grasas y aceites. En el tratamiento primario se busca disminuir los sólidos en suspensión y la materia orgánica, mientras que en el secundario se hace uso de microorganismos que faciliten la eliminación de la materia orgánica existente en el agua. Este tratamiento secundario con frecuencia recibe el nombre de tratamiento biológico con motivo de su acción, y origina un agua que pasa al tratamiento terciario, donde finalmente se tratará de eliminar la existencia de ciertos contaminantes que se han mantenido durante las operaciones anteriores.

Cada una de estas fases de tratamiento descritas, agrupan un conjunto de operaciones básicas que se pueden caracterizar en el siguiente cuadro:

Tabla 1. Operaciones básicas en las fases de tratamiento.

ETAPA	PROCESO
Pretratamiento	Desbaste
	Desarenado
	Decantación primaria
Tratamiento primario	Cribado
	Flotación
	Coagulación-Floculación
Tratamiento secundario	Proceso aerobio de lodos activados
	Balsas de estabilización
	Filtros percoladores
Tratamiento terciario	Adsorción en carbón activo
	Ósmosis inversa
	Nitrificación- Desnitrificación

1.3 LA QUÍMICA VERDE

Actualmente el problema de la contaminación, se incrementa cuando ésta viene originada por la acción de sustancias que no son biodegradables, y que por tanto, no pueden eliminarse mediante los tratamientos convencionales que se tenían. Este tipo de contaminación es fruto de la evolución y del continuo desarrollo de las poblaciones, que han ido generando en el tiempo múltiples actividades que generan ingentes cantidades de agua portadoras de sustancias contaminantes.

Por ello es necesario aportar soluciones que generen en el medio la menor repercusión posible, apareciendo lo que comúnmente se conoce como el desarrollo de la química verde. Esta caracterización de la química se define como “el diseño de técnicas y metodologías que reducen o eliminan el uso o generación de residuos y productos nocivos para el medio ambiente o la salud humana” (Anastas, 1996).

1.3.1 ¿Por qué utilizar la química verde?

El uso de la química verde ha crecido sustancialmente desde su aparición a principios de los años 90. Este crecimiento está basado en un fuerte desarrollo científico guiado por la necesidad económica de lograr un desarrollo sostenible.

Esta especialidad de la química ha sabido posicionarse como una herramienta imprescindible cuando se hace necesario introducir mejoras tecnológicas, ya que se ocupa de estudiar y modificar todos los aspectos de los procesos químicos que generen impactos negativos tanto sobre la salud humana como sobre el ambiente. Se parte siempre de la base de que, el camino más eficiente para prevenir la contaminación, consiste en el diseño de productos nuevos que sean útiles y viables comercialmente aunque su toxicidad sea mínima, o

del rediseño, para productos ya existentes, de pasos sintéticos alternativos que no requieran sustratos o disolventes tóxicos ni generen subproductos tóxicos (Anastas y Breen, 1997).

De ahí la importancia de que la química verde haya adquirido su propio objetivo con el transcurso de los años, ya que en lugar de ocuparse del tratamiento y la solución de problemas concretos, se centra también en su prevención, lo que permite evitar la contaminación desde su origen (Anastas y cols., 2000). Así, en vez de limitar el riesgo mediante el control en la exposición de productos químicos peligrosos, la química verde intenta reducir e incluso eliminar la peligrosidad. En definitiva, tales procesos lo que persiguen es un fin, la sostenibilidad, para la cual la química verde es el medio.

Los doce principios por los que se rige la química verde para valorar la sostenibilidad de un proceso han sido desarrollados por Anastas y Warner (1991) y son los que se recogen en el cuadro siguiente:

Tabla 2. *Doce principios de la química verde.*

- 1. Prevención:** siempre es preferible evitar la producción de un residuo que buscar tratamientos para eliminarlo una vez se haya formado.
- 2. Economía atómica:** en los métodos de síntesis se busca la máxima incorporación de los materiales utilizados en el producto final, con el fin de minimizar tanto como sea posible la formación de subproductos.
- 3. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida:** siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
- 4. Generar productos eficaces pero no tóxicos:** se diseñaran productos químicos que mantengan su eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.
- 5. Reducir el uso de sustancias auxiliares:** se evitará siempre que sea posible, la utilización de sustancias auxiliares (disolventes, reactivos de separación, etc.), y en el caso de utilizarse se procurará que estos sean lo más inocuos posible.
- 6. Disminuir el consumo energético:** los requerimientos energéticos serán catalogados en función de su impacto ambiental y económico, reduciéndose tanto como sea posible. Se intentará llevar a cabo métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
- 7. Utilización de materias primas renovables:** la materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
- 8. Evitar derivados innecesarios:** Es decir se buscará la inhibición en la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección, de modificación de procesos, etc.).
- 9. Potenciación de la catálisis:** Lo principal es utilizar catalizadores lo más selectivos posibles y reutilizables a ser posible.
- 10. Generar productos biodegradables:** los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.
- 11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real:** las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
- 12. Minimizar el potencial de accidentes químicos:** se elegirá cuidadosamente las sustancias empleadas en los procesos químicos que se llevan a cabo, de manera que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluyendo emanaciones, explosiones e incendios.

Por ello lo que persigue la química verde es *desarrollar una química lo más benigna posible*, que tenga en cuenta el mayor número de principios enunciados en el cuadro anterior.

Una de las aplicaciones importantes de la química verde son las llamadas **Técnicas de Oxidación Avanzadas (TAOs)**, que están consideradas como la “mejor técnica disponible” para la depuración compuestos tóxicos y contaminantes solubles no biodegradables, por lo que constituyen uno de los recursos tecnológicos utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas.

1.4 TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADAS (TAOS).

Numerosos estudios abordan estas técnicas para el tratamiento de aguas residuales, ya que se centran en la oxidación de contaminantes orgánicos persistentes disueltos en el agua, compuestos refractarios a su detoxificación mediante procesos biológicos convencionales.

La metodología que se sigue en estos procesos, implica la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), altamente reactivos, que actúan como iniciadores de la oxidación, ya que poseen un potencial de oxidación mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales (ozono, peróxido de hidrógeno, cloro).

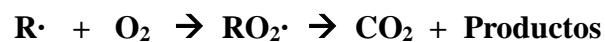
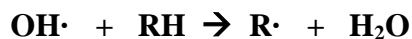
No en todas las TAOs se generan radicales hidroxilos, ya que en ocasiones, hay más especies oxidantes implicadas en el proceso.

La eficiencia de estas técnicas, se debe principalmente a la acción que provoca el radical hidroxilo, ya que proporciona procesos termodinámicamente más favorables y velocidades de oxidación mucho mayores que otro métodos de oxidación. El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a cualquier compuesto orgánico y reaccionar con él, en un

orden de $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que otros oxidantes alternativos, como puede ser el caso del ozono. (Vidal A. y cols.)

No obstante, los radicales hidroxilos mencionados, se generan en la mayoría de los procesos por recombinaciones de ozono, de peróxido de hidrógeno, de radiación ultravioleta con dióxido de titanio, o mediante el reactivo Fentón. Una vez generados, son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos.

En algunos casos, la captura del hidróxilo implica la formación de un radical orgánico que puede volver a reaccionar con oxígeno atmosférico y formar peroxirradicales, lo que ocasiona reacciones de degradación oxidativa para lograr la mineralización completa de la materia orgánica.



Los métodos de oxidación avanzada, se pueden englobar en dos grandes grupos de procesos fotoquímicos o no fotoquímicos, atendiendo a la utilización o no de fuentes luminosas en el proceso:

Tabla 3. *Procesos de oxidación avanzada más utilizados*

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización. • Ozonización con H₂O₂/O₃. • Procesos Fentón y relacionados. • Oxidación electroquímica. • Radiólisis y tratamiento con haces de electrones. • Plasma no térmico. • Descarga electrohidráulica y ultrasonidos. • Oxidación en agua subcrítica y supercrítica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ultravioleta de vacío. • UV/H₂O₂. • UV/O₃. • Foto-Fentón y relacionadas. • Fotocatálisis heterogénea: <ul style="list-style-type: none"> - Con semiconductores. - Con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición.

De entre estos procesos, uno de gran auge hoy en día es la fotocatálisis heterogénea.

Las ventajas de las Técnicas Avanzadas de Oxidación, se pueden describir en los siguientes apartados:

- Permiten transformar químicamente el contaminante independientemente de que se produzca en él un cambio de fase.
- Generalmente se consigue una mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.

- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otras etapas de tratamiento de aguas residuales, principalmente el biológico. Al igual que para mejorar las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Permiten tratar contaminantes a muy baja concentración. Además de que su aplicación no suele generar subproductos de reacción, o si lo hace, es en ínfimas cantidades.

Por el contrario, como punto débil de estas técnicas, se puede destacar el elevado coste de los reactivos y el elevado consumo energético que se requiere para hacer uso del ozono y de las lámparas emisoras de radiación. Por ello, una alternativa útil que se contempla en el objetivo de este trabajo, es la utilización de luz solar directamente junto con la degradación de contaminantes produciendo un mínimo impacto ambiental. Hecho que adquiere un gran atractivo debido a la ubicación geográfica, que dispone de gran cantidad de radiación incidente además de reducir los costes por consumo de recursos energéticos (Pulgarin y cols.)

1.5. LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

La fotodegradación se puede utilizar para degradar y/o mineralizar una variedad de compuestos orgánicos, presentes en aguas residuales. La investigación en tecnologías como la oxidación fotocatalítica, alternativa a procesos de oxidación tradicionales (ozono, peróxido de hidrógeno e hipoclorito), está plenamente justificada para este fin. Los sistemas de oxidación avanzada, en los que se combina la energía radiante ultravioleta y un oxidante, como el aire, en presencia de un semiconductor estable como fotocatalizador (TiO_2), se presenta como una alternativa sencilla y económica para la mineralización completa de compuestos orgánicos y para la depuración de efluentes industriales a su vertido y posterior tratamiento de redes de saneamiento.

La metodología de este proceso de oxidación avanzada se basa en la capacidad catalizadora de la luz UV (natural o artificial) para excitar un material semiconductor, que catalice reacciones de óxido-reducción mediante pares electrón-hueco en su superficie.

En la fotocatalisis heterogénea se emplean: catalizadores sólidos y radiación ultravioleta proveniente de la luz solar o de fuentes artificiales. Por lo general, se emplean Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 como catalizadores. El más utilizado, es el dióxido de titanio, TiO_2 Degussa P-25, que se caracteriza por ser muy estable, no tóxico, económico, tener amplia superficie de adsorción y alta actividad fotocatalítica.

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según el proceso que se esquematiza en la **figura 1.2**.

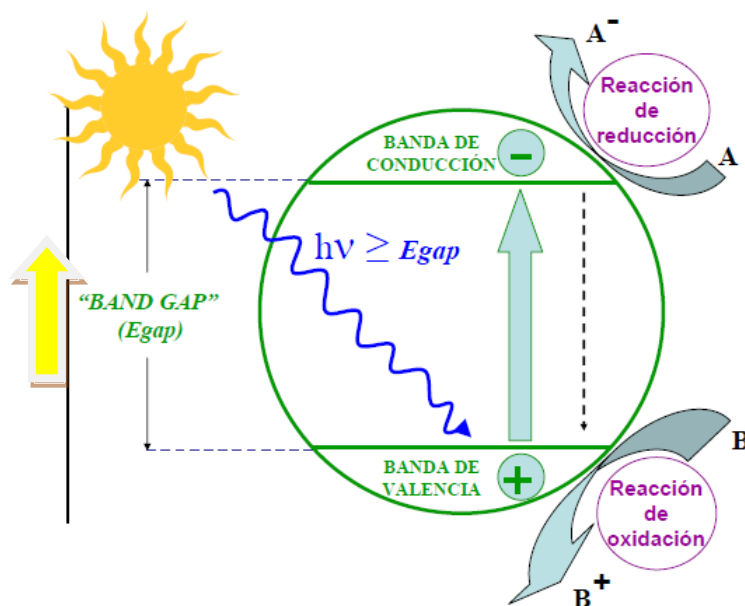


Figura 1.2. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea en partícula semiconductor (Esparza y cols.; 2010).

Cuando la luz incide en la superficie del fotocatalizador (material semiconductor), se produce la excitación y se libera un electrón (e^-) desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conductividad (BC); este electrón reacciona con el oxígeno molecular (O_2) convirtiéndolo en un anión (O_2^-). Por su parte, el hueco (h^+) dejado por el electrón reacciona con la molécula del agua convirtiéndola en un radical hidroxilo (^+OH). En conjunto el O_2^- y ^+OH por su elevado poder óxido-reductor, ante la presencia de cualquier molécula contaminante, ya sea esta orgánica o inorgánica, producirán una reacción fotoquímica de óxido-reducción que degradará la molécula contaminante.

1.5.1 Parámetros de operación que influyen en la fotocatalisis heterogénea

Existen multitud de parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de oxidación – reducción fotocatalizado y resultan determinantes en la eficiencia global de la reacción. Los más importantes se detallan a continuación:

- ***pH***

Múltiples estudios muestran la influencia del pH en la fotocatalisis, siendo determinante para las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar (Suárez y cols., 2006).

- ***Propiedades y concentración del catalizador***

Cuando se habla de las propiedades del catalizador que guardan relación con la fotocatalisis, se hace referencia principalmente al estudio de su superficie, ya que es en ella donde tiene lugar el mencionado proceso fotocatalítico.

Se consideran características óptimas una elevada área superficial y una distribución de tamaño de partícula uniforme.

Se podría considerar que a mayor concentración de catalizador por lo general la degradación fotocatalítica también será mayor, ya que existiría mayor área superficial para desarrollar el proceso fotocatalítico y para que se produjese una mayor adsorción del contaminante. Sin embargo, a altas concentraciones de catalizador se produce también un aumento en la turbidez de la disolución y es este hecho, el que impide la iluminación de todas las partículas de fotocatalizador.

Este fenómeno se corrobora en la bibliografía, donde aparece el estudio realizado por Franco y cols. (2009), donde se concluye que un valor óptimo de concentración de catalizador será aquel en el que todas las partículas están iluminadas, y no existe nada que haga efecto pantalla y enmascare parte de la superficie de las partículas.

- ***Temperatura***

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica relevantemente con la variación de la temperatura del sistema, incluidos los ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar.

Constituye una ventaja importante para esta tecnología el hecho de que no se requiera de altas temperaturas para aumentar la velocidad degradativa, ya que la hace mucho más atractiva para sus múltiples aplicaciones.

- ***Intensidad de la radiación***

La influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción es apreciable en la **figura 1.3**, donde se puede ver que el cambio en el orden parcial de reacción de 1 a 0,5, muestra la recombinación que tiene lugar entre los electrones de la banda de valencia y los huecos generados en la banda de conducción, que limitan el aprovechamiento de los fotones disponibles. Por otra parte, si el orden fuese cero indicaría que el sustrato no puede generar más pares y producirse la recombinación aún aumentando la intensidad de la radiación incidente. Este factor es muy importante y determinante a la hora de diseñar colectores de radiación cuando se aplica la radiación solar.

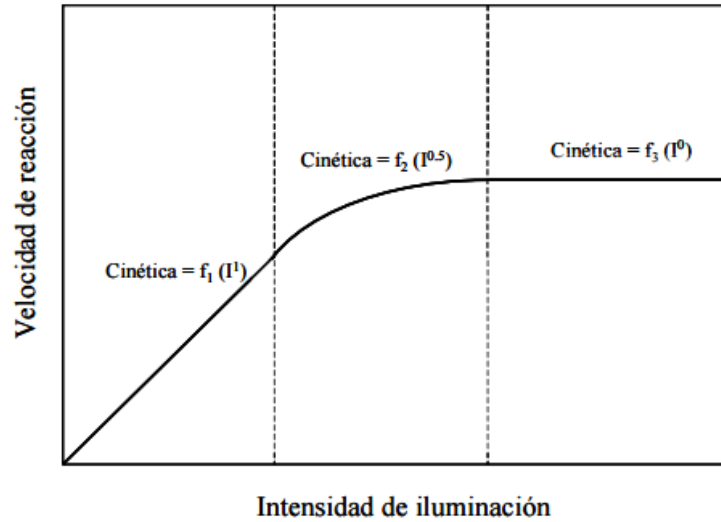


Figura 1.3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

- ***Diseño del reactor***

El tipo de reactor desempeña un papel fundamental en el rendimiento de la reacción, por lo que las características de su diseño como son la geometría, la óptica, la distribución de luz o el tipo de flujo, tienen gran importancia.

- ***Naturaleza y concentración del contaminante***

La cinética de degradación de compuestos sigue la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, que modela un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. La ecuación que se expone a continuación, es función implícita de la concentración y representa una

transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración.

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = \frac{-k \cdot K \cdot C}{(1 + KC)}$$

En dicha ecuación, la “*k*” representa a la propia constante de la reacción, mientras que “*K*” es la constante de adsorción del compuesto y “*C*” la concentración inicial del mismo. El resto de parámetros relevantes en el desarrollo del proceso que se mencionaron antes (pH, temperatura, catalizador, intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de estos parámetros *k* y *K*.

Cuando se trata con disoluciones muy diluidas ($KC \ll 1$), la reacción presenta una cinética de pseudoprimer orden. Por el contrario, para disoluciones con concentraciones elevadas ($KC \gg 1$), la velocidad de reacción es máxima, y la cinética es de orden cero.

1.6. OBJETIVO DEL TRABAJO FIN DE GRADO.

En la realización de este trabajo, se aborda el estudio de la actividad fotocatalítica de un nuevo material para la descontaminación de aguas residuales haciendo uso de la luz solar. Concretamente, se ha estudiado un material natural que es la arena volcánica. Se tratará de evaluar la posibilidad de aplicación de este fotocatalizador a gran escala, con el fin de posicionarse como una valiosa alternativa dentro de los procesos fotocatalíticos, que tan en auge están en los últimos años por ser una de las tecnologías más respetuosas con el medio ambiente.

El objetivo general de este trabajo fin de grado es el estudio y caracterización del material natural como una interesante y efectiva alternativa frente a los fotocatalizadores ya existentes y utilizados hasta la fecha.

Se utilizará el material fotocatalítico en su estado natural, sin adición de otros elementos ni transformaciones químicas que modifiquen sus propiedades, su actividad o su rendimiento. De los resultados obtenidos, se podrá hacer comparaciones con otros materiales utilizados habitualmente como fotocatalizadores. En este trabajo se estudiará la degradación fotocatalítica de un contaminante orgánico coloreado (azul de metileno), presente en aguas residuales procedentes, principalmente, de industrias textiles, papeleras, etc. Este colorante es considerado habitualmente como molécula modelo para el estudio de procesos fotocatalíticos de descontaminación de aguas residuales, y aunque típicamente forma parte de los efluentes de algunos tipos de aguas residuales industriales, en este estudio se trabajará estudiando la degradación del mismo en disoluciones modelo de concentración conocida de dicho contaminante.

Para estudiar la eficacia y eficiencia del fotocatalizador, se utilizará un fotorreactor tipo tanque agitado a escala de laboratorio, con una lámpara emisora de radiación ultravioleta o visible en su interior y el material utilizado como fotocatalizador en suspensión.

Por otra parte, se experimentará con un fotorreactor de cuarzo tipo tanque agitado dotado con un captador de radiación solar cilindro parabólico y por último con un fotorreactor de lecho fijo en continuo con recirculación, que pretende evitar los problemas derivados del deterioro de las partículas de fotocatalizador por agitación, y evaluar la posibilidad de escalar el proceso a un sistema industrial real con mayor capacidad de tratamiento.

Además, se estudiará la posibilidad de reutilización del material fotocatalítico.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

En este apartado se va a describir el contaminante modelo que se utiliza para la experimentación, el fotocatalizador elegido para el caso y objeto de estudio, las técnicas experimentales y, las técnicas de análisis, tanto para la caracterización del fotocatalizador como para la determinación del grado de degradación del contaminante en el sistema experimental.

2.1. REACTIVOS Y MATERIALES.

En el estudio de la actividad fotocatalítica para la descontaminación de aguas residuales se hace uso de un contaminante, el azul de metileno. Se trata de un contaminante utilizado frecuentemente en la manufactura de la industria textil y está presente en aguas residuales.

El azul de metileno es un compuesto químico aromático heterocíclico con la fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$. A temperatura ambiente se presenta como un sólido inodoro, de color verde oscuro, que produce una solución de color azul cuando se disuelve en agua.

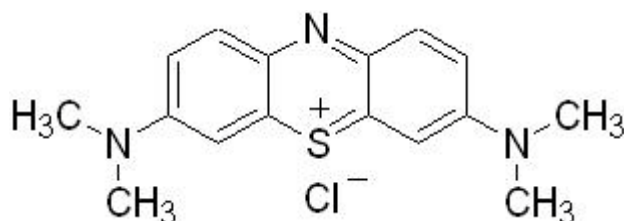


Figura 2.1 Estructura química del azul de metileno.

El azul de metileno es un colorante catiónico potente, capaz de absorber la radiación visible, con una máxima absorción de luz alrededor de 670 nm. El hecho de absorber radiación visible es lo que permite el uso de la espectroscopia ultravioleta-visible para determinar su concentración en disolución.

En la realización de todos los experimentos se utilizó una concentración inicial de colorante de 50 ppm. Las disoluciones se prepararon disolviendo la cantidad necesaria en agua destilada.

En el presente Trabajo Fin de Grado se llevó a cabo el estudio de un material natural, la arena, (**mostrada en la figura 2.2**) para comprobar su actividad como fotocatalizador. Se ha utilizado arena negra de origen volcánico, con un tamaño de partícula caracterizado mediante tamizado en un rango entre 200-400 μm .



Figura 2.2. *Arena volcánica.*

2.2. SISTEMA DE REACCIÓN

2.2.1- INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Se utilizaron diferentes instalaciones experimentales tanto de laboratorio como a nivel planta piloto.

A escala de laboratorio, se dispone de un reactor de vidrio provisto de agitación y en el que, además del agua contaminada a tratar y el fotocatalizador en suspensión, se introduce una lámpara de Xenón capaz de emitir radiación procedente de la parte Visible del espectro, como fuente de luz para llevar a cabo la reacción de descomposición.

La instalación utilizada a escala de laboratorio se muestra en el esquema de la **figura 2.3:**

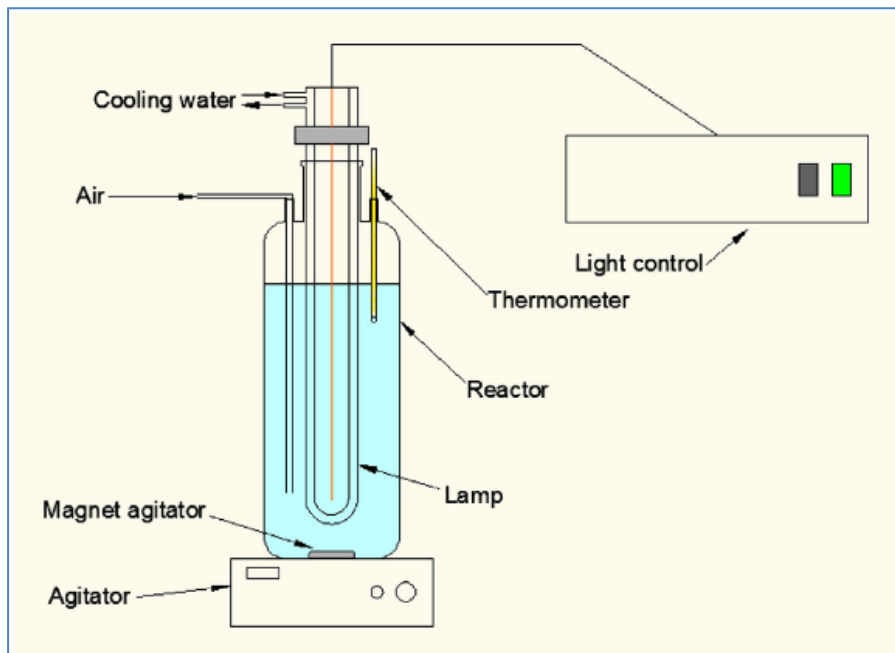


Figura 2.3. Elementos de la instalación.

En el esquema de la figura 2.3 anteriormente mostrada, se reconoce la presencia de la lámpara mencionada. Este elemento está cubierto por una camisa de cuarzo que sirve como sistema de refrigeración para disipar el calor radiante que se genera en su funcionamiento, haciendo circular agua por dicho sistema. En la **figura 2.4**, se muestra una fotografía de la lámpara que se utiliza.



Figura 2.4. Lámpara emisora de radiación.

En esta instalación, el reactor empleado es un recipiente cilíndrico de vidrio de 200 ml de capacidad que dispone de una única boca, a través de la cual se dispone la extracción de muestras, la colocación de un termómetro para medir la temperatura de reacción y la introducción de la fuente luminosa para iluminar el interior, dónde tiene lugar el fototratamiento. Así mismo, también se le suministra una entrada constante de aire por la boca del reactor, y esto es lo que permite alcanzar unas condiciones oxidantes óptimas en el medio, produciéndose un burbujeo constante desde el fondo del reactor. Además, se dispuso de un agitador magnético para garantizar que el fotocatalizador se mantuviera en suspensión durante toda la experimentación. Los experimentos realizados bajo las condiciones de esta instalación son los que a partir de ahora se reconocen como *experimentos de fotocatalisis (EF)*.

A escala de laboratorio también se llevan a cabo otros experimentos que no precisan de la actuación de la lámpara emisora de radiación, sino que se llevan a cabo en total ausencia de luz. Estos experimentos son los que se caracterizan de ahora en adelante con el nombre de *experimentos de adsorción (EA)* y se abordarán en apartados posteriores del presente trabajo. Para la realización de estos experimentos, se hace uso de un reactor cuyas dimensiones son menores, consistiendo un recipiente cilíndrico de cuarzo cuya capacidad es de 100 ml. El reactor se rellena con la disolución a tratar y la cantidad conveniente de fotocatalizador para el tratamiento a estudiar; además se le adiciona un recubrimiento de aluminio que impida su interacción con la luz y se somete a agitación magnética para garantizar la suspensión del material en disolución.

Por otra parte, la experimentación se desarrolla para condiciones en las que la radiación solar se hace protagonista, por lo que la instalación experimental se traslada al exterior, sustituyendo la lámpara emisora de radiación por radiación solar global directamente. Los experimentos desarrollados bajo estas condiciones son los que de ahora en adelante se reconocerán como *experimentos de fotocatálisis solar (EFS)*.

Para esta experimentación se mantiene el uso de un reactor tipo tanque agitado, que consiste en un matraz de cuarzo para no filtrar la luz solar.

En este matraz se introdujo exactamente un volumen de 50 ml de disolución contaminante y el material fotocatalizador en estudio, manteniendo las condiciones de

agitación y de burbujeo continuo. Como diferencia, en estos experimentos de fotocátalisis, se dota al reactor de un colector solar parabólico que tiene como misión concentrar la radiación incidente.

En el estudio completo que aborda el presente Trabajo Fin de Grado, se realizó también un ensayo en presencia de radiación solar pero queriendo acercarse más, a lo que supondría establecer una pequeña planta piloto.

A escala planta piloto, se modifica completamente la instalación experimental necesaria sobre la que se lleva a cabo el estudio, quedando perfectamente ejemplificada mediante el esquema mostrado en la **figura 2.5**:

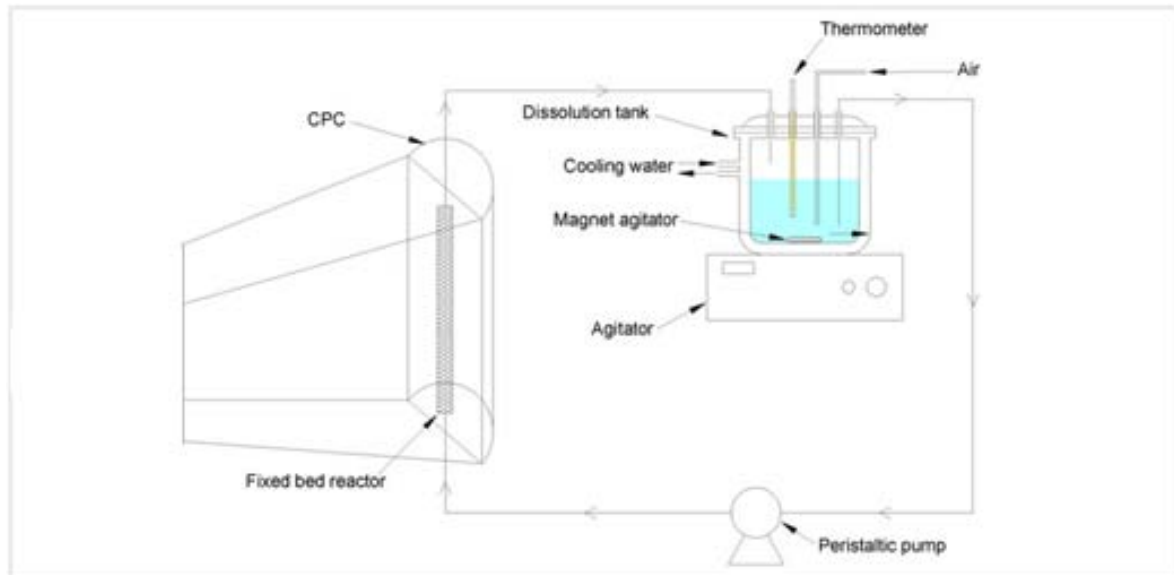


Figura 2.5. Esquema de la plataforma experimental con un fotoreactor de lecho fijo.

En esta instalación experimental el reactor utilizado consiste en un reactor en lecho fijo que se constituye por un tubo cilíndrico de vidrio, que se sitúa en el centro de un colector parabólico de radiación y en cuyo interior se halla, a modo de relleno o empaque, el material fotocatalítico. De esta manera, la disolución de contaminante en estudio se ve obligada a circular por el reactor en lecho fijo estableciéndose una continua recirculación de la disolución desde el matraz hasta el reactor.

2.2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este Trabajo Fin de Grado se ha estudiado la descomposición fotocatalítica de un contaminante, aunque también se ha realizado estudios de fotólisis y adsorción del contaminante para conocer la relevancia que tienen estos fenómenos en la eficiencia del proceso fotocatalítico global.

Experimentos de fotocátalisis:

La descontaminación fotocatalítica del agua residual u oxidación fotocatalítica del azul de metileno, se llevó a cabo introduciendo en el reactor cilíndrico de vidrio, 200 ml de la disolución preparada para cada experimentación. En las **tablas 2.1 y 2.2.** se reflejan las condiciones de la experimentación para los experimentos en presencia de luz procedente de la lámpara y luz procedente de la radiación solar respectivamente.

Como se ejemplificó en la explicación de la instalación experimental, para la oxidación fotocatalítica, se utiliza una lámpara emisora de radiación como fuente de luz, con su correspondiente refrigeración y además, se hace burbujear aire a través de

la disolución para que ocurra correctamente la reacción de oxidación del contaminante en la superficie del fotocatalizador.

En el interior del reactor se añade el material fotocatalítico en estudio a razón de 3g/l. Se procede a trabajar con las mismas condiciones de operación para todos los ensayos: temperatura aproximada de 20°C, sometido a agitación continua, concentración inicial de disolución de contaminante de 50 ppm y tiempo total de 4 horas para cada experimento. Así, para distintos valores de tiempo se fueron extrayendo muestras del agua residual que, tras un proceso de centrifugación que permite separar el fotocatalizador, se analizan mediante espectrofotometría para seguir la evolución de la concentración del contaminante durante el proceso de degradación fotocatalítica.

Tabla 2.1. *Condiciones de operación de los experimentos de fotocatalisis utilizando arena como fotocatalizador y una lámpara como fuente de luz.*

Experimento	Contaminante	pH	Cantidad de fotocatalizador (g/l)	Concentración inicial de contaminante (ppm)	Estado del Catalizador
EF1	Azul de Metileno	5,80	0,60	50	Fresco
EF2	Azul de Metileno	5,84	0,60	50	Fresco
EF3	Azul de Metileno	6,00	0,60	50	Reutilizado
EF4	Azul de Metileno	5,39	0,60	50	Reutilizado
EF5	Azul de Metileno	5,16	0,60	50	Fresco
EF6	Azul de Metileno	5,68	0,60	50	Fresco

Para completar este estudio de la actividad fotocatalítica del material, se llevaron a cabo ensayos con radiación solar directa, sin hacer uso de la lámpara. En este caso, se modificó también el tipo de reactor agitado, empleándose matraces de cuarzo para no filtrar la luz solar. Las condiciones de operación para los experimentos de fotocatálisis solar se muestran en la **tabla 2.2**.

En estos matraces se introdujo exactamente un volumen de 50 ml de disolución de azul de metileno, cuya concentración inicial se conocía. En este fotorreactor de cuarzo tipo tanque agitado, se hizo uso de un colector parabólico que tiene como misión concentrar la radiación que le llega a la muestra para que incida de mayor manera sobre ella. Se realiza posteriormente un análisis de la radiación incidente y se registra la temperatura en el fotorreactor.

En la **figura 2.6. y 2.7.** se muestran dos fotografías que se corresponden con la instalación experimental donde se llevaron a cabo estos experimentos.

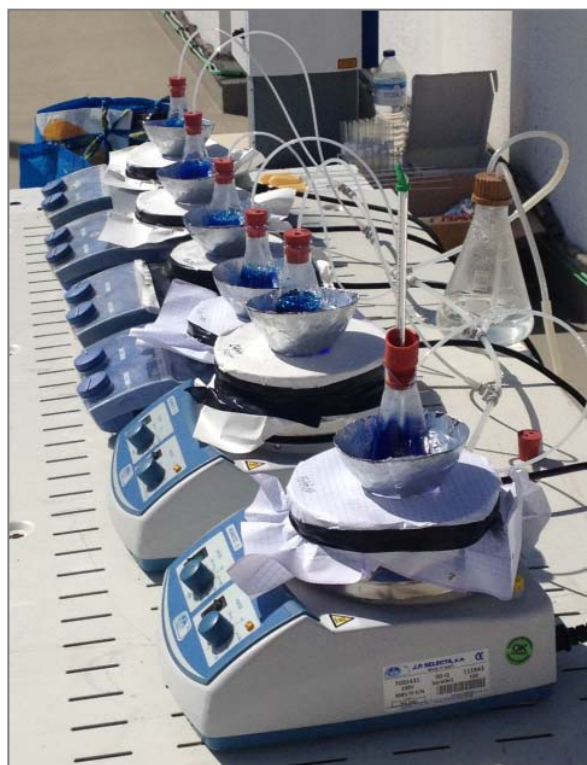


Figura 2.6. Experimento con radiación solar directa I.



Figura 2.7. Experimento con radiación solar directa II.

Tabla 2.2. *Condiciones de operación de los experimentos de fotocatalisis utilizando arena como fotocatalizador y expuestos a radiación solar directa como fuente de luz.*

Exp.	pH	Cantidad de fotocatalizador (g/l)	Hora	Reactor	Ángulo cenital	Radiación (kWh/m ²)
EFS-1	5,35	0,15	11:40 AM	Agitado	43-35	1,71
EFS-2	5,01	0,15	11:40 AM	Agitado	43-35	1,73
EFS-3	6,00	0,15	09:20 AM	Agitado	66-44	1,17
EFS-4	6,00	0,15	11:35 AM	Agitado	37-25	1,94
EFS-5	5,87	0,15	11:25 AM	Agitado	37-13	1,77
EFS-6	6,81	2,67	11:18 AM	Lecho fijo	-	-

* *Los experimentos se llevan a cabo en disoluciones de 50 ppm de contaminante azul de metileno.*

En la parte del estudio en la que se realizan los experimentos de fotocátalisis solar en lecho fijo, se modifica el tipo de reactor agitado, pasando a utilizar un fotorreactor en continuo con recirculación que permita optimizar la incidencia de la radiación. Este tipo de fotorreactor consiste en un tubo alargado y cilíndrico, hecho de vidrio en el que se ha introducido a modo de relleno, o empaquetado, las partículas del material fotocatalizador en estudio constituyendo así el lecho fijo. La instalación experimental, se muestra en la **figura 2.8**.

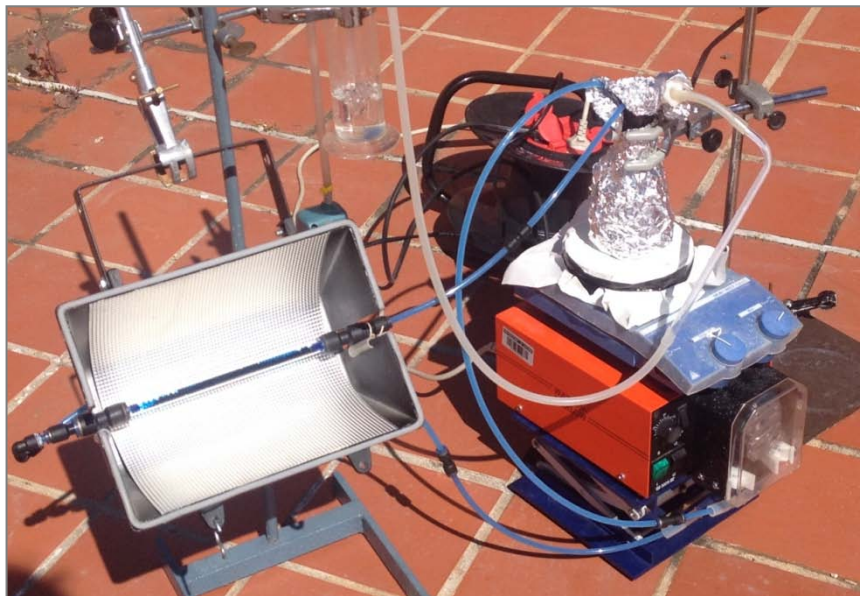


Figura 2.8. Imagen del fotorreactor con lecho fijo en continuo con recirculación.

Con esta modificación lo que se pretende es lograr un mayor contacto del fotocatalizador con la disolución de contaminante, a la vez que se logra tener una mayor superficie de exposición del material fotocatalizador a la radiación incidente.

Este sistema de reacción permite obtener resultados más escalables desde un punto de vista industrial, ya que el hecho de tener el fotocatalizador en lecho fijo mejora la eficiencia del proceso, si se compara con el hecho de tenerlo en agitación constante, además de que permite minimizar el deterioro de las partículas de fotocatalizador y permite un tratamiento fotocatalítico solar en continuo; Por tanto, la aplicación de esta metodología lo que finalmente busca es obtener un proceso más económico y sostenible al hacer uso de la radiación solar.

En la **figura 2.8.** se muestra una foto de la instalación completa, viendo también como se hizo uso una bomba peristáltica para garantizar la recirculación de la disolución. A continuación, en la **figura 2.9.** se muestra una imagen del lecho fijo con las partículas del fotocatalizador y el colector solar empleado. En este último ensayo la cantidad de material utilizado como fotocatalizador también se propuso a razón de 3g/l como en los experimentos anteriores, necesiéndose por ello una mayor cantidad de material por las dimensiones de este reactor.



Figura 2.9. Imagen del empaque en lecho fijo.

Experimentos de adsorción:

Con el fin de estudiar la capacidad de adsorción del material que se utilizará como fotocatalizador, se puso en contacto el material fotocatalítico con el contaminante mencionado, en ausencia de la lámpara emisora de radiación y sin aireación.

Se utilizó un reactor cilíndrico de cuarzo cuya capacidad es de 100 ml, y se introdujo un volumen de 40 ml de disolución de 50 ppm de azul de metileno.

En el reactor se introdujo también la cantidad de material fotocatalítico utilizado a razón de 3 g/l, lo que suponía 0,012 g.

Las condiciones de operación para la adsorción son las siguientes: concentración inicial de contaminante 50 ppm, temperatura 20°C y durante un tiempo de 2 horas. Se extrajeron muestras de la disolución a diferentes valores de tiempo, se centrifugaron para separar el material fotocatalítico, y se siguió la evolución de la concentración del contaminante extrayendo alícuotas cuya concentración de contaminante se analizó por espectrofotometría.

Las condiciones de operación empleadas en los diferentes experimentos de adsorción se muestran en **tabla 2.3**.

Tabla 2.3. *Condiciones de operación de los experimentos de adsorción utilizando arena como fotocatalizador.*

Experimento	Contaminante	pH	Cantidad de fotocatalizador (g/l)	Concentración inicial de contaminante (ppm)	Estado del Catalizador
EA01	Azul de Metileno	5,36	0,12	50	Fresco
EA02	Azul de Metileno	5,44	0,12	50	Fresco
EA03	Azul de Metileno	5,36	0,12	50	Fresco
EA04	Azul de Metileno	6,00	0,12	50	Reutilizada

Experimentos de fotólisis:

Los experimentos de fotólisis se han llevado a cabo con el fin de estudiar la degradación del contaminante, azul de metileno, por la acción exclusiva de la luz ultravioleta, en ausencia de fotocatalizador y sin aireación.

Los experimentos de fotólisis se realizaron en las mismas instalaciones ya mencionadas en los experimentos anteriores, en un caso se hace uso de una lámpara y en otro caso, expuesto a radiación solar directa. Todas estas condiciones se reúnen, como para los otros experimentos, en la **tabla 2.4**.

En las anteriores **figuras 2.6 y 2.7** se puede observar los experimentos en presencia de luz solar, correspondiéndose uno de ellos con el mencionado ensayo de fotólisis.

Tabla 2.4. *Condiciones de operación de los experimentos de fotólisis.*

Experimento	Contaminante	pH	Concentración inicial de contaminante (ppm)	Fuente de luz
EFL1	Azul de Metileno	5,86	50	Lámpara Visible
EFL2	Azul de Metileno	5,35	50	Rad. solar

2.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.3.1 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DEL CONTAMINANTE

La absorción espectrofotométrica en las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético es un método espectral cuantitativo común para sustancias orgánicas e inorgánicas.

Para determinar la concentración del contaminante estudiado, azul de metileno, en las muestras, se determinó la absorbancia de las mismas utilizando el equipo que se muestra en la **figura 2.10**, un **espectrofotómetro UV-Visible** de la marca Varian, modelo Cary 50.

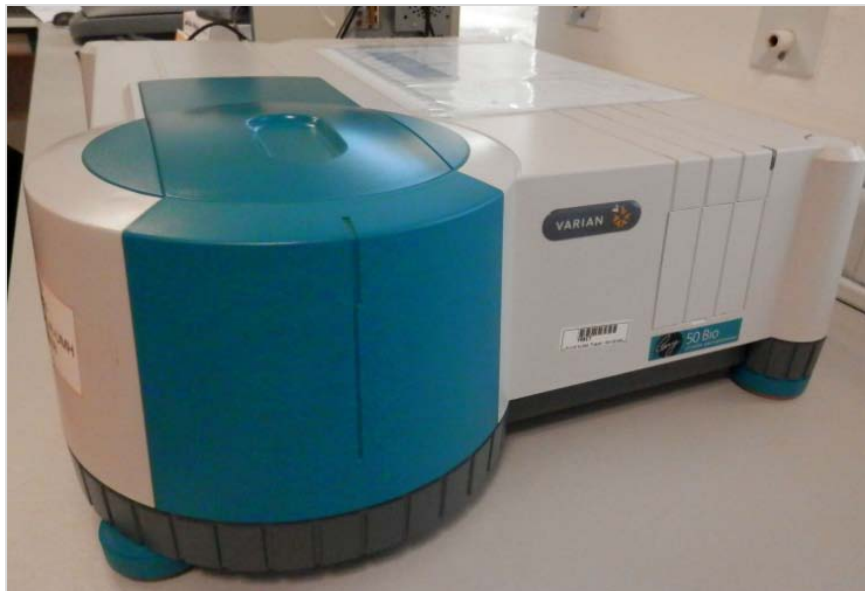


Figura 2.10. *Espectrofotómetro UV-Visible.*

Se hizo un barrido del espectro de absorción del contaminante en un rango entre 500 y 700 nm. Las medidas se realizaron a una longitud de onda de 663 nm, correspondientes al pico de máxima absorción del azul de metileno.

Adicionalmente se elaboró la correspondiente recta de calibrado (*Figura 2.11*) del espectrofotómetro mediante disoluciones estándares de azul de metileno al pH de trabajo. Para ello, se prepararon disoluciones de diferentes concentraciones: 0,5, 1, 4, 5, 8 y 10 ppm en matraces de 50 ml a partir de 2 litros de una disolución de azul de metileno de 50 ppm al pH de trabajo. Se leyó la absorbancia de cada estándar a la longitud de onda de 663 nm, se registraron los datos y se elaboró una regresión con estos estándares de contaminante y sus respectivas medidas de absorbancia.

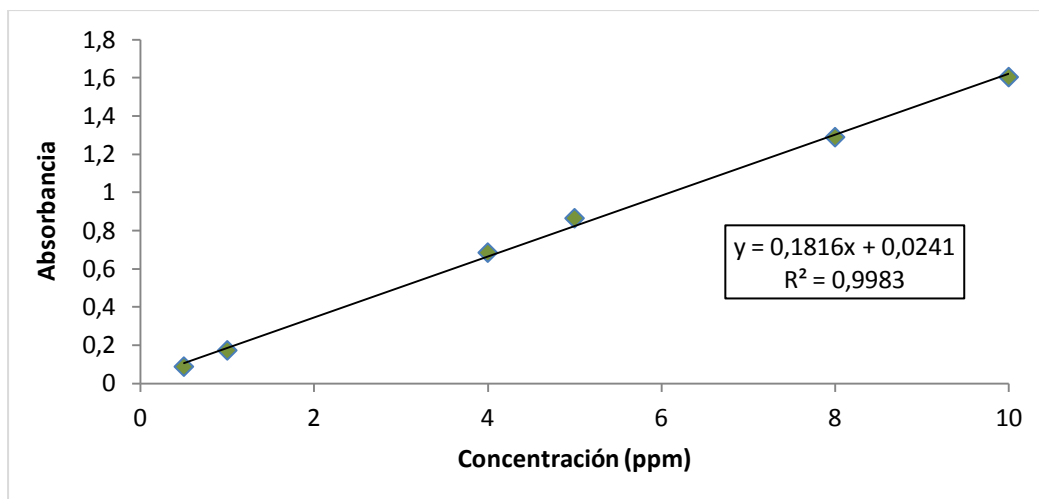


Figura 2.11. Recta de calibrado del azul de metileno.

2.3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

UTILIZADO.

Las técnicas utilizadas para la caracterización del fotocatalizador que se ha empleado durante esta investigación, se pueden enumerar en las siguientes: la difracción de rayos X para obtener información relevante acerca de la composición química del material; la fisisorción de nitrógeno, la porosimetría de mercurio, para determinar las características estructurales del mismo; la espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa para determinar su potencial como fotocatalizador (band gap), y, por último, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

I. Difracción de rayos X (XRD).

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de las ondas cuando interaccionan con un objeto ordenado. Ocurre en todo tipo de ondas, por lo que se incluye también a los rayos X.

Los rayos tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular de cualquier producto.

El conocimiento preciso de la situación relativa de los átomos y de la fortaleza de las interacciones o enlaces entre ellos, permite entender las propiedades físicas y químicas de las sustancias.

Cuando los rayos X alcanzan un átomo, interactúan con sus electrones exteriores. Estos emiten radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con la misma frecuencia. Este fenómeno es lo que se conoce como *dispersión de Rayleigh* o *dispersión elástica*. Los rayos X remitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente, constituyendo el fenómeno de la difracción.

Ahora bien, este fenómeno se caracteriza como interferencia constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π , condición que viene enunciada claramente en la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta)$$

Esta ley permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos). En dicha ley se relaciona la distancia entre los planos de una red cristalina, d , con el ángulo que forman los rayos incidentes y el plano de dispersión (θ) como el producto de un número entero, n , por la longitud de onda de los rayos X (λ).

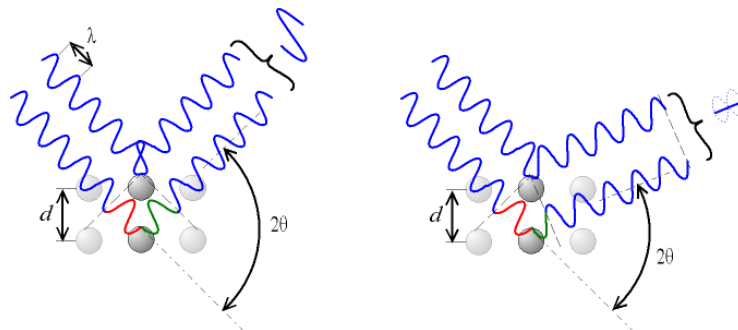


Figura 2.12. Esquema de la difracción de rayos X.

En la **figura 2.12** se esquematiza el proceso de difracción de los rayos X; en la imagen de la izquierda la diferencia en el camino recorrido por las ondas de rayos X dispersadas por los planos es múltiplo entero de la longitud de onda, por tanto, se observa difracción; en la derecha, con un ángulo de incidencia distinto, la Ley de Bragg no se cumple ya que las ondas emergentes están desfasadas y no se observa difracción.

La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ .

Para realizar el análisis de difracción de rayos X de la arena, se utilizó un difractómetro en polvo X'Pert Pro de Panalytical con detector X'Celerator, empleando radiación $\text{Cu K}\alpha$ 1,2. La base de datos utilizada fue ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

II. Porosimetría de adsorción de nitrógeno

Se trata de una de las técnicas más extendidas para caracterizar materiales porosos, ya que permite obtener el área superficial del material y la distribución de tamaños de poros.

La adsorción ocurre porque el gas y la superficie del sólido no están en equilibrio. El equilibrio se alcanza por acumulación de moléculas del gas en la superficie del sólido. Como resultado de la adsorción, se forma una capa de gas

adsorbido sobre el sólido. Este proceso continúa hasta que la capa está en equilibrio termodinámico con el gas en contacto con dicha capa. Todos los gases por debajo de sus temperaturas críticas tienden a adsorberse por fuerzas de Van der Waals entre las moléculas de gas y la superficie de sólido (Dullien, 1992).

Las isothermas de adsorción se obtienen variando la presión relativa del gas a una temperatura constante y registrando la cantidad de gas adsorbido en el sólido.

La representación de la presión relativa versus el volumen de gas adsorbido por unidad de masa se denomina curva de adsorción, la cual finaliza cuando se alcanza la saturación (presión relativa igual a la unidad). A partir de ese punto se disminuye la presión relativa registrándose la curva de desorción, produciéndose el fenómeno de histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción.

Para los análisis de fisisorción de N_2 se ha hecho uso de un equipo Micromeritics, GeminiV. Para determinar las áreas superficiales, se ha utilizado el método BET que permite estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 200C durante 24 horas antes de realizar las medidas. Las curvas de adsorción-desorción se registraron utilizando N_2 líquido a 77,35 K.

III. Porosimetría de mercurio

La porosimetría por inyección de mercurio (Hg) es una técnica que permite caracterizar la estructura porosa de los materiales, obteniéndose como resultado la

distribución de tamaño de poros, la porosidad global de la muestra y el área superficial de la misma.

Para llevar a cabo los análisis, el sólido poroso se evacua a vacío y se sumerge en mercurio. A continuación, se aplica un incremento de presión forzando así al mercurio a entrar en poros del sólido cada vez más pequeños. El volumen de mercurio intruido se registra como una función de la presión aplicada, construyendo la curva de intrusión. El proceso se invierte disminuyendo la presión y permitiendo al mercurio salir de los poros del sólido para generar así dicha curva de extrusión.

El porosímetro de mercurio utilizado es el modelo Autopore IV del fabricante Micromeritics. Las presiones de intrusión varían entre 0,1 y 2000 Kg/cm².

IV. Espectroscopia UV-Visible de Reflectancia Difusa

La espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) es una técnica que bien permite obtener información sobre la estructura electrónica, a la vez que informa de la longitud de onda a partir de la cual el catalizador es activado.

Para la realización de dicha técnica se aprovecha la radiación electromagnética del espectro procedente de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR). Este rango comprende una longitud de onda que puede acotarse entre 380 y 780 nm. Por ello, cualquier molécula capaz de absorber radiación precedente de este rango sufrirá transiciones electrónicas que podrán ser cuantificadas.

En el caso de estudio de catalizadores, la técnica a la que se les somete sufre una ligera variación y recibe el nombre de espectroscopía de reflectancia difusa, ya que tiene lugar en todas las direcciones debido a los procesos de absorción y dispersión, predominando por un lado el caso en que los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y, por otro lado, al caso de que la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

Del desarrollo de esta técnica se obtiene una función compleja medible en unidades de Kubelka-Munk. La teoría de Kubelka-Munk asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión.

Los análisis obtenidos se lograron haciendo uso de un espectrofotómetro Varian modelo Cary 3 equipado con un integrado esférico para el estudio de la reflectancia difusa.

V. Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier

Esta técnica es muy utilizada para la identificación de sustancias orgánicas o inorgánicas presentes en una muestra. Se basa principalmente en la absorción de radiación infrarroja por parte de dicha sustancia, lo que propicia un cambio neto de su momento dipolar por el movimiento de vibración y rotación que tiene lugar.

Haciendo un análisis de dicho comportamiento, se tiene una clasificación de las sustancias según el rango característico del espectro de absorción de infrarrojo que les caracterice.

En el espectro infrarrojo se hace una representación de la absorbancia (%) frente a la longitud de onda (nm), o en algunos casos, el número de onda (cm^{-1}).

El espectro se origina debido a que la luz infrarroja no posee suficiente energía para provocar saltos electrónicos, pero si para modificar el estado de vibración de la molécula, por ello, cuando se irradia con luz infrarroja una molécula, esta absorbe los fotones cuya frecuencia coincida con la frecuencia natural de vibración de sus enlaces. Así, la luz que alcanzará el detector será, por tanto, la que contenga todas las longitudes de onda originales salvo las que ya hayan sido absorbidas por la molécula.

El espectrómetro utilizado es de la marca Thermo Nicolet, modelo Avatar 360 FT-IR.

2.4. EQUIPO AUXILIAR EMPLEADO

- **Tamizadora**

Se emplea un dispositivo constituido por la sucesión apilada de varios tamices para distinto tamaño de partícula cada uno, esto permite caracterizar y separar la arena que se va a utilizar como muestra en los experimentos. A partir de la cantidad total obtenida inicialmente, lo que permite hacer es una primera caracterización del material por tamaño, basándose en el proceso de agitación que tiene lugar en la tamizadora.

El cuerpo de la misma está constituido por un motor, unos ejes y unos selectores que permiten fijar las revoluciones del motor y el tiempo de duración del proceso.

El dispositivo utilizado es de la marca Retsh (DIN-ISO3310/1).



Figura 2.14. *Arena negra volcánica caracterizada por tamaño después del tamizado.*

- **Balanza**

Se hace uso de una balanza para obtener las cantidades de reactivos necesarios para el experimento.

El equipo utilizado en el laboratorio consiste en una balanza de la marca Sartorius.



Figura 2.15. *Balanza de laboratorio utilizada.*

- **pH-metro**

Se utiliza un pH-metro para determinar el valor de pH de la disolución de azul de metileno en estudio. El equipo utilizado es de la marca WTW, modelo Inolab 720.



Figura 2.16. *Dispositivo de laboratorio para medir el pH.*

- **Centrifugadora**

La centrifugadora es una máquina que pone en rotación las muestras extraídas del reactor, y aprovechando la fuerza centrífuga que se genera, acelera la decantación o la sedimentación de sus componentes o fases en función de su densidad.

La centrifugadora utilizada es de la marca Hettich, modelo EBA 3S.

- **Medida de la radiación global y difusa**

La radiación global se define como la radiación solar recibida de un ángulo sólido de 2π estereorradianes sobre una superficie horizontal. La radiación global incluye la recibida directamente del disco solar y también la radiación celeste difusa dispersada al atravesar la atmósfera. El instrumento necesario para medir la radiación global es el piranómetro. Este se utiliza a veces para medir la radiación incidente sobre superficies inclinadas y se dispone en posición invertida para medir la radiación global reflejada (albedo). Para medir solamente la componente difusa de la radiación solar, la componente directa se cubre por medio de un sistema de pantalla o sombreado.



Figura 2.19. *Piranómetro Kipp-Zone.*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DE LA ARENA NEGRA

VOLCÁNICA COMO FOTOCATALIZADOR PARA LA

DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES

En base a los estudios anteriores que se hallan publicados en la bibliografía, se tiene constancia de que la arena negra constituye uno de los materiales fotocatalíticamente más activos para la degradación de contaminantes presentes en el agua (Chang y cols., 2011), así como también lo son el picón, el picón titanado y el dióxido de titanio, que es el material más frecuentemente utilizado como fotocatalizador estándar. (Esparza y cols., 2010; Borges y cols., 2008).

Para la investigación que se lleva a cabo, se ensaya con arena negra volcánica, por lo que previo a evaluar su capacidad como fotocatalizador, se hará una caracterización del material utilizando las técnicas analíticas que se describen en el **apartado 2.4.2**.

Por otra parte el tipo de material fotocatalítico elegido tiene una influencia clave en la degradación fotocatalítica de contaminante tratado, por ello se contempló en la investigación realizada los estudios de fotólisis directa del contaminante, de adsorción del contaminante sobre la superficie del material fotocatalítico y de degradación fotocatalítica del contaminante con el fin de comparar los resultados obtenidos y comprobar si el proceso fotocatalítico degrada de manera eficiente el contaminante en el agua.

Es importante contemplar la ventaja que el proceso de fotocátalisis aporta a la descontaminación de aguas residuales, ya que permite eliminar el contaminante del medio acuoso de manera definitiva, mineralizando completamente el contaminante, mientras que el proceso de adsorción solo es capaz de eliminarlo del efluente a tratar, es decir lo aparta del proceso, pero sigue estando presente en la superficie del material adsorbente. La evaluación de la fotólisis directa del contaminante también es necesaria para conocer el efecto exclusivo que la irradiación produce en el contaminante.

En los siguientes apartados, se hablará de “fotocatalizador” entendiéndose por este término al material evaluado en los estudios fotocatalíticos y como “adsorbente”, al mismo material pero contemplado en los estudios de adsorción.

En este capítulo también se muestra cómo afectan los sucesivos ciclos de reutilización del fotocatalizador en el proceso fotodegradativo del contaminante.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

Se presentarán los resultados obtenidos en la caracterización de la arena volcánica empleada como fotocatalizador, ya que se ha sometido a las técnicas analíticas que se mencionaron en el anterior apartado 2.4 y permitieron identificar tanto la composición química del fotocatalizador ensayado como sus características estructurales.

3.2.1 Composición química

Se ha analizado mediante difracción de rayos X el material utilizado como fotocatalizador con el fin de identificar sus principales constituyentes. Se ha encontrado que el mineral presente en el fotocatalizador se encuentra tanto en fase augita como en la fase anortita. La composición semicuantitativa de estas fases es 28% augita y 69% anortita.

El difractograma de rayos X obtenido se muestra en la **figura 3.1**, donde se pueden observar los picos característicos y correspondientes a las fases de augita y anortita, cuya composición estructural es:

- Augita (calcium iron magnesium silicalite): $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$

- Anortita (sodium calcium aluminate silicate): $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$

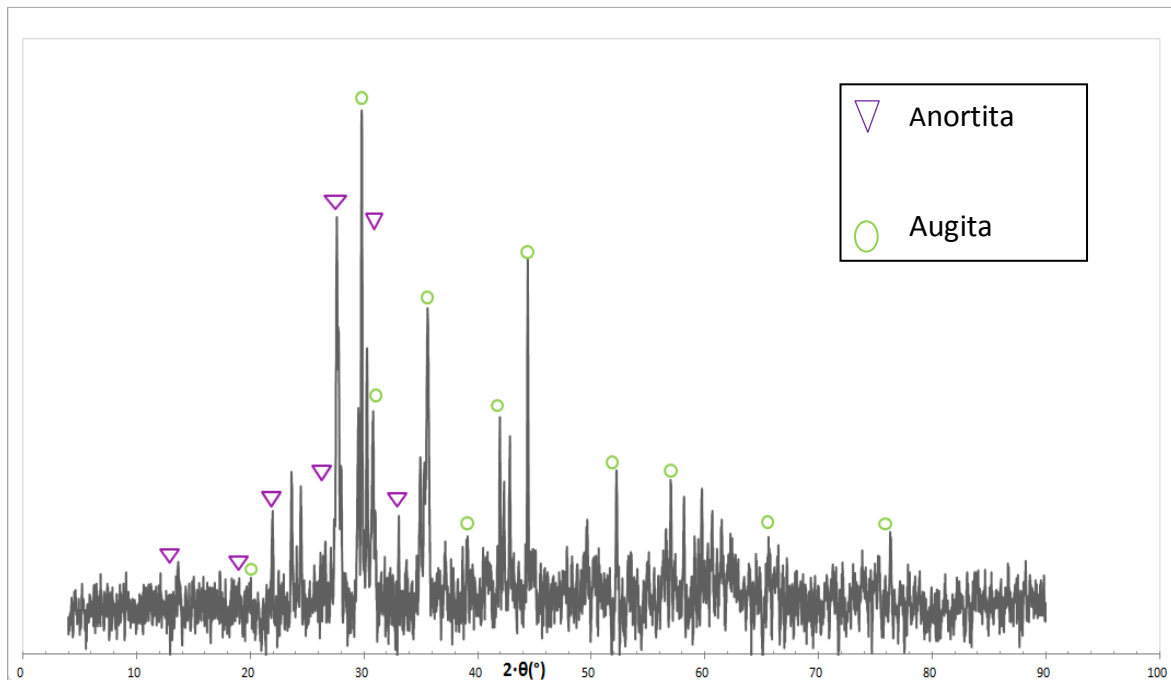


Figura 3.1. *Espectro de difracción de rayos X de la arena volcánica.*

Existen otros componentes del material en menor proporción que los mencionados que pueden caracterizarse también en la difracción de rayos X de ángulo bajo. Uno de ellos, es la sílice amorfa, identificable por la presencia de un pico ancho entre 25 y 35.

3.2.2 Caracterización estructural

Para caracterizar estructuralmente la arena negra de origen volcánico, se somete a las técnicas de fisisorción de nitrógeno y a la porosimetría de mercurio, ya que a pesar de saber que es un sólido poroso, el tamaño de partículas de sus poros no es estrictamente uniforme, por ello es necesario obtener información tanto de la contribución volumétrica

de los poros, como de la distribución de tamaño de dichos poros, y con esos datos, obtener la porosidad global.

En la **figura 3.2**, se muestra la distribución de tamaño de poro de la arena negra obtenidos mediante adsorción de nitrógeno.

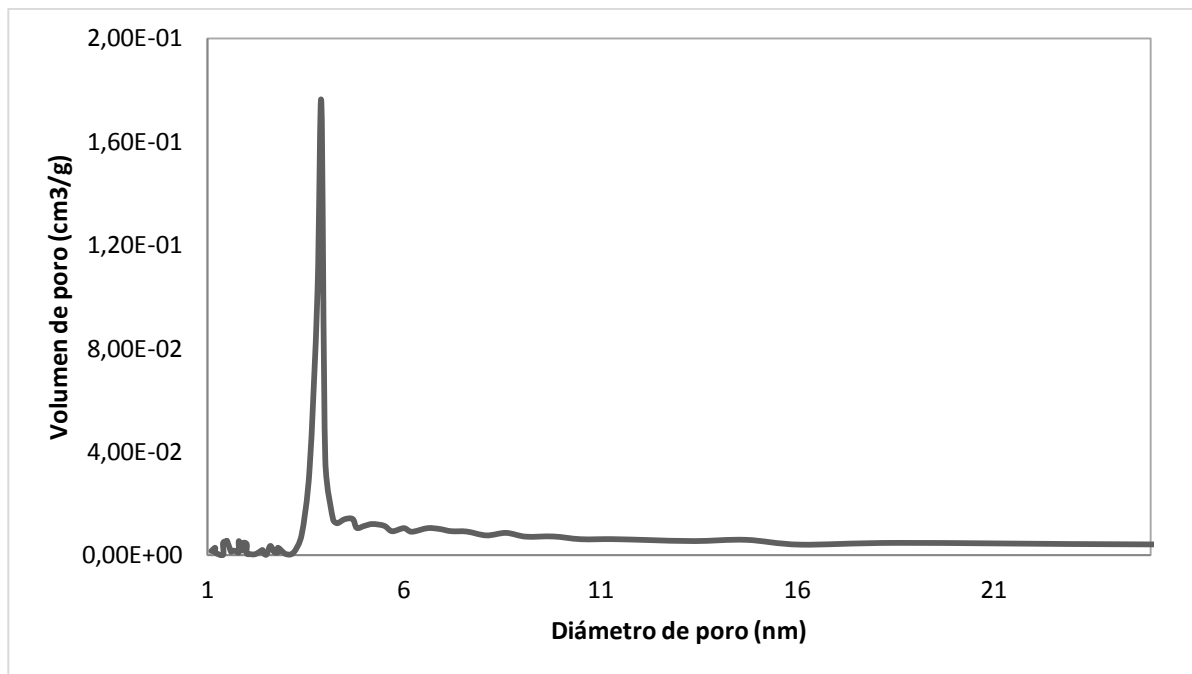


Figura 3.2. *Distribución de tamaño de poro por adsorción de nitrógeno de la arena volcánica.*

A partir de la isoterma de adsorción de N_2 se determina la superficie BET de la muestra, que en el caso de la arena se corresponde con el valor de $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$, siendo el diámetro medio de poro para esta muestra $3,9 \text{ nm}$.

La técnica de porosimetría de mercurio, permite caracterizar principalmente la estructura meso y macroporosa del material, y determinar los siguientes resultados para el material en estudio (**Tabla 3.1**)

Tabla 3.1. *Propiedades estructurales de la arena.*

Total Pore Area	0.188 m ² /g
Median Pore Diameter (Volume)	99376.6 nm
Median Pore Diameter (Area)	73.4 nm
Average Pore Diameter (4V/A) =	5852.4 nm
Densidad _{bulk}	1.6296 g/ml
Densidad _{aparente}	2.9586 g/ml
Porosity (€)	44.9210 %

En la **figura 3.3** se presenta la distribución de tamaños de poro:

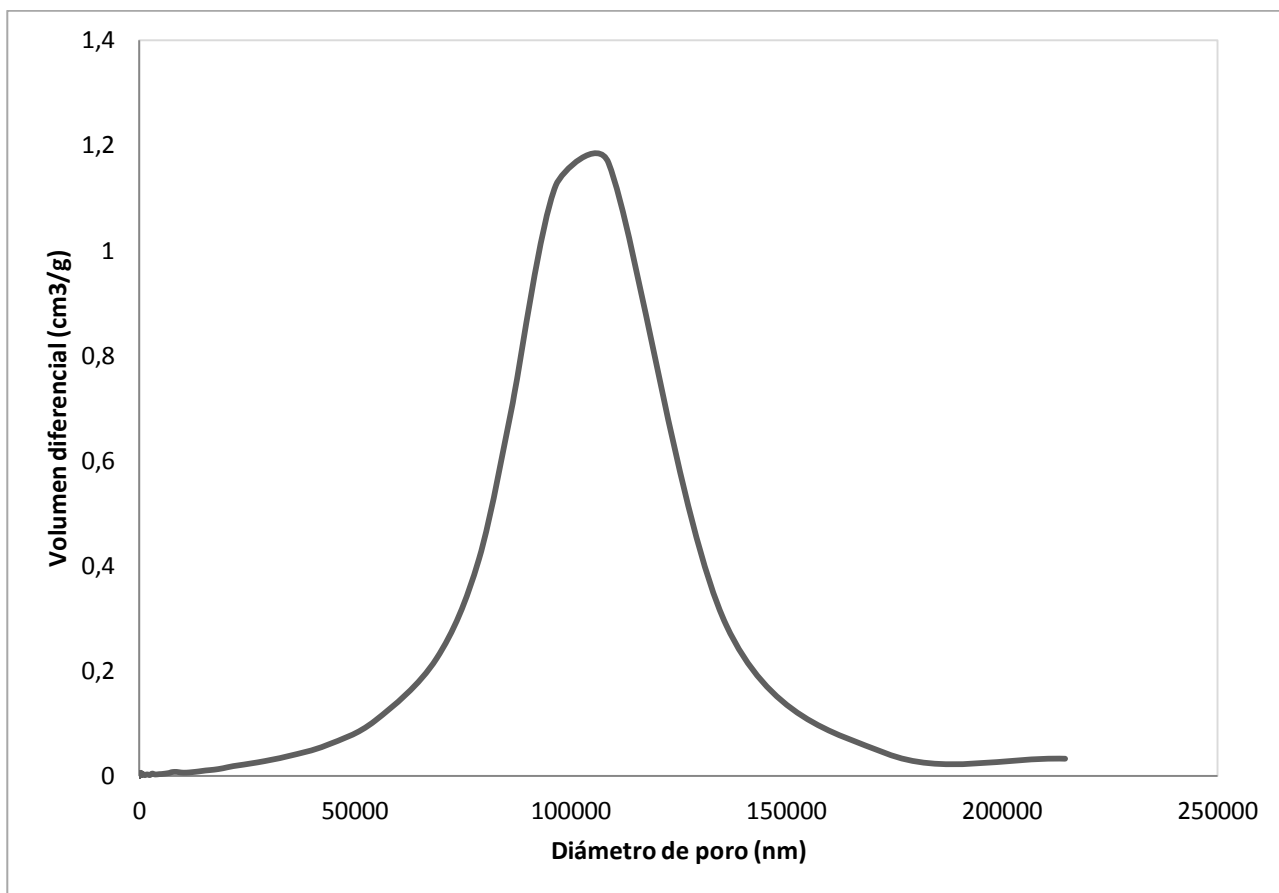


Figura 3.3. *Distribución de tamaños de poros por porosimetría de mercurio de la arena volcánica.*

Atendiendo a los valores que se obtienen en la porosimetría de mercurio y claramente visibles en la **figura 3.3**, se considera que la totalidad de la muestra está constituida por macroporos.

3.2.3 Caracterización fotoquímica de los poros del fotocatalizador

Para obtener el “band gap” del material fotocatalítico que se estudia, se ha realizado el análisis de la espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa, obteniendo el espectro de la **figura 3.4** para la arena volcánica expresado en términos de Kubelka-Munk (unidades equivalentes de absorción).

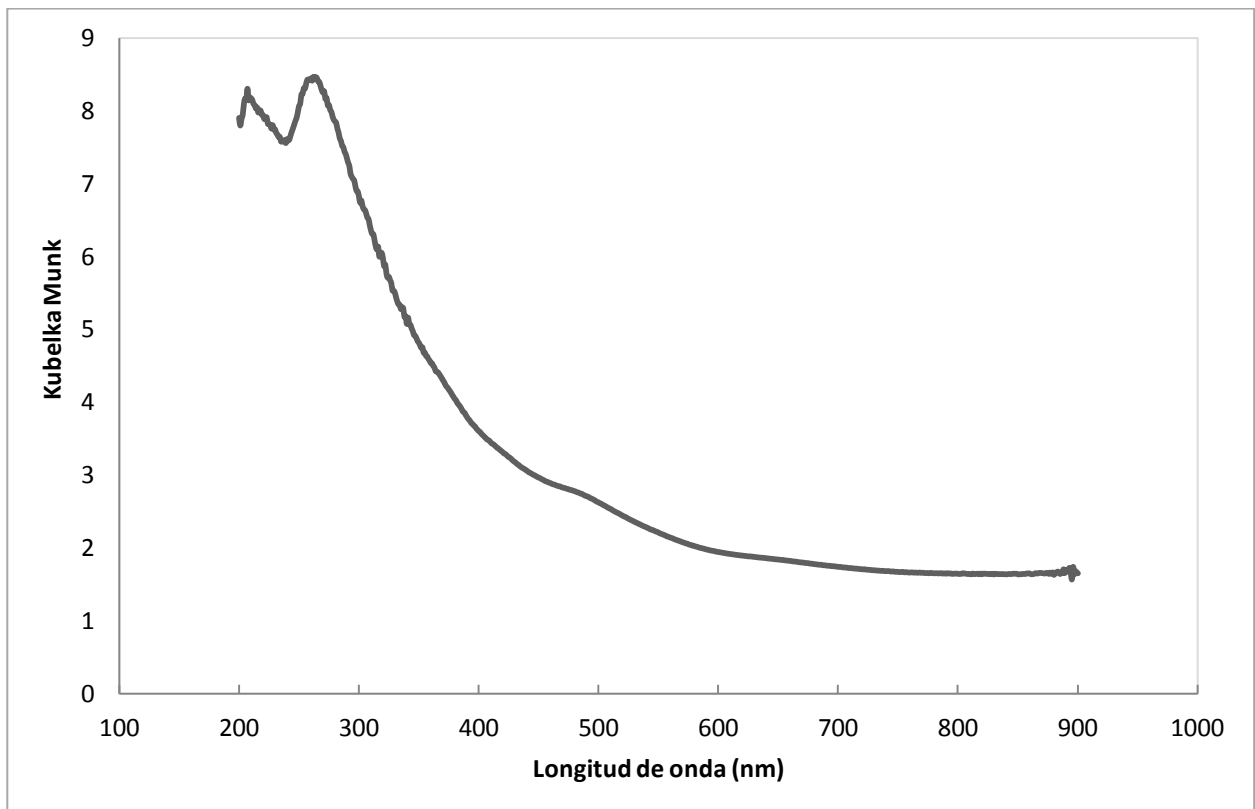


Figura 3.4. Espectro UV-Visible de la banda de absorción del fotocatalizador estudiado.

Aplicando esta técnica de análisis, es posible conocer la longitud de onda a la cual se activa el catalizador, y permite determinar el “band gap”. La metodología que se sigue para obtener la longitud de onda se basa en el espectro mostrado en la **figura 3.5**, justo en el punto donde se produce un cambio significativo en la pendiente de la curva de Kubelka-Munk frente a la longitud de onda. El término de Kubelka-Munk es la unidad representada que hace referencia a los equivalentes de adsorción.

Anteriormente, cuando se hace mención del band gap, se hace referencia a la banda de energía prohibida que poseen los materiales, es decir el salto que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción característica para cada uno; Esto se simboliza mediante las letras “Eg” y se determina a partir de las tangentes por la parte lineal de las curvas de $(\text{Kubelka-Munk})^2$ frente a eV, tal y como se presenta en la figura (**Figura 3.5.**):

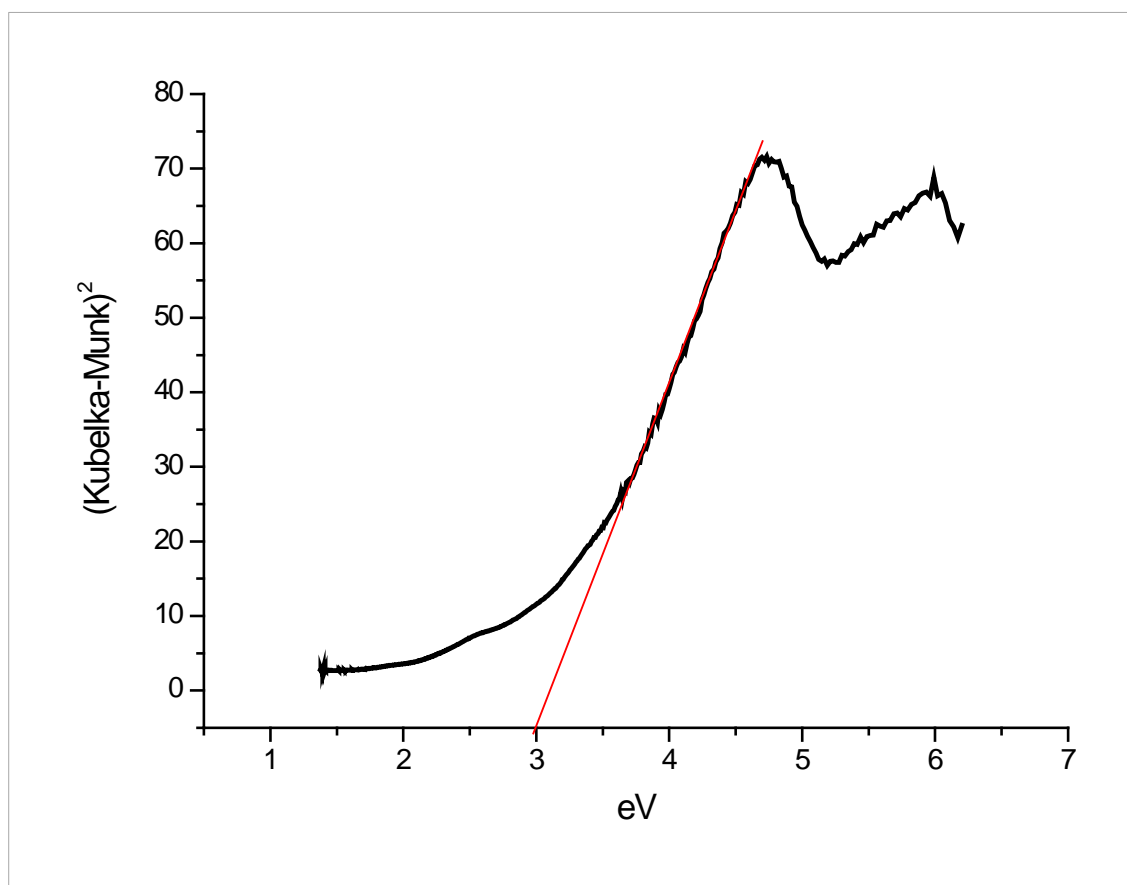


Figura 3.5. Representación de $(Kubelka-Munk)^2$ en función de la energía fotónica (eV).

La **tabla 3.2** muestra los valores de la longitud de onda a la cual se activan diferentes catalizadores y los valores de energía de la banda prohibida de cada uno.

Tabla 3.2. *Valores de energía de banda prohibida y longitud de onda de activación.*

Fotocatalizador	E_g (eV)	Long. Onda (nm)
TiO ₂ P25	3,6	365
TiO ₂ Merck	3,3	370
Arena	3,0	450
Picón	2,4	410
Picón titanado I	3,1	385
Picón titanado II	2,8	380
Picón titanado III	2,9	385

En la **figura 3.5**, se puede comprobar que el fotocatalizador utilizado tiene un “band-gap” con una energía aproximada de 3 eV y que a su vez esta banda puede activarse con la aplicación de radiación UV a una longitud de onda de 450 nm.

Puede observarse de los datos mostrados en la **tabla 3.2**, que en el caso de la arena se reduce sensiblemente el “band gap” si se compara con los óxidos de titanio y, se produce además un aumento en el valor la longitud de onda de activación. Este resultado sugiere la posibilidad de usar este material como fotocatalizador en los procesos de degradación fotocatalítica, utilizando luz solar como fuente de energía, lo que supondría un gran ahorro

energético, ya que el 44% del total de la energía emitida por el Sol corresponde al rango de longitudes de onda del visible.

3.4. ESTUDIO DE FOTÓLISIS

Para llevar a cabo el estudio de fotólisis directa del contaminante, se somete la disolución acuosa del contaminante azul de metileno a radiación ultravioleta y visible en un reactor agitado con una lámpara emisora de radiación como se muestra en el esquema de la **Figura 2.3**, o en presencia de radiación solar directa. Este experimento se lleva a cabo sin la presencia de ningún material que funcione como fotocatalizador, y siguiendo como para todos los experimentos, la evolución de la concentración de contaminante con el tiempo mediante sucesivas extracciones de muestra.

Las condiciones establecidas para la realización del estudio de fotólisis son: disolución inicial a una concentración conocida, temperatura constante de 20°C y durante un tiempo de irradiación de 4 horas. En la **Figura 3.6 y 3.7**. se presentan los resultados obtenidos de variación de la concentración de contaminante con el tiempo de irradiación:

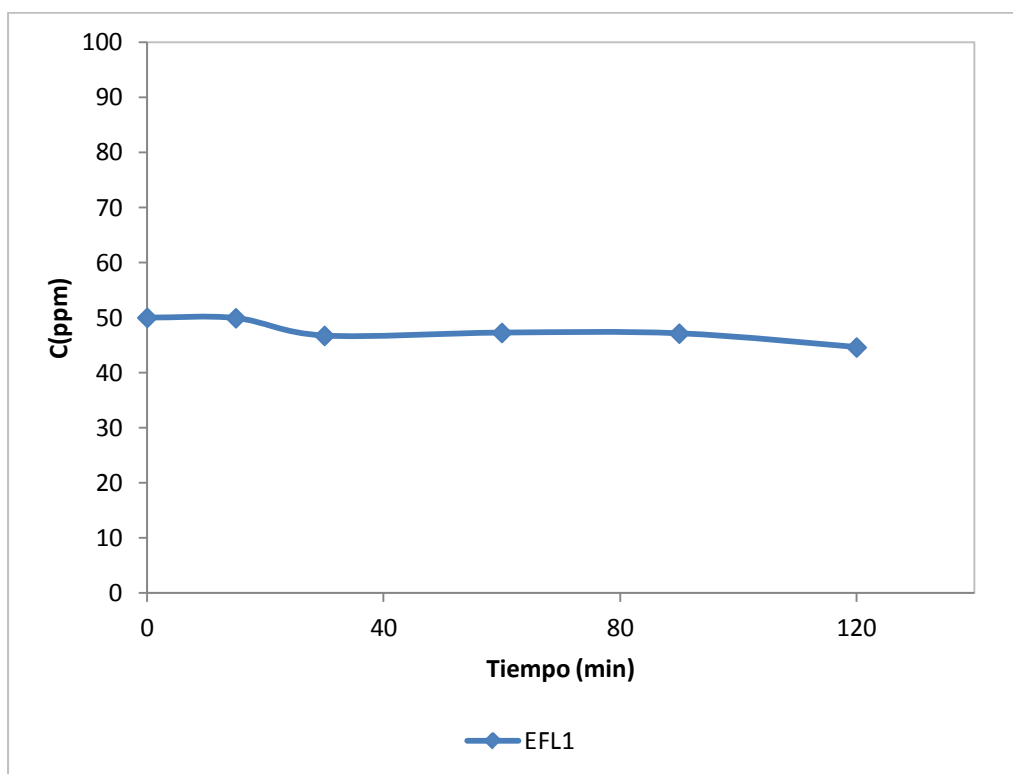


Figura 3.6. Estudio de la degradación del contaminante (azul de metileno) mediante fotólisis empleando la lámpara de visible.

Se puede contemplar que la degradación de azul de metileno por acción exclusiva de la radiación emitida por la lámpara de visible no es muy significativa, ya que aproximadamente, la degradación es del 10,7 % en dos horas de experimentación, por lo que se puede establecer que el proceso de eliminación de contaminante por fotólisis es de baja importancia. Su tendencia, si bien se dirige hacia la disminución de la concentración de contaminante, precisaría de tiempos demasiado largos para obtener una degradación significativa, corroborando los resultados encontrados en la bibliografía respecto a estudios anteriores (Morales y cols., 2010).

A continuación, en la **figura 3.7**, se muestra la variación de la concentración de contaminante con el tiempo durante la fotólisis, cuando esta se lleva a cabo con radiación solar directa.

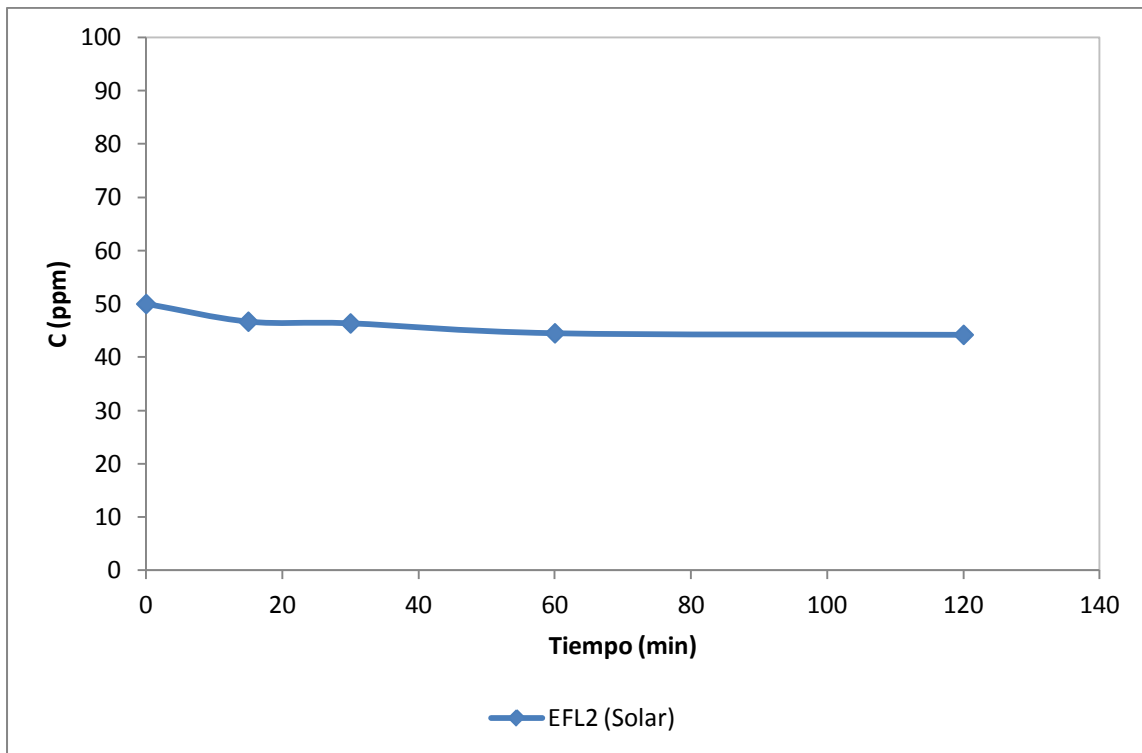


Figura 3.7. Estudio de la degradación del contaminante mediante fotólisis en presencia de radiación solar directa.

Comparando los resultados obtenidos en el estudio que se utiliza la lámpara de radiación visible y este último, en el que se realiza con radiación solar directa, los resultados

difieren en cuanto a porcentaje de degradación se refiere, ya que mientras con la lámpara de radiación visible se conseguía una degradación del 10,7% en 2 horas de exposición, se aprecia que con la radiación solar, el porcentaje logrado es de aproximadamente 11,6 %, con un mismo tiempo de exposición. Esto indica una clara tendencia a alcanzar aproximadamente el mismo valor de degradación, independientemente del tipo de fuente de luz que se utilice para la iluminación.

Ante este hecho, se han encontrado resultados similares en estudios de fotólisis previos realizados con una lámpara similar a la empleada en estos experimentos, una lámpara de vapor de mercurio de media presión cuya característica esencial es que emite radiación ultravioleta directamente (Packer y cols., 2003; De la Cruz y cols., 2012).

Comparando los resultados obtenidos en los estudios de fotólisis mostrados en las **figuras 3.6 y 3.7**, se concluye que utilizando únicamente luz visible o radiación solar, sin la actuación de un fotocatalizador, la eliminación de contaminante no es eficiente por sí misma, necesitado tiempos muy largos de tratamiento para que la conversión lograda sea relevante.

3.5. ACTIVIDAD ADSORBENTE

El estudio de absorción es de vital importancia para comprender hasta que punto el fotocatalizador es capaz de eliminar el contaminante, ya que mediante la ocurrencia exclusiva del fenómeno que se va a estudiar a continuación, el contaminante no se degradaría desapareciendo del efluente sino que quedaría adherido a la superficie del fotocatalizador como consecuencia de su capacidad adsorbente, atendiendo por esto a las interacciones entre las moléculas de contaminante y la superficie del material empleado (Blanco J., y cols. 2003).

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción realizados previamente a los de fotocatálisis para el contaminante azul de metileno. En todos los experimentos se mantienen las mismas condiciones de experimentación para obtener unos resultados que pudieran ser comparados posteriormente con los de fotocatálisis. Cada uno de los experimentos mencionados se describe en la **tabla 2.3**.

En la **figura 3.8** se representan de manera gráfica los resultados obtenidos de los diferentes ensayos para disoluciones del contaminante azul de metileno en las que se utilizaron la misma cantidad de fotocatalizador para cada uno y se trabajó bajo las mismas condiciones de operación.

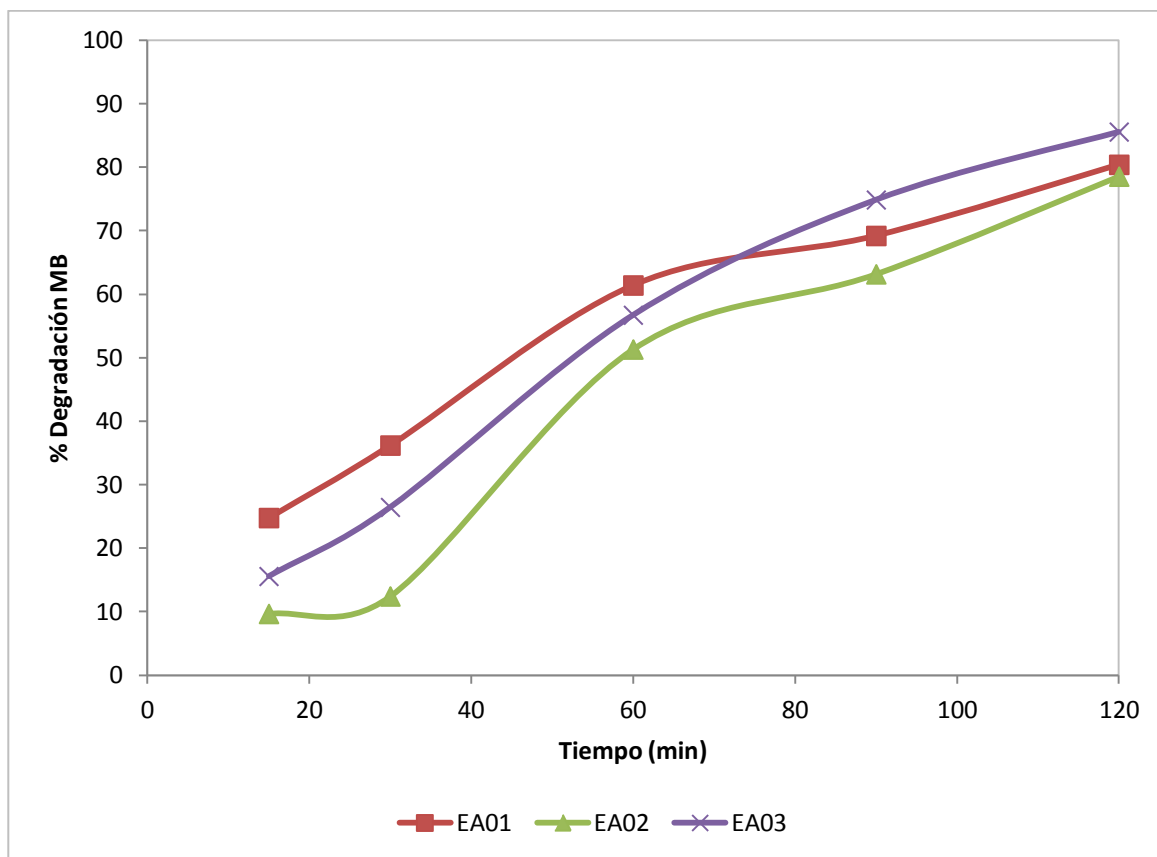


Figura 3.8. Estudio de adsorción del material fotocatalizador.

Debido a que la arena es un buen material adsorbente, los estudios realizados en ausencia de luz (adsorción) reflejan porcentajes considerables de adsorción del contaminante sobre la superficie del material fotocatalítico. Así, se puede apreciar en la **figura 3.8** que en la gran mayoría de los experimentos se obtiene una degradación de aproximadamente el 80% del contaminante que queda adherido a la superficie del material adsorbente.

Tal y como se preveía por los resultados obtenidos en experimentos similares previos (Iqbal, M.J. y cols; Gomez, V.;) este fenómeno adquiere bastante peso en cuanto a la degradación de contaminante se refiere, lo que constituirá un factor muy importante a la hora de analizar la actividad del material utilizado como fotocatalizador.

Tratando el adsorbente que se obtiene de los ensayos realizados, con sucesivos lavados para eliminar la mayor cantidad de contaminante adherido a la superficie posible, se procede nuevamente a evaluar su capacidad adsorbente, se realiza por tanto la experimentación con arena que se distinguirá, a partir de ahora, bajo el nombre de “reutilizada” y cuyo resultado se aprecia fácilmente en la siguiente **Figura 3.9**.

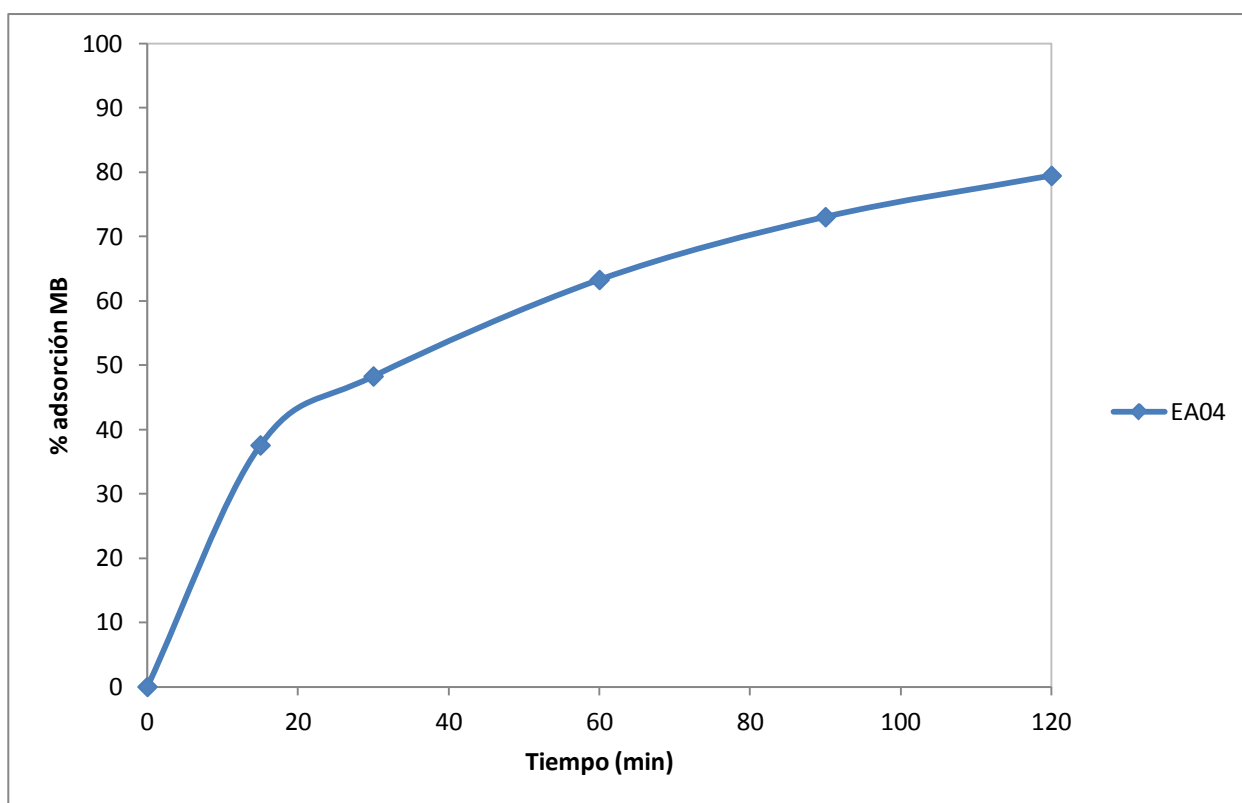


Figura 3.9 Adsorción del contaminante en la superficie del adsorbente reutilizado.

Cabría esperar que cuando se hacen sucesivas reutilizaciones del material adsorbente, la superficie del mismo se va colmatando de manera que cada vez el fenómeno de adsorción que se produce en su superficie es menor. En una primera reutilización se obtiene un resultado para la adsorción que alcanza un valor de aproximadamente un 79% en 120 minutos, muy similar al que se obtenía utilizando el material adsorbente fresco.

En comparación al experimento realizado en un primer caso donde la arena estaba libre de contaminante, los resultados son bastante llamativos, ya que en un solo uso que se haga del fotocatalizador, el fenómeno de adsorción no se reduce, lo que supone la posibilidad de seguir siendo efectivo incluso después de haber sido utilizado.

En la bibliografía existen algunos estudios previos donde se advertía de la buena actividad, en cuanto a la adsorción, que otros materiales utilizados como fotocatalizadores habían mostrado. Un ejemplo de ello es el TiO_2 Degussa 25 (Pey, J.; 2008) pero a la vista de los resultados obtenidos con los experimentos en los que se utiliza la arena, se aprecia que no logra superar el porcentaje de adsorción de los que ya se suponían bastante buenos en este fenómeno, lo que supone un punto favorable para el desarrollo de este nuevo material como fotocatalizador.

3.6. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

En este apartado se aborda el estudio de la actividad fotocatalítica basado en los experimentos de degradación del contaminante azul de metileno que se han llevado a cabo en presencia del fotocatalizador.

La mayor o menor actividad fotocatalítica que presente el material utilizado, será la que indique la mayor o menor bondad del material para eliminar el contaminante presente en el efluente de manera definitiva.

Todos los resultados expuestos a continuación (**Fig.3.10**) se han logrado bajo las mismas condiciones, haciendo uso de la misma cantidad de material fotocatalizador, en el reactor agitado de laboratorio y en presencia de una lámpara emisora de radiación visible.

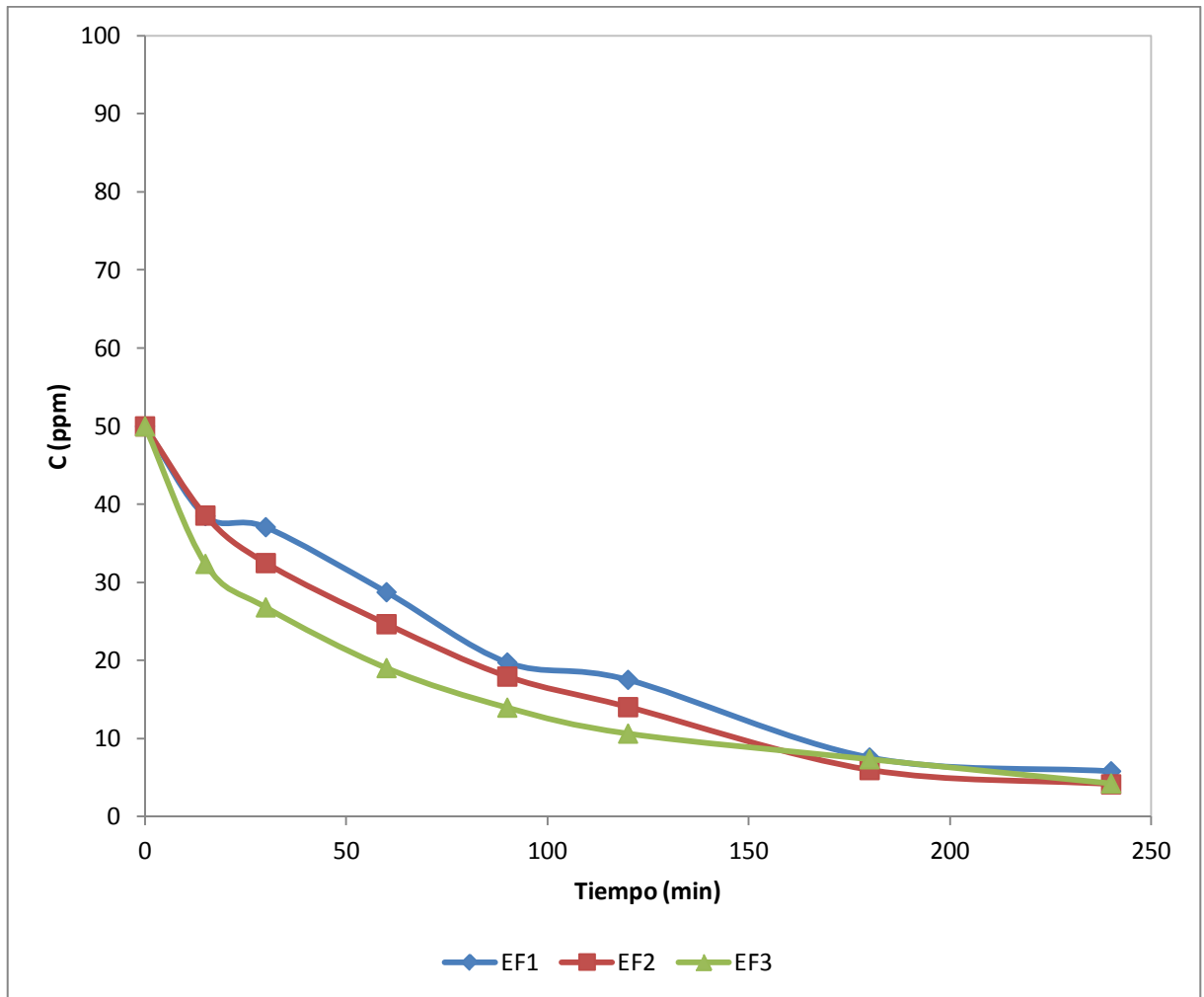


Figura 3.10. Estudio de la actividad fotocatalítica en presencia de una lámpara emisora de radiación visible.

En la **figura 3.10.** se muestra como varia la concentración de contaminante en la disolución en función del tiempo de fototratamiento; es casi concluyente, por la similitud de los experimentos, que la degradación es bastante óptima, alcanzando casi el 100 % de degradación cuando han transcurrido 4 horas de tratamiento.

En investigaciones previas realizadas en la bibliografía de degradación fotocatalítica, se ha comprobado que el pH puede influir en el porcentaje de degradación (Yang, C.; y cols. 2009). Asumiendo el hecho de que el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido (pH entre 3 y 5), y que la variación del mismo afecta a las propiedades superficiales del catalizador, se manifiesta en los resultados obtenidos de los experimentos realizados cuyo valor de pH se hallaba por encima de estos valores óptimos, (los experimentos rondan valores entre 5 y 6 unidades de pH), la velocidad de degradación no deja de ser significativa, produciéndose eso sí, variación de la velocidad de la degradación del contaminante entre experimentos. (P. Esparza y cols.)

Habiendo observado el elevado potencial del material natural como fotocatalizador, se han realizado otros experimentos para evaluar la capacidad que presenta el material al ser utilizado con luz solar directa, lo que constituiría un proceso de descontaminación del agua residual más sostenible. A continuación, se presenta en la **figura 3.11**, los resultados obtenidos para los experimentos realizados bajo las mismas condiciones de operación estudiadas hasta el momento, pero en presencia de radiación solar natural. Para hacer incidir la mayor cantidad de radiación en el reactor con la muestra de material contaminante y catalizador, se hace uso de los mencionados colectores parabólicos que se nombraron en apartados previos.

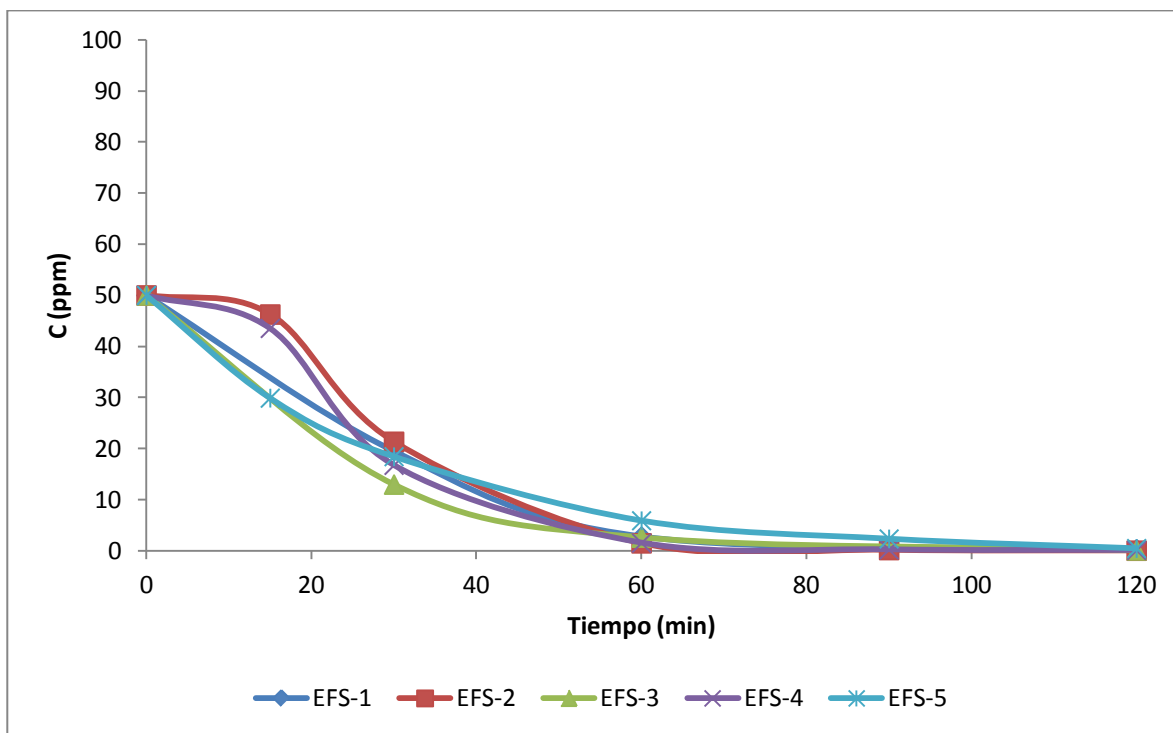


Figura 3.11. Estudio de la actividad fotocatalítica con radiación solar directa.

Aparentemente, los resultados de los últimos ensayos representados en la **figura 3.11.** aclaran la idea de que la actividad fotocatalítica del material natural se ve aumentada en presencia de luz solar, consiguiendo obtener una degradación del 100% del contaminante presente en el efluente, desde el minuto 60 del experimento para la mayoría de los ensayos. Esto se compara a los resultados que se habían obtenido para el estudio de degradación fotocatalítica realizados con la lámpara emisora de radiación visible.

En los resultados de la **figura 3.11**, se muestra como se degrada el contaminante azul de metileno a diferentes intensidades de radiación. Al realizar estos experimentos en presencia de luz solar, se puede hacer un seguimiento de como varía la radiación incidente para los diferentes experimentos. Estos resultados se presentaron anteriormente en la **tabla 2.3**. Es relevante considerar la franja horaria en la que se ejecutan los experimentos, ya que a partir de ella se corresponde el ángulo cenital y es el que directamente se corresponde con la intensidad de radiación. Esto resulta interesante de cara a investigaciones futuras ya que viendo la influencia que la intensidad tiene en el progreso de la degradación, se considera como una variable más de operación.

De los experimentos realizados con la lámpara de visible, se obtenía un porcentaje de degradación fotocatalítico de contaminante del 90 % en un tiempo de experimentación que se alargaba, como mínimo, a 180 minutos.

Esto es fácilmente observable en la **figura 3.12**, donde se representa a modo de ejemplo, una comparación entre los resultados ofrecidos por uno de los experimentos para cada tipo de fotocátalisis sometida, es decir, según si hace uso de la lámpara (EF2) o directamente de la exposición a la radiación solar (EFS-4).

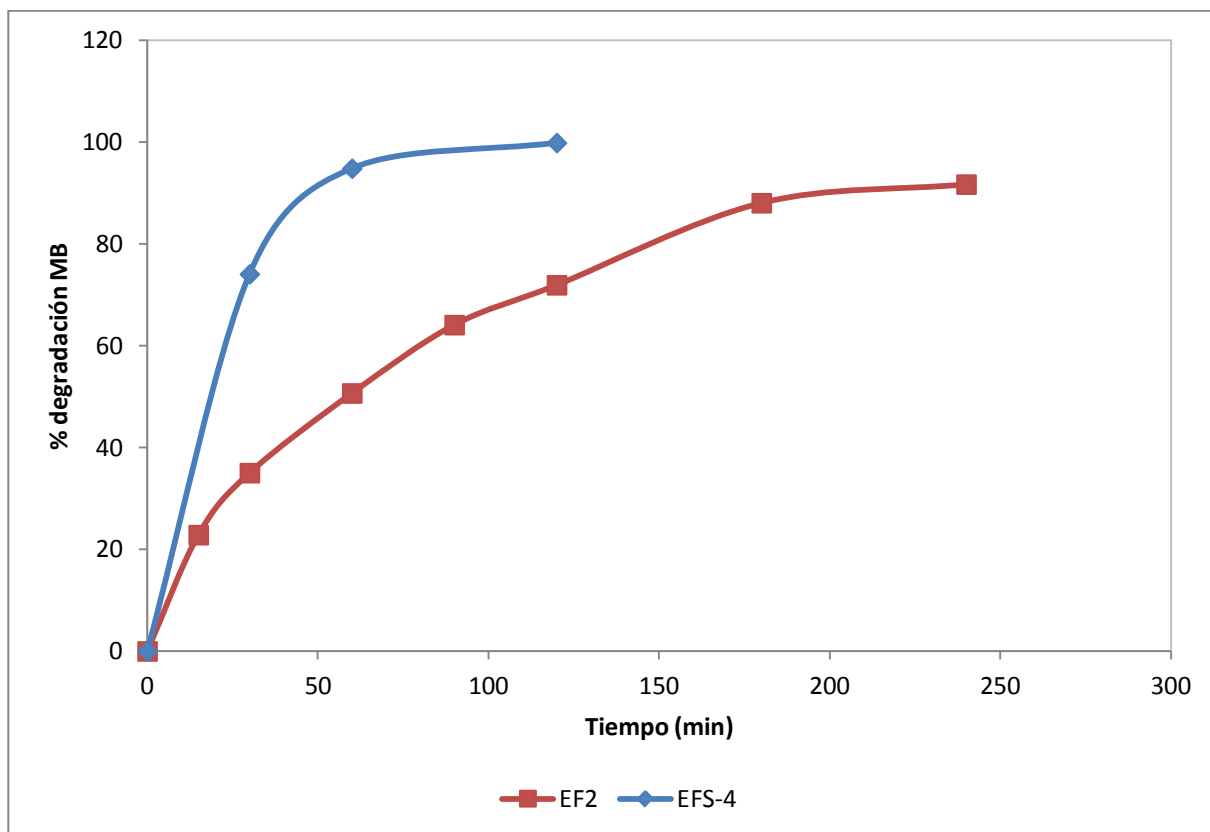


Figura 3.12. Comparativa de la actividad fotocatalítica de un ensayo con radiación solar directa (EFS-4) y otro realizado con una lámpara emisora de radiación como fuente de luz (EF1).

Se puede distinguir en la comparativa de la figura anterior (**Figura 3.12.**) la mayor ventaja que ofrece el utilizar el material en presencia de iluminación solar si lo que se desea es alcanzar el mayor porcentaje de degradación en el menor tiempo de exposición posible para hacer más eficaz y eficiente la reacción que se lleva a cabo en el reactor.

Estudiando todos los resultados obtenidos en el reactor agitado con el fotocatalizador en suspensión, se puede observar en las siguientes gráficas de las **figuras 3.13., 3.14., y 3.15.** que la utilización de arena como fotocatalizador permite la descontaminación del

agua residual transcurrido cierto tiempo de tratamiento fotocatalítico, usando tanto luz ultravioleta, luz visible como luz solar directa.

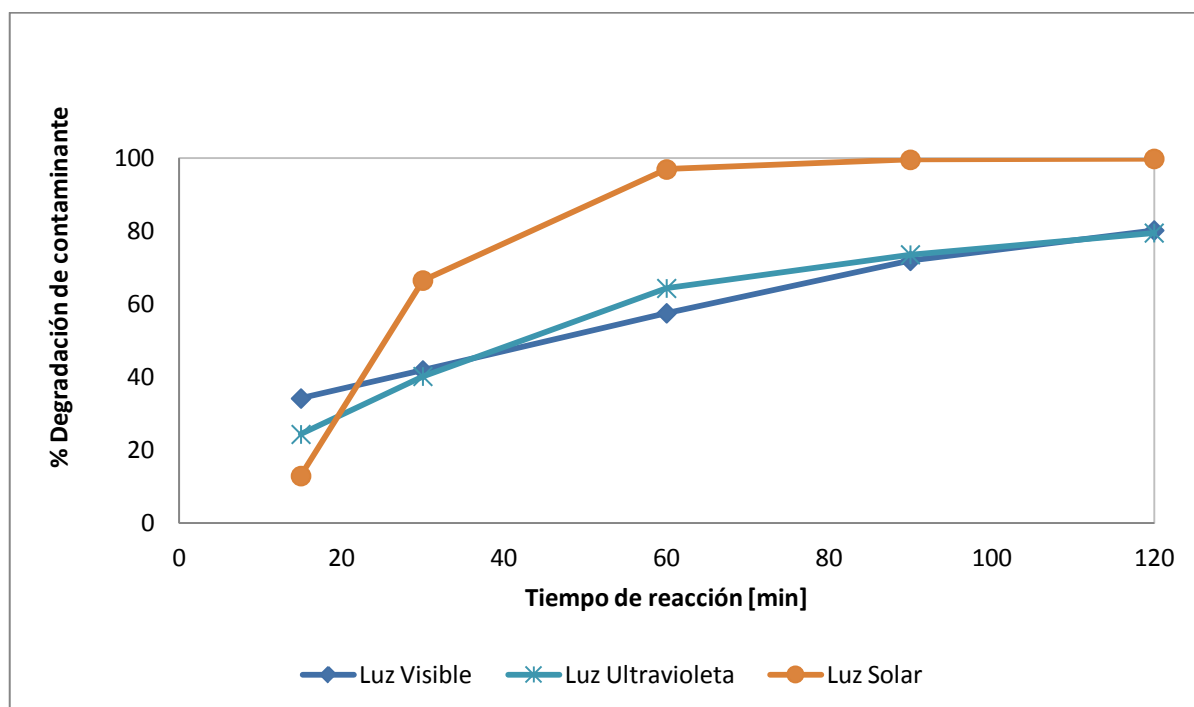


Figura 3.13. Comparativa global entre los tres ensayos fotocatalíticos en presencia de luz a los que se somete el material fotocatalizador.

Tal y como se aprecia en la **figura 3.13.** se demuestra que la luz solar es la que mayor porcentaje de degradación proporciona frente a las lámparas emisoras de luz empleadas, permitiendo obtener el mayor valor de conversión en el menor tiempo posible. Es diferenciable que el experimento realizado con radiación solar alcanza una total

degradación desde, aproximadamente, transcurrida una hora de empezar el experimento. En los ensayos realizados con lámpara, se precisa de mayor tiempo de exposición para lograr alcanzar una conversión de degradación del 80%.

En la **figura 3.14.** se muestran los valores que pueden resultar del experimento de adsorción, permitiendo obtener resultados de degradación de contaminante iguales a los que presenta un experimento de fotocátalisis realizado con una lámpara de visible. En este caso, se sabe que el porcentaje de degradación no se corresponde a la eliminación de contaminante, ya que este deja de hacer presencia en el efluente de agua tratada para incorporarse a la superficie del material fotocatalizador. Por ello, en cuanto a eficiente se refiere, la fotocátalisis tiene mayor relevancia.

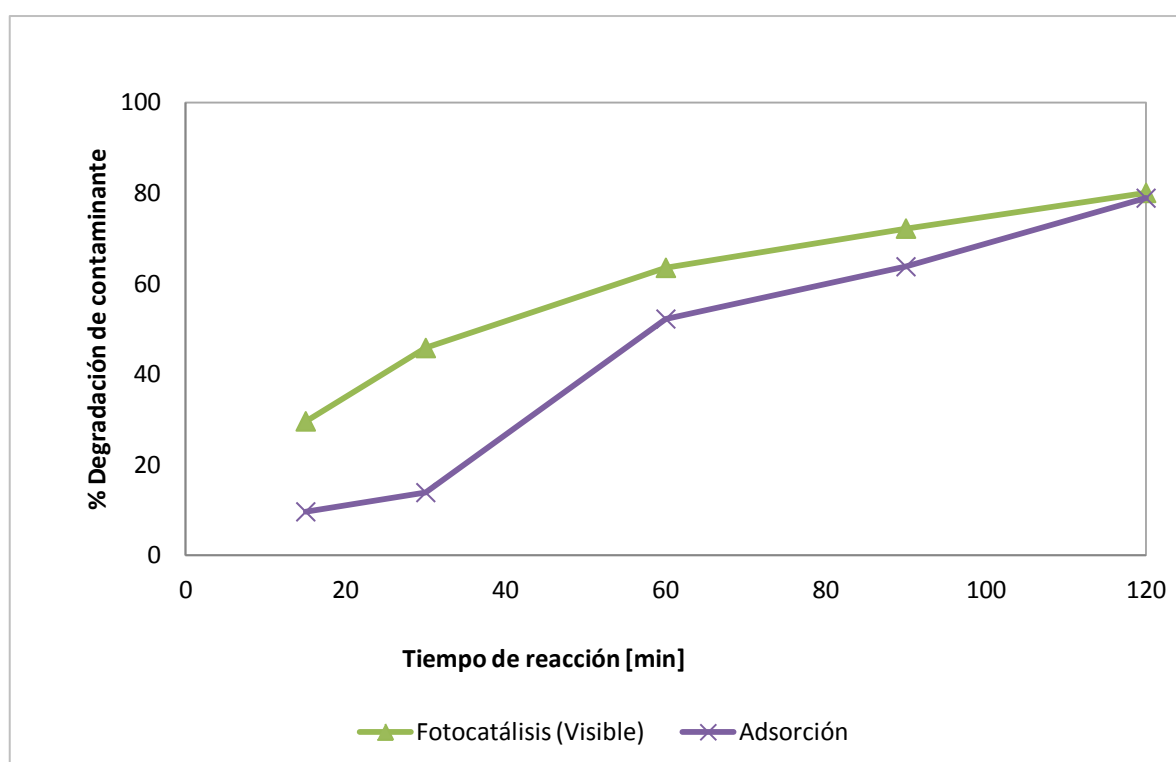


Figura 3.14. Comparativa de la actividad fotocatalítica de un ensayo de adsorción y otro realizado con una lámpara que emite radiación procedente del Visible.

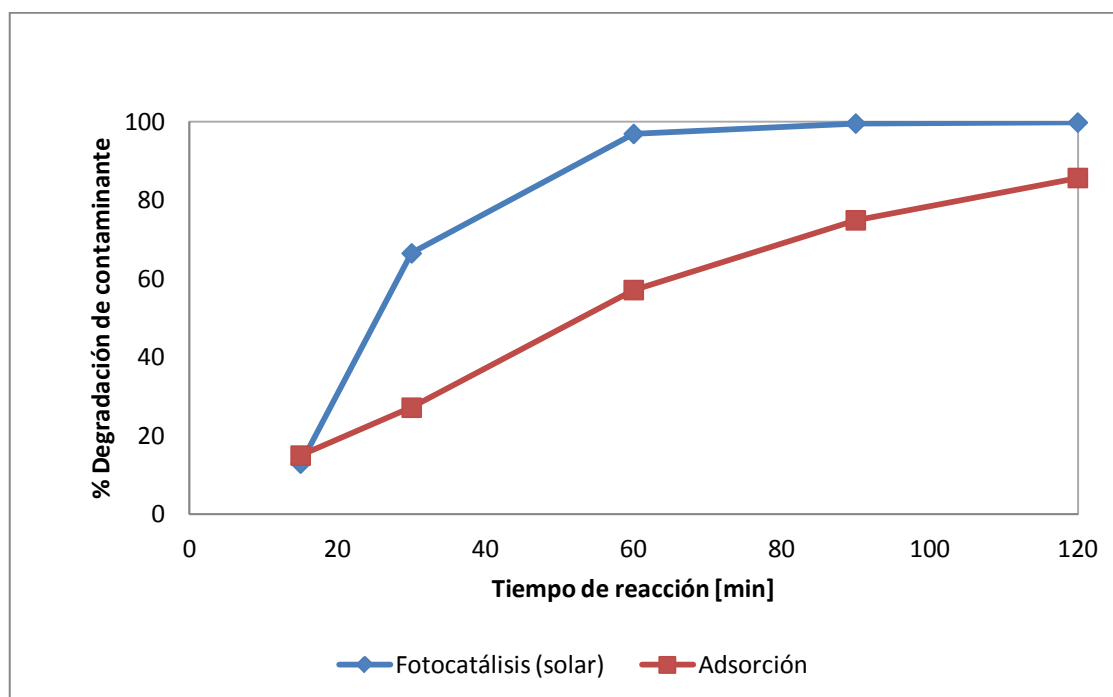


Figura 3.15. Comparativa de la actividad fotocatalítica de un ensayo de adsorción y otro de fotocatalisis realizado con radiación solar directa.

Por otra parte, se aprecia en la **figura 3.15.** los datos corroborados anteriormente, donde la utilización de radiación solar como fuente de luz permite obtener mayores porcentajes de degradación que cualquier lámpara empleada anteriormente en el mismo tiempo de experimentación, diferenciándose en este último caso, de los valores que muestra la adsorción.

Se demuestra que el material es poseedor de una buena actividad fotocatalítica transcurridos 60 minutos de reacción, eliminándose prácticamente el 100% del contaminante cuando se utiliza como fuente de energía la luz solar y aproximadamente

un 80% cuando se utiliza luz visible y ultravioleta. Debido a que la arena es un buen material adsorbente, los estudios realizados en ausencia de luz (adsorción) reflejan porcentajes considerables de adsorción del contaminante sobre la superficie del material fotocatalítico.

Aún así, se ha comprobado la actividad fotocatalítica de la arena, mediante espectroscopía infrarroja de su superficie, que se presenta en la **figura 3.16**.

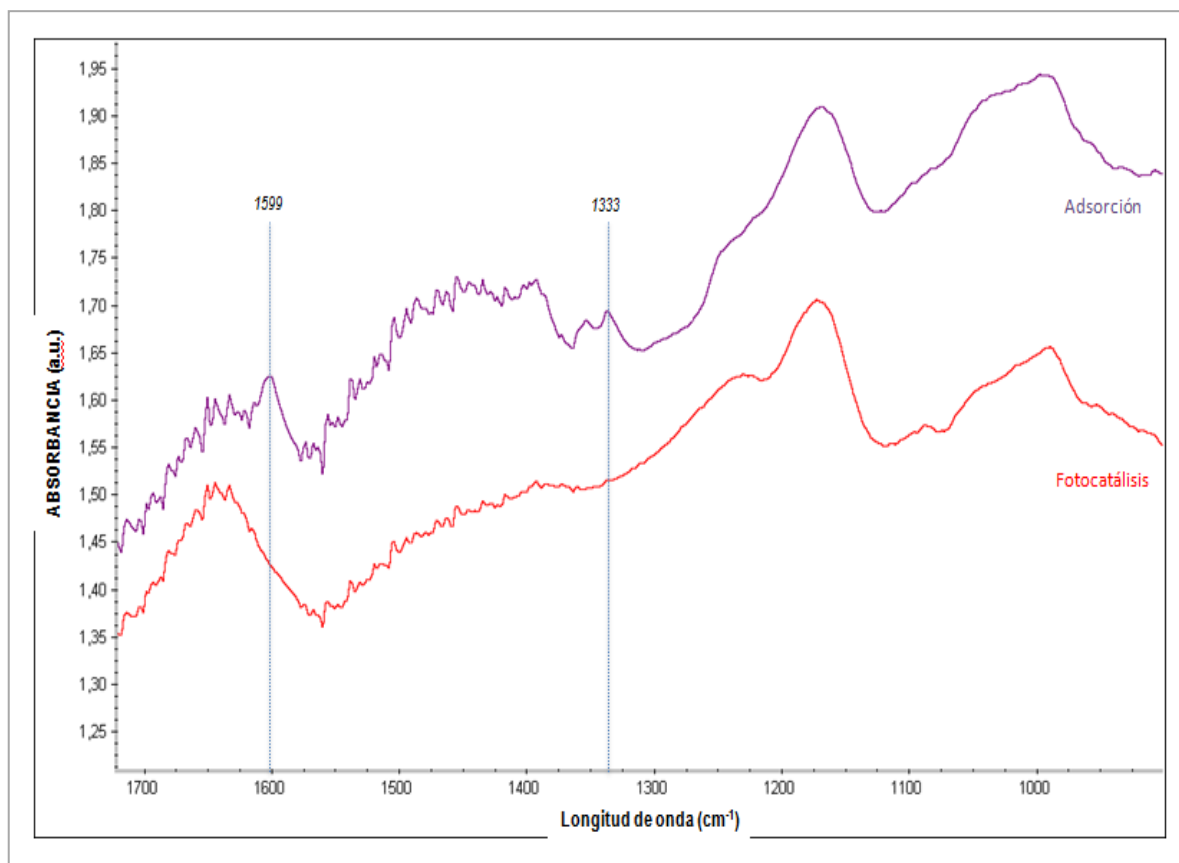


Figura 3.16. Espectro IR de la superficie del material natural utilizado como fotocatalizador.

Con el fin de evaluar la actividad fotocatalítica del material para la eliminación del contaminante se han realizado estudios de espectroscopía FTIR del material sólido utilizado tanto como adsorbente como fotocatalizador. Tal y como se observa en los espectros obtenidos para ambos materiales (**Figura 3.16.**), el espectro del material utilizado en los experimentos de adsorción (sin luz) muestra los picos característicos correspondientes a la molécula de azul de metileno adsorbida sobre su superficie (1599 y 1333 cm^{-1}), estos picos están asociados con las vibraciones de los enlaces $C_{Ar}-N$ y $C=N$ respectivamente. Cuando el mismo material se ha utilizado en los experimentos de fotocátalisis (en presencia de luz) dichos picos no aparecen en el espectro indicando que se ha producido la degradación del contaminante. (Borges y cols.).

Por tanto se ha podido comprobar que la arena es un buen material adsorbente pero en presencia de una fuente de luz puede actuar como fotocatalizador para la degradación completa de contaminantes en agua.

3.7. ESTUDIO DEL PROCESO DE DEGRADACION DEL CONTAMINANTE AZUL DE METILENO EN DISOLUCION HACIENDO USO DE UN FOTORREACTOR DE LECHO FIJO CON RECIRCULACIÓN.

En consecuencia de los buenos resultados obtenidos en la degradación del contaminante azul de metileno en el fotorreactor tipo tanque agitado, con el fotocatalizador en suspensión, se decide escalar el proceso fotocatalítico a un reactor de lecho fijo equipado con un colector cilíndrico parabólico para la utilización de la luz solar directa dentro de un sistema de recirculación continua del agua residual a descontaminar. Con esta nueva plataforma de trabajo, se permite:

1. Evaluar la posibilidad de utilizar la luz solar para llevar a cabo la descomposición fotocatalítica del contaminante estudiado.
2. Utilizar el fotocatalizador en partículas configurando un lecho fijo para evitar problemas típicos como pueden ser el deterioro de las partículas o la recuperación del mismo cuando se halla en suspensión.
3. Estudiar la posibilidad de extrapolar los resultados a un sistema industrial en continuo con mayor capacidad de tratamiento.

La instalación se esquematiza a continuación en la **figura 3.17**. (Borges, M.E.; y cols. 2015):

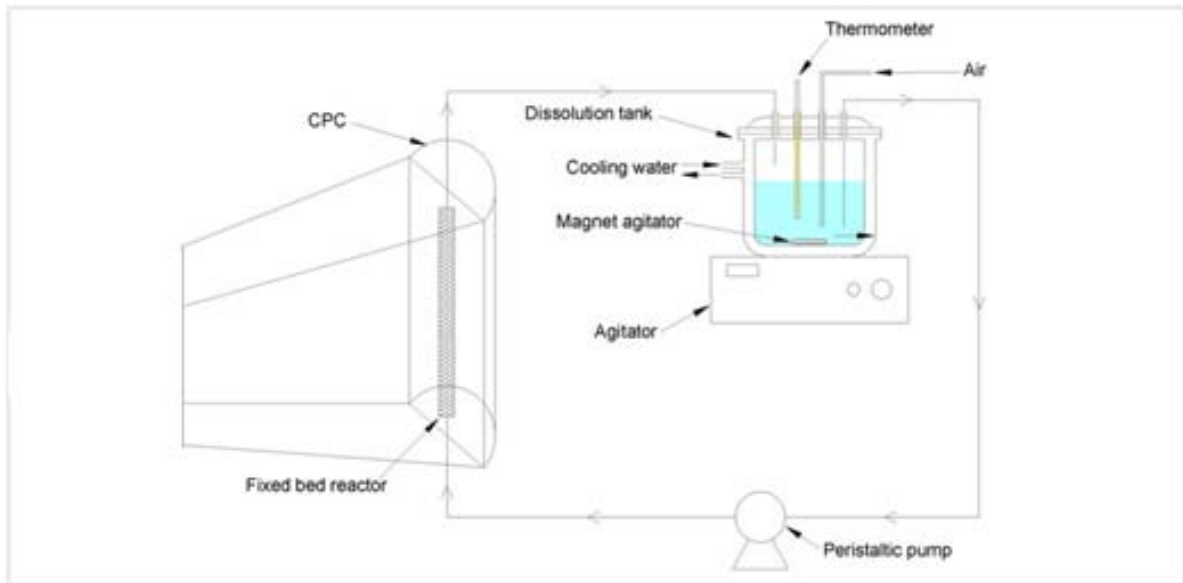


Figura 3.17. Esquema de la plataforma experimental con un fotorreactor de lecho fijo.

El dispositivo experimental se centra básicamente en el **reactor de lecho fijo**, que está constituido por un tubo cilíndrico de cuarzo de 18 cm de longitud y 1 cm de diámetro externo (0,6 cm de diámetro interno), rodeado por un colector cilíndrico parabólico capaz de concentrar la radiación proveniente del Sol.

En el interior del fotorreactor se ha introducido el material fotocatalítico como relleno. Se trata de arena negra de origen volcánico cuya caracterización es la misma que para los ensayos anteriores, y se detalla en el **apartado 3.2** del presente Trabajo Fin de Grado.

Para preparar el reactor de lecho fijo, se introduce el material en el interior del tubo de vidrio empleado como reactor hasta que completamos el nivel óptimo para que se lleve a cabo el experimento, habiendo introducido entonces 2,676 gramos de material. En la **figura 3.18 y 3.19** se muestra el fotorreactor utilizado con la columna de material

catalizador en su interior, y la instalación tipo semi-planta piloto donde se llevo a cabo este estudio, respectivamente.



Figura 3.18. Reactor de lecho fijo rodeado del colector cilindro parabólico.

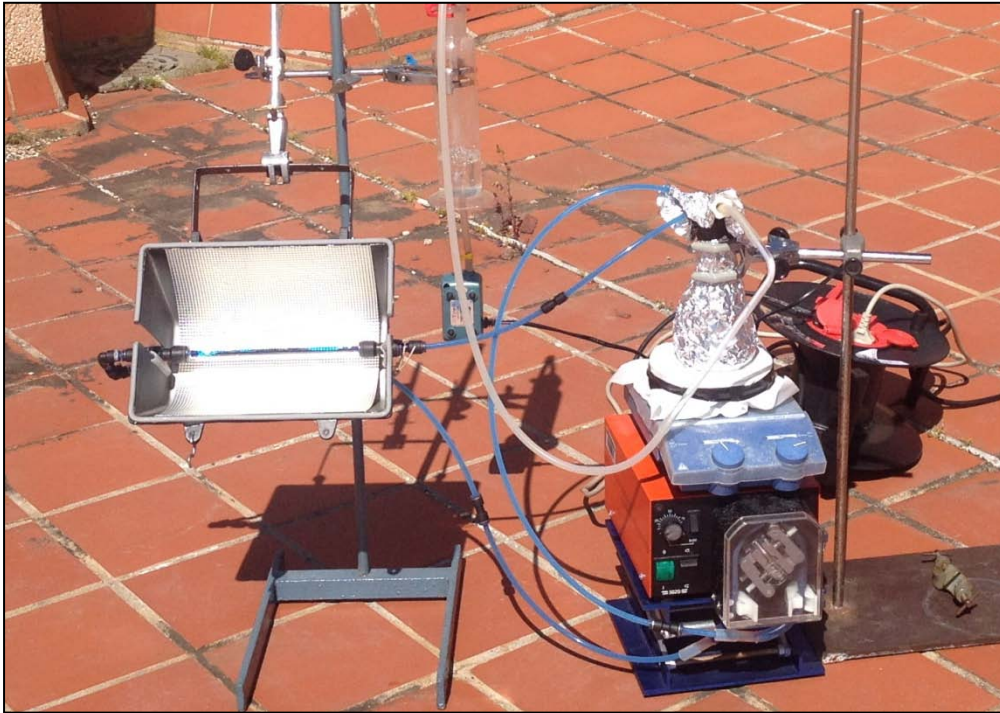


Figura 3.19. *Instalación experimental con reactor de lecho fijo.*

Como tanque de almacenamiento o recirculación, se utilizó un matraz de vidrio de 50 ml de capacidad en cuya boca se colocó la toma de la bomba peristáltica para succionar la disolución a tratar y alimentar al fotorreactor, la recepción de la disolución que se recircula desde el lecho fijo, el ingreso de aire proveniente de un frasco lavador de gases donde se satura el aire con agua y el termómetro cuando era necesario controlar la temperatura de la disolución a tratar.

La disolución a tratar está continuamente sometida a agitación mediante un agitador magnético para asegurar la homogenización de la misma, mientras que el continuo burbujeo que se producía en ella garantizaba las condiciones oxidantes óptimas en el medio de reacción.

La bomba peristáltica se utilizó para recircular la disolución a tratar desde el tanque de almacenamiento, pasando por el reactor de lecho fijo antes de volver al recipiente.

Previamente a la realización del experimento, se procedió al calibrado de los caudales de recirculación con el reactor relleno de material fotocatalítico, en función de la potencia de la bomba, utilizando un rango de caudales entre 0,8 y 6,2 cm²/s.

Siguiendo un procedimiento similar al empleado en el reactor tipo tanque agitado, se ha realizado un estudio de la degradación de contaminante azul de metileno en el sistema de reacción de lecho fijo con el material catalítico.

La degradación fotocatalítica del azul de metileno se llevo a cabo utilizando el reactor cilíndrico de cuarzo relleno de material fotocatalítico en estudio. Se recirculo la disolución de contaminante con una concentración inicial de 50 ppm y 6,81 unidades de pH (aproximadamente pH neutro) a través del lecho fotocatalítico. Se trabajó durante todo el experimento a una temperatura de 27°C y se burbujeó el aire para que la reacción de oxidación-reducción, en la superficie del catalizador, pudiera transcurrir adecuadamente. La homogenización de la disolución se consiguió mediante agitación magnética a 600 rpm.

En la **figura 3.20**. se presentan los resultados obtenidos, tal y como se observa, a los 120 minutos de fototratamiento se ha logrado aproximadamente un 48 % de degradación del contaminante.

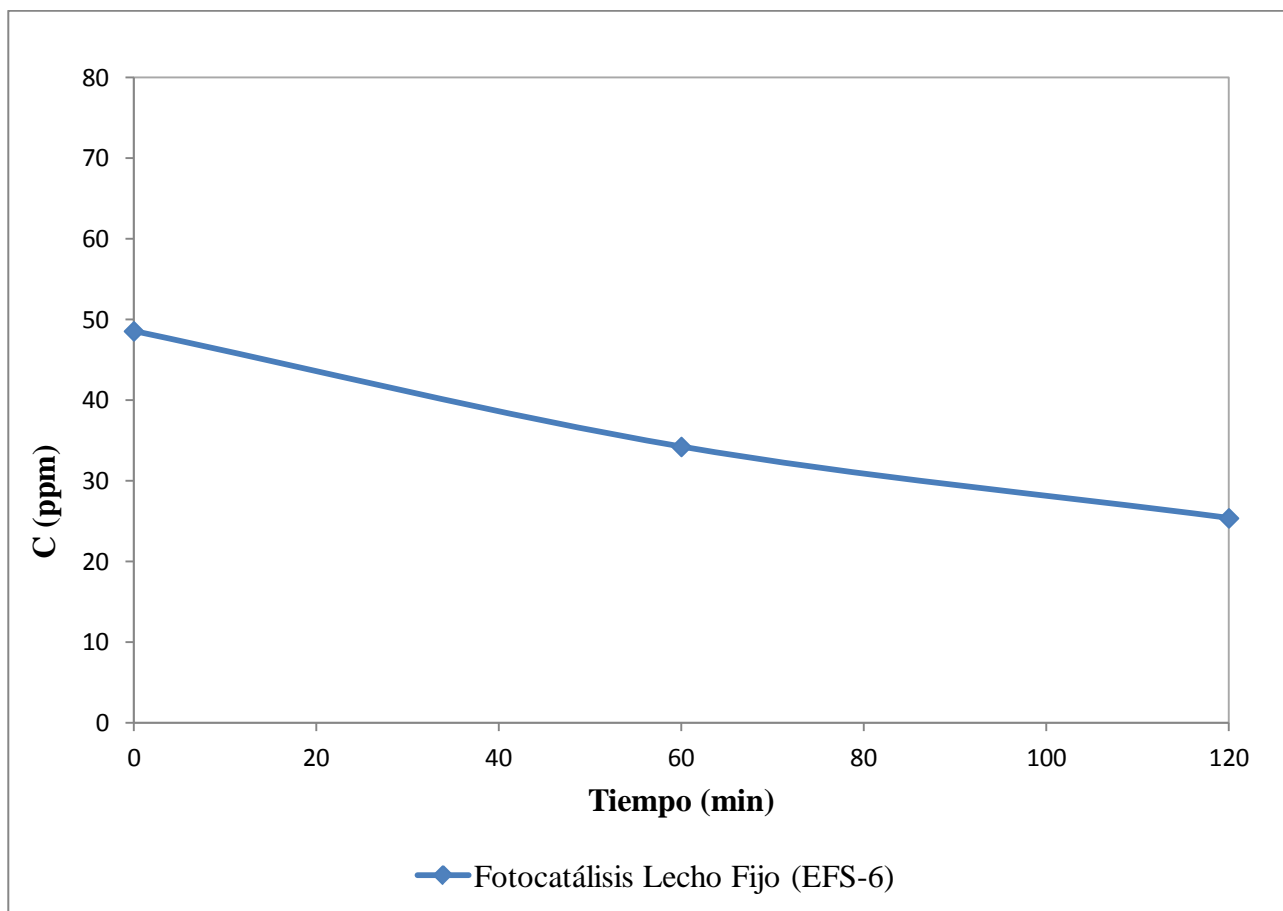


Figura 3.19. Estudio de degradación fotocatalítica de contaminante en la instalación experimental con reactor de lecho fijo.

Por tanto, se puede concluir que el sistema en recirculación con luz solar directa es útil para el proceso fotocatalítico siendo necesario realizar un estudio más exhaustivo de las variables de operación en este tipo de reactor para lograr mejores conversiones a tiempos cortos de tratamiento. Aún así el sistema permite determinar porcentajes de degradación de contaminante altos siempre que se utilicen tiempos altos de tratamiento fotocatalítico con luz solar, ello se ve compensado con las ventajas de utilización de este tipo de reactor tal y como se ha expuesto anteriormente.

CONCLUSIONES

En consecuencia al estudio de investigación mostrado en la totalidad del presente Trabajo Fin de Grado, se puede concluir que la utilización de arena como fotocatalizador permite la descontaminación del agua residual trascurrido cierto tiempo de tratamiento fotocatalítico, usando tanto luz ultravioleta, luz visible como luz solar directa. Se demuestra una buena actividad fotocatalítica transcurridos 60 minutos de reacción, eliminándose prácticamente el 100% del contaminante cuando se utiliza como fuente de energía la luz solar y aproximadamente un 80% cuando se utiliza luz visible y ultravioleta. Debido a que la arena es un buen material adsorbente, los estudios realizados en ausencia de luz (adsorción) reflejan porcentajes considerables de adsorción del contaminante sobre la superficie del material fotocatalítico.

Comprobando la actividad fotocatalítica de la arena, mediante espectroscopia infrarroja de su superficie, se ha resaltado aún más su capacidad fotocatalítica frente al fenómeno de adsorción puesto que se ha degradado por completo el contaminante no solo del agua a tratar, sino también el adsorbido en la superficie del material fotocatalítico.

La arena utilizada presenta alta capacidad a la reutilización, ya que a las dos horas de reacción, la conversión obtenida en la descomposición fotocatalítica del contaminante, después de la reutilización, son similares. Por tanto, se puede concluir que el fotocatalizador utilizado, además de presentar buena actividad fotocatalítica, no agota su fotoactividad tras la reutilización.

Con respecto al fotorreactor de lecho fijo utilizado, se ha conseguido emplear el mismo material fotocatalizador y obtener buenas conversiones en la descomposición de contaminante estudiado, no obstante aunque esta configuración puede estudiarse en futuras

líneas de investigación para obtener un sistema más óptimo que permita un mayor rendimiento en tiempos cortos, ya que el material fotocatalítico en lecho fijo presenta ventajas desde el punto de vista del tratamiento de grandes cantidades de efluentes contaminados.

CONCLUSIONS

As a conclusion, it can be said that the use of sand as a photocatalyst allows the decontamination of wastewater after the photocatalytic treatment, using ultraviolet light, as well as visible light or direct sunlight.

After 60 minutes of reaction, a good photocatalyst activity has been observed achieving approximately a 100 % wastewater decontamination when sunlight was used as energy source, and about 80 % when visible and ultraviolet light were used because of the elimination of almost 100% of the contaminant when it is used as energy source sunlight, and approximately the 80% when visible and ultraviolet light are used.

Because sand is a good absorbent material, the studies without light source (adsorption) reflect significant percentages of adsorption of the contaminant on the surface of the photocatalytic material.

From the infrared spectroscopy analysis, the photocatalytic activity of sand was proved finding contaminant degraded both in wastewater and in the photocatalyst surface.

The sand presents a high capacity to reuse, showing that after two hours of reaction, the conversion obtained in the photocatalytic decomposition of pollutant is similar. Hence, this photocatalyst not only provides an appropriate photocatalyst activity, but also it does not exhaust its photoactivity after reuse.

Regarding the fixed bed photoreactor, the same photocatalyst material has been used, obtaining also good conversions in the contaminant decomposition studied. However, this configuration can be studied in future a research in order to obtain a better system that allows a better efficiency in short wastewater treatment times, since the photocatalytic material fixed bed has advantages from the standpoint of processing large amounts of polluted effluents.

BIBLIOGRAFÍA

- **ATTIA AA, GIRGIS BS, FATHY NA.** Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies. *Dyes Pigments*. 2008;76:282–289.
- **ALMANZA, R., MORALES, J.C.M.;** Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio (2011). IV Conferencia Latino Americana de Energía Solar (IV ISES_CLA) y XVII Simposio Peruano de Energía Solar (XVII- SPES), Cusco
- **ANASTAS, P., BREEN, J.;** “Design for the environment and Green Chemistry: the heart and soul industrial ecology”, *Journal of Cleaner Production*, 5, 97-102, (1997).
- **ANASTAS, P.; KIRCHHOFF, M.; WILLIAMSON, T.;** “Catalysis as a foundational pillar of green chemistry”, *Applied Catalysis A: General*, 221, 3-13. (2001).
- **BLANCO, J., MALATO, S., ESTRADA GASCA, C., BANDALA, E.R., GELOVER, S., LEAL, T.;** “Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte”. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*. La Plata (Argentina). Digital Grafic. 2001. Pag. 51-77. ISBN: 987-43-3809-1.
- **BLANCO J.; MALATO, S.; PERAL, J.; SANCHEZ, B.; CARDONA,;** “Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones en eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea”, *Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*, Corporación Iberoamericana, (2003).

- **BORGES, M.E.; ALVAREZ-GALVAN, M.C; ESPARZA, P.; MEDINA, E.; MARTÍN ZARZA, P.; FIERRO, J.;** “Ti-containing volcanic ash as photocatalyst for degradation of phenol”, *Energy and Environmental Science*, 1, 364-369, (2008).
- **BORGES, M.E.; GARCÍA, D.M.; HERNANDEZ, T.; RUIZ-MORALES, J.C.; ESPARZA, P.;** “Supported Photocatalyst for Removal of Emerging Contaminants from Wastewater in a Continuous Packed-Bed Photoreactor Configuration”, *Catalysts*, 5, 77-87; (2015)
- **CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P.** *Organic Chemistry*. Oxford University Press, (2000).
- **COGATE P.R y cols.** A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions (2004). *Environment Protection Engineering*. Vol. 39 No.4 DOI: 10.5277/epe130403
- **DE LA CRUZ, N.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L.F.; PULGARCIN,C.;** “Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge”, *Water Research*, 46,1947-1957, (2012).

- **DE SANTIAGO, C.;** Porosimetría de mercurio. Fundamento físicos, estado del arte, normativa, descripción y Procedimiento Experimental. CEDEX (2012).
- **DULLIEN F.A.L;** Porosimetria de nitrógeno (1992). Poraus Media Fluid Transport and Pore Structure. Academic Press, San Diego, 574 p.
- **EGE, S. ORGANIC CHEMISTRY.** (4^a Ed.), Academic, (1999.)
- **ESPARZA, P.; BORGES, M.E.; DIAZ, L.; HERNANDEZ, T.; MEDINA, E.; MARTÍN-ZARZA, P.;** “Eliminación fotocatalítica de contaminantes: preparación de nuevos fotocatalizadores a partir de cenizas volcánicas”. Estudios canarios: Anuario del Instituto de Estudios Canarios, ISSN 0423-4804, N°. 55, 2011, págs. 323-340.
- **ESPARZA, P.; BORGES, M.E.; DIAZ, L.; ALVAREZ-GALVAN, M.C.; FIERRO, J.L.G.;** “Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes”. Applied Catalysis A: General 388 (2010) 7-14.
- **GARCÉS GIRALDO, L.F.;** “Fotodegradación de aguas residuales coloreadas analizadas mediante las superficies de respuesta”. Producción + Limpia. Vol. , No.I 50-65. (2011).
- **GOMEZ, V; LARRECHI, M.S.; CALLAO, M.P.;** “Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbón”, Chemosphere, 69,1151-1158, (2007).

- **HOOVER, A.V.S.; REINOSA, P.A.O.; ARIAS, V.R.;** Degradación de resorcinol por fotocatalisis heterogénea usando TiO_2 y H_2O_2 . Universidad Tecnológica de Pereira. (0122-1701 194) (2012). Revista: Scientia Et Technica 2012 XVII(50)
- **IQBAL, M.J.; ASHIQ, M.N.;** “Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal”, Journal of Hazardous Materials, 139, 57-66, (2007).
- **LANCASTER, M.;** “Green Chemistry: An Introductory Text” Royal Society of Chemistry (2002).
- **MALIK PK.** Use of activated carbon prepared from sawdust and ricehusk for adsorption of acid dyes: a case study of Yellow 36. Dyes Pigments. 2003;56:239–249.
- **Mirand-García, N.; Suárez, S.; Sanchez, B.; Coronado, J.M; Malato,S; Maldonado, M.I.;** “Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents”. Applied Catalysis B: Environmental (2011), 103, 204-301.
- **PACKER, J.L.; WERNER, J.J.; LATCH, D.E.; MCNEILL, K.; ARNOLD, W.A.;** “Photochemical fate of pharmaceutical in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibrac acid, and ibuprofen”, Research Article, Aquatic Sciences, 65,342-351, (2003).

- **PELAEZ, M.; NOLAN, N.T.; PILLAI, S.C.; SEERY, M.K.; FALARAS, P.; KONTOS, A.G.; DUNLOP, P.S.M; HAMILTON, J.W.J; BURNE, J.A.; O'SHEA, K.;** "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications". *Applied Catalysis B: Environmental* (2012), 125, 331-349.
- **PEIRÓ MUÑOZ, A.M.;** "Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde". Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (2003).
- **PEY, J.;** (2008). "Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles". Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera.
- **PULGARIN C. y cols.;** "Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants". *Catalysis Today*. 54 (2-3) 341-352.
- **TAN, I.A.W; HAMEED, B.H.; AHMAD, A.L;** "Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 127, 111-119, (2007).
- **VOLLHARDT, K.P.C.; SCHORE, N.E.** *Organic Chemistry*, (4^a Ed.) MCMILLAN, (2002).

- **YANG, C.; WANG, C.; YAO, J.; ZHANG, L.; LIU, X.;** “adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid- and alkaline-treated zeolite X as the template”, 333,115-119; (2009).

- **YANG C, WANG C, YAO J, ZHANG L, LIU X.;** “Adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid- and alkalinetreated zeolite X as the template”. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*. **2009**;333:115–119.

ANEXOS

6.1 DATOS EXPERIMENTALES DE FOTÓLISIS

- **Experimento EFL1:**

t(min)	A	[ppm]	% degradación
0	9,8125	50,000	0
15	9,81	49,926	0,02554044
30	9,1825	46,725	6,43618978
60	9,2875	47,261	5,36349148
90	9,2625	47,133	5,61889584
120	8,77	44,620	10,6503617

- **Experimento EFL2**

t(min)	A	[ppm]	% de degradación
0	8,93	50,000	0
15	8,339	46,679	6,63605026
30	8,2805	46,351	7,29291818
60	7,951	44,502	10,9927127
120	7,8985	44,207	11,5822095

6.2 DATOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN

- **Experimento EA01:**

t(min)	A	[ppm]	% de degradación
	9,08	50,000	0
15,00	6,85	37,610	24,55
30,00	5,81	31,903	36,10
60,00	3,53	19,300	61,30
90,00	2,83	15,400	69,06
120,00	1,80	9,800	80,42

- **Experimento EA02:**

t(min)	A	[ppm]	% de degradación
	8,92	50,000	0
15,00	8,06	45,160	9,67
30,00	7,82	43,782	12,42
60,00	4,35	24,340	51,40
90,00	3,30	18,420	63,14
120,00	1,94	10,730	78,53

- **Experimento EA03:**

t(min)	A	[ppm]	% de degradación
	8,99	50,000	0
15,00	7,59	42,212	14,95
30,00	6,62	36,773	25,91
60,00	3,90	21,643	56,41
90,00	2,29	12,569	74,49
120,00	1,32	7,221	85,46

- **Experimento EA04:**

t(min)	A	[ppm]	% de degradación
0	9,8075	50,000	0
15	6,1355	31,230	37,532964
30	5,085	25,870	48,2705399
60	3,6185	18,370	63,2602163
90	2,6625	13,490	73,0318703
120	2,036	10,280	79,4355745

6.3 DATOS EXPERIMENTALES DE FOTOCATALISIS

6.3.1. En presencia de la lámpara que emite radiación visible.

- **Experimento EF1:**

t (min)	A	C (ppm)	% degradación
0	9,525	50,000	0
15	7,3425	38,514	22,9715
30	7,0725	37,093	25,8133
60	5,49	28,765	42,4697
90	3,78	19,766	60,4680
120	3,3575	17,543	64,9149
180	1,4685	7,601	84,7972
240	1,133	5,836	88,3285

- **Experimento EF2:**

t (min)	A	C (ppm)	% degradación
0	9,45	50,000	0
15	7,2975	38,582	22,83602
30	6,15	32,495	35,00992
60	4,675	24,671	50,65829
90	3,41	17,961	64,07876
120	2,6725	14,048	71,90295
180	1,1535	5,991	88,01812
240	0,809	4,1635	91,67294

- **Experimento EF3:**

t (min)	A	C (ppm)	% degradación
0	9,4575	50,000	0
15	6,1355	32,391	35,215
30	5,085	26,823	46,351
60	3,6185	19,051	61,897
90	2,6625	13,984	72,031
120	2,036	10,660	78,673
180	1,4165	7,379	85,240
240	0,831	4,276	91,446

- **Experimento EF4:**

t (min)	A	C (ppm)	% degradación
0	8,905	50,000	0
15	8,32	46,687	6,58717
30	7,725	43,339	13,28694
60	7,16	40,159	19,64891
90	6,085	34,109	31,75354
120	5,7	31,943	36,08868
180	5,4575	30,578	38,81926
240	5,0675	28,383	43,21071

- **Experimento EF5:**

t (min)	A	C (ppm)	% degradación
0	10,133	50,000	0
120	7,795	38,439	23,124
240	6,8025	33,529	32,943

- **Experimento EF6:**

t (min)	A	C (ppm)	% degradación
0	10,0325	50,000	0
15	9,155	45,616	8,768
30	8,2625	41,157	17,685
60	6,8675	34,188	31,623
90	6,3725	31,715	36,569
120	5,3425	26,571	46,861
180	4,3275	21,499	57,002
240	3,029	15,012	69,976

6.3.2. En presencia de radiación solar directa

- **Experimento EFS-1:**

t (min)	A	[ppm]	% de degradación
0	8,687	50,000	0
30	3,4056	19,520	60,9657274
60	0,5076	2,788	94,4187281
120	0,078	0,311	99,3778065
180	0,0253	0,007	99,9861478

- **Experimento EFS-2:**

t (min)	A	[ppm]	% de degradación
0	9,252	50,000	0
15	8,426	46,266	8,95111564
30	3,9018	21,353	57,9785217
60	0,2933	1,482	97,0827599
90	0,0543	0,166	99,6727316
120	0,0311	0,039	99,9241431

- **Experimento EFS-3:**

t (min)	A	[ppm]	% de degradación
0	8,768	50,000	0
30	2,2945	12,977	74,0344697
60	0,4795	2,603	94,7917977
120	0,039	0,085	99,8295955
180	0,0136	0,060	100,120084

- **Experimento EFS-4:**

t (min)	A	[ppm]	% de degradación
0	8,486	50,000	0
15	7,3945	43,550	12,8989943
30	2,8595	16,753	66,492159
60	0,2835	1,5326	96,9344946
90	0,06	0,212	99,5757454
120	0,0383	0,084	99,832189

- **Experimento EFS-5:**

t (min)	A	[ppm]	% de degradación
0	8,8765	50	0
15	5,3168	29,9017	40,1966
30	3,2875	18,437	63,126
60	1,0686	5,9012	88,1976
90	0,4384	2,341	95,318
120	0,1062	0,464	99,072

- **Experimento EFS-6:**

t(min)	A	ppm	%degradación
0	8,8415	50,000	0
60	6,239	35,249	29,5155034
120	4,6315	26,125	47,7465012
180	4,7135	26,597	46,8165219