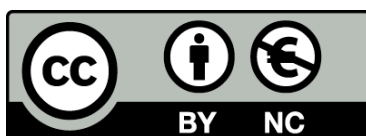




UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Modelización del tratamiento fotocatalítico de contaminantes: radiación y cinética

Bernardí Bayarri Ferrer



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0. Spain License.**



UNIVERSITAT DE BARCELONA



UNIVERSITAT DE BARCELONA

Facultat de Química
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA

Programa de Doctorat d'Enginyeria Química
del Medi Ambient i del Producte
Bienni 2002-2004

MODELIZACIÓN DEL TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE CONTAMINANTES: RADIACIÓN Y CINÉTICA

TESI DOCTORAL

BERNARDÍ BAYARRI FERRER

Directors de la Tesi:

Dr. Jaime Giménez Farreras
Universitat de Barcelona

Dr. David Curcó Cantarell
Universitat de Barcelona

Barcelona, setembre de 2011

Quan surts per fer el viatge cap a Ítaca,
has de pregar que el camí sigui llarg,
ple d'aventures, ple de coneixences.
Els Lestrígons i els Cíclops,
l'aïrat Posidó, no te n'esfereixis:
són coses que en el teu camí no trobaràs,
no, mai, si el pensament se't manté alt,
si una emoció escollida
et toca l'esperit i el cos alhora.
Els Lestrígons i els Cíclops,
el feroç Posidó, mai no serà que els topis
sí no els portes amb tu dins la teva ànima,
sí no és la teva ànima que els dreça davant teu.

Has de pregar que el camí sigui llarg.
Que siguin moltes les matinades d'estiu
que, amb quina delectança, amb quina joia!
entraràs en un port que els teus ulls ignoraven;
que et puguis aturar en mercats fenicis
i comprar-hi les bones coses que s'hi exhibeixen,
corals i nacres, mabres i banussos
i delicats perfums de tota mena:
tanta abundor com puguis de perfums delicats;
que vagis a ciutats d'Egipte, a moltes,
per aprendre i aprendre dels que saben.

Sempre tingues al cor la idea d'Ítaca.
Has d'arribar-hi, és el teu destí.
Però no forcis gens la travessia.
És preferible que duri molts anys
i que ja siguis vell quan fondegis a l'illa,
ric de tot el que hauràs guanyat fent el camí,
sense esperar que t'hagi de dar riqueses Ítaca.

Ítaca t'ha donat el bell viatge.
Sense ella no hauries pas sortit cap a fer-lo.
Res més no té que et pugui ja donar.
I sí la trobes pobra, no és que Ítaca t'hagi enganyat.
Savi com bé t'has fet, amb tanta experiència,
ja hauràs pogut comprendre què volen dir les Ítaques.

KONSTANTINOS KAVAFIS

AGRAÏMENTS:

En primer lloc, vull agrair als meus tutors, el Dr. Jaume Giménez i el Dr. David Curcó, haver-me acollit al Grup de Fotocatàlisi i donar-me la possibilitat de portar a terme aquesta tesi doctoral sota la seva direcció. També els vull donar les gràcies per la confiança, llibertat i suport que em van oferir en tot moment per a desenvolupar la meva feina de recerca en aquells àmbits que més van cridar la meva atenció. Molt especialment, gràcies a en Jaume per la seva paciència i ajuda, sobretot en aquests inacabables darrers anys de "tram final" de la tesis, per fer-me costat en tot moment i dir sempre que sí que era possible. També vull agrair al Dr. Santiago Esplugas els seus consells "actinomètrics" així com l'ajut que vaig rebre per part seva i del seu grup en forma de col·laboracions, consells i recursos per tirar endavant aquest treball. Dóno les gràcies també a la Universitat de Barcelona, pel suport econòmic rebut mitjançant una beca de Recerca i Docència i al Departament d'Enginyeria Química per permetre'm formar-ne part i donar-me un cop de mà: professors, personal tècnic, administratiu, companys... a tots!

M'agradaria també recordar a tots aquells que em van ajudar i van fer possible que les meves estades en altres centres de recerca esdevinguessin un autèntic plaer. Dar las gracias a Sixto Malato por facilitar mi estancia en la Plataforma Solar de Almería, acogerme en su despacho y por los valiosos consejos que me dio sobre mi trabajo allí. También a Nacho Maldonado por ejercer de tutor con maestría, a Leo y Cosima por acogerme en su casa, a Wolfgang por las interesantes discusiones sobre mil temas, a Isabel y Pilar por su disponibilidad. Y al arma secreta de la PSA, Agustín, ¡claro! Gracias a todos por brindarme vuestro apoyo y compañía tanto en el trabajo, como fuera de él y hacer que, a pesar de vivir los cuatro meses más lluviosos de Almería en mucho tiempo, sentir que mereció mucho la pena. Y como no, a mi compañera de rodeos, Serena.

Agrair també al Professore Leonardo Palmisano, Professore Vincenzo Augugliaro i Vittorio Loddo per obrir-me, de tot cor, les portes al seu grup i fer així possible la meva estada al Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali (Università di Palermo). Gràcies a tot el grup multicultural que vaig trobar allà i que em van acollir com si fos a casa, i es que gairebé tots parlaven castellà: al Sedat, la Elisa, en Giuseppe, en Giovanni... A Palermo, per entendre'l i gaudir-lo, s'hi ha de viure!

I com no, recordar aquells amb qui he gaudit més temps, amb tota la colla del Departament d'Enginyeria Química de la UB. En tants anys de feina han passat molts companys amb qui he compartit, après, rigut, estressat, viscut... tant que n'hi ha que ara ja són veritables amics. Al principi vaig trobar a la Sandra, la Vero, en Marc, la Marta, que van ser els primers amb qui vaig començar a comprendre de que anava això de fer un "doctorat". També a l'Esther, a qui vull agrair ara i sempre tota la companyia, el suport i les coses bones que em va regalar. Molta sort. Després van aparèixer alguns vells coneguts com l'Àlex, en Jordi, la Carmen, l'Oscar, l'Ivan... un plaer que coincidíssim de nou, i encara més que ho continuem fent! I altres companys nous com la Isabel, en Renato, en Víctor, la Marta... Gràcies Elba per posar-hi tanta empena i ajudar-me amb el teu treball a acabar amb el meu. També a tu, Cris.

Gràcies a tots, els que he citat, i els que no han aparegut però saben que hi són. Estar amb tots vosaltres va fer que la feina al laboratori fos gairebé un joc. En especial volia recordar a la meva companya de grup, per deixar-me veure una mica el que tant li costa ensenyar i que val molt la pena. Gràcies Maria fer-me riure tant i, malgrat totes les que et muntava, confiar en mi! I sobretot una abraçada gegant al Roger, per la amistat infinita i perenne que sé que tenim. Sense tu, això no hauria estat el mateix. Merci per haver estat sempre allà i ser-hi encara!

I també un record als que, els darrers anys, tants cops han escoltat una negativa com a resposta a alguna proposta perquè "havia de fer la tesis": Jordi, Marta, Sílvia, Xavi, Àlex, Mireya, Mireia, Sergio, Iván... i tants d'altres! I finalment vull donar les gràcies a dos companys de viatge incondicional en aquest "últim tram", gràcies per estar sempre al meu costat i ajudar-me a endreçar els papers, Bri i Ninu!

Sobretot, aquesta tesi va dedicada a la meva família. Als meus pares i la meva germana, que sempre han estat amb mi i m'han donat la seva energia i amor incondicional per a que culminés la feina...i per a tot el que hagi necessitat. A vatos os he d'agrair moltíssim lo que ara sóc i sé que sou los que esteu més contents. Només per això, ja ha valgut la pena. Gràcies per estimar-me com ho feu. I com no, dedicar-la també als meus iaïos... i als nouvinguts, l'Aleix i en Fabián. la Maria i en Freddie.

I per acabar, Hedy, moltíssimes gràcies per la infinita paciència, per sostenir-me quan ho he necessitat, per ensenyar-me que es pot viure de moltes maneres, per recuperar la meva curiositat per saber que hi ha

passat el revolt del camí i demostrar-me que mai es massa tard i tot es possible si un hi creu amb el cor.
Gràcies per ser una font per a mi. Amb tu tot és molt més fàcil, tot és possible.

RESUMEN

Actualmente, cada hogar en España consume una media de 150 L de agua por habitante y día. Por otro lado, casi 1000 millones de personas no tienen acceso a agua potable y, de confirmarse las tendencias actuales, se estima que esta cifra podría ascender a 4000 millones de personas en el 2025. Ello va ligado a la contaminación masiva de acuíferos, debido a usos domésticos, industriales o agrícolas incontrolados. Estos datos apuntan a la necesidad de un cambio inminente en la gestión de los recursos hídricos, fomentando un uso responsable del agua y respetando el equilibrio del planeta. Dentro de esta nueva cultura del agua, uno de los aspectos claves es lograr técnicas de tratamiento que consigan, de manera respetuosa con el medio ambiente, recuperar la calidad de aguas contaminadas tras su utilización. Este trabajo se centra en la **fotocatálisis heterogénea**, una de las técnicas de tratamiento de aguas que más en línea está con los principios de Sostenibilidad y Química Verde, dos conceptos que en los últimos años han cobrado fuerza para lograr un desarrollo de acuerdo con las necesidades apuntadas anteriormente.

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología accesible, técnicamente sencilla de implementar, aceptable medioambientalmente y es utilizable con energía solar. De todos modos, aún presenta algunos aspectos que deben comprenderse y desarrollarse mejor antes de su salto a la escala comercial. En particular, es necesaria una mejor comprensión de la interrelación que se da entre las diferentes variables y, especialmente, con la radiación, uno de los parámetro clave del proceso.

El objetivo de esta tesis es contribuir a mejorar el conocimiento del efecto de las principales variables en la aplicación de la fotocatalisis sobre el proceso y desarrollar modelos cinéticos capaces de predecir de manera sencilla el comportamiento de un sistema fotocatalítico, teniendo en cuenta además el papel que en ello juega la radiación. Con esta finalidad, una parte importante de los esfuerzos se centran en lograr, por un lado, la caracterización óptica de fotocatalizadores y, por otro, presentar nuevos modelos capaces de predecir la distribución de la radiación en el sistema.

Para cumplir con estos objetivos, el trabajo se ha dividido en dos bloques. El primero se ha centrado en la **degradación fotocatalítica** de contaminantes orgánicos. Aunque en algunos casos se ha trabajado con fenol o sulfametoxazol (SMOX), como contaminante modelo principal se ha escogido, el 2,4-diclorofenol (DCP), una sustancia representativa de la familia de los clorofenoles, compuestos altamente contaminantes. Como fotocatalizador se ha trabajado con TiO_2 P25, considerado generalmente como el más efectivo para la fotocatalisis. Se han llevado a cabo múltiples experimentos, analizando las variables que afectan el proceso con el objeto de, por un lado, profundizar en la comprensión del funcionamiento de la fotocatalisis y, por otro, determinar los parámetros óptimos de operación. Para ello se ha trabajado en varias instalaciones, entre ellas, un reactor tubular de laboratorio con recirculación y lámpara de Xenón, así como con reactores cilíndricos discontinuos con agitación y la misma fuente de irradiación. Parte del trabajo se ha realizado en un CPC planta piloto solar, en la Plataforma Solar de Almería (PSA).

La fotocatalisis ha probado ser efectiva para eliminación de DCP, SMOX y fenol, lográndose, para el caso del DCP, la mineralización completa del contaminante. Se ha realizado un barrido desde 0 a 2 g TiO_2 /L para determinar el efecto de la concentración de TiO_2 , comprobando que, en todas las instalaciones utilizadas, la concentración óptima de TiO_2 se sitúa entre 0,2 y 0,5 g/L. También se ha estudiado el efecto de la concentración inicial de DCP, trabajando con soluciones de 5 a 500 ppm, comprobando que, el sistema se saturaba para concentraciones superiores a 200ppm. También se ha probado que el pH afecta de manera importante tanto la velocidad como el mecanismo de degradación de los compuestos, debido al efecto que ejerce sobre el tamaño de agregado del TiO_2 y sobre las afinidades de adsorción de las especies disueltas. En el caso del DCP, se realizaron pruebas a diferentes pHs (2; 5,5; 7,5; 10,5, tamponados y sin tamponar), comprobándose que la mayor velocidad de degradación se daba a pH 5,5 sin tamponar. Otra variable estudiada ha sido la longitud de onda, comprobándose experimentalmente que la radiación UV-ABC presenta un mejor rendimiento cuántico que la radiación UV-A. Para la degradación de DCP, el rendimiento cuántico para la radiación UV-ABC ha sido un 20% superior. Debido a la disminución del tamaño medio de agregado, la sonicación de las suspensiones de TiO_2 también ha demostrado mejorar la capacidad degradativa del sistema, incrementando el valor de las constantes cinéticas, respecto a suspensiones no sonicadas, en un 60%. Otras variables que se han estudiado han sido la temperatura, el caudal y el volumen.

De cara a estudiar la viabilidad del escalado del proceso, también se han realizado series experimentales variando la concentración de TiO_2 (0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 g TiO_2 /L) y DCP inicial (5, 30, 75, 130, 230, 500 ppm) en un CPC solar a escala planta piloto. La correspondencia con los resultados obtenidos en

el laboratorio ha sido notable, probando que la instalación de escala laboratorio es un buen banco de pruebas previo al salto de escala.

Para el DCP, las constantes cinéticas según el modelo de proporcionalidad de orden cero han variado entre 0,07 y 0,70 M.L/Einstein y, para el TOC, han variado entre 0,05 y 0,30 M.L/Einstein según una cinética de orden cero.

En base a los resultados de degradación obtenidos se han planteado dos nuevos modelos cinéticos semiempíricos que tratan de mejorar la respuesta de modelos clásicos como el de primer orden o el de Langmuir-Hinshelwood. Los nuevos modelos, mediante diferentes aproximaciones, intentan incluir la competencia que se establece entre el contaminante principal y los intermedios generados según las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$r = k_1 \cdot c_r - k_2 \cdot (c_{r0} - c_r) \quad \text{modelo de primer orden con intermedios}$$

$$r = k_p \cdot \frac{c_{C,DCP}}{c_{TOC}} = k_p \cdot \frac{C_{C,DCP}}{C_{C,DCP} + C_{C,I}} \quad \text{modelo de proporcionalidad de orden cero.}$$

Donde r es la velocidad intensiva de degradación, k_1 es la constante aparente de degradación de DCP y k_2 la constante aparente de degradación de los intermedios, c_{r0} es la concentración inicial de contaminante y c_r es la concentración de contaminante en el instante t , k_p es la constante cinética aparente del modelo de proporcionalidad de orden cero, $C_{C,DCP}$ es la concentración de carbonos contenidos en el DCP, $C_{C,I}$ es la concentración de carbonos contenida en los intermedios y C_{TOC} es la concentración de TOC.

Los modelos se ajustaron para todas las concentraciones de TiO_2 probadas (8 en total), tanto para los experimentos de laboratorio como los de planta piloto. Para los dos modelos, los ajustes de las ecuaciones a los datos experimentales han sido mejores que aplicando una cinética de primer orden o Langmuir-Hinshelwood. En especial, el modelo de proporcionalidad de orden cero demostró ajustarse con precisión en todas las series experimentales a las que se aplicó, logrando predecir el comportamiento del sistema para conversiones superiores al 90% de contaminante. El mejor ajuste para la degradación de TOC ha sido generalmente un modelo de orden cero. Para los experimentos en el laboratorio, las constantes de degradación de DCP según el modelo de proporcionalidad de orden cero variaron, en función de la concentración de TiO_2 , entre 0,07 y 0,47 M.L/Einstein y las de TOC entre 0,05 y 0,28 M.L/Einstein según una cinética de orden cero. Para los experimentos en la planta solar, las constantes cinéticas para el DCP fueron de 0,07 a 0,34 M.L/Einstein y las de TOC de 0,05 a 0,22 M.L/Einstein.

Por último, dentro de este bloque, se ha comparado el TiO_2 P25 con dos fotocatalizadores de trifenílpirilio, soportado en sílica o adsorbido en zeolitas. Estos fotocatalizadores provienen de un trabajo de colaboración con el Instituto de Tecnología Química de Valencia. Ambos catalizadores han logrado degradaciones cercanas a las del TiO_2 , especialmente el trifenílpirilio adsorbido en zeolitas, aunque se han observado problemas de sedimentación que deben solventarse para su aplicación.

En el segundo bloque de la tesis se aborda el rol y la relación de la radiación con la fotocatálisis y con el TiO_2 en particular. En primer lugar, se proponen dos métodos diferentes que permiten, mediante la aplicación de la solución de Kubelka-Munk de la Radiative Transfer Equation (RTE) conjuntamente con medidas experimentales de transmitancia, estimar los parámetros ópticos de absorción, difusión y reflectancia de suspensiones de TiO_2 . Estos valores pueden ser muy útiles a la hora de comparar propiedades de diferentes fotocatalizadores o ser utilizados en modelos cinéticos o de transferencia de radiación. Uno de los métodos se basa en la medición de la transmitancia de la suspensión mediante experimentos actinométricos, mientras que en el otro la transmitancia se determina a partir de mediciones espectrofotométricas. Cabe destacar que ambos métodos han proporcionado valores muy similares. Estos métodos se han aplicado en total a tres muestras de TiO_2 diferentes (P25, Merck y Tioxide A), para diferentes longitudes de onda (310 y 370 nm), pHs (3; 6,5 y 8,5) y tamaños de agregado. De todos los TiO_2

utilizados, el que ha mostrado mayor capacidad de degradación ha sido el TiO_2 P25, con constantes cinéticas unas 3-4 veces mayores que las de los otros catalizadores. Además, el P25 ha probado ser el TiO_2 más polivalente, mostrando las características ópticas más independientes respecto al tamaño de partícula o pH de la solución. También se ha observado como la absorbancia aumenta al disminuir la longitud de onda de 360 a 300 nm, mientras que la difusión de radiación y la reflectancia han seguido una tendencia opuesta a la de la absorbancia. Al disminuir el diámetro de partícula, todas las propiedades ópticas aumentan sus valores y, de hecho, se ha observado una dependencia bastante lineal de los parámetros de absorbancia y difusión con el tamaño de agregado.

También se presentan dos nuevos modelos que permiten estimar la radiación absorbida por el TiO_2 en una suspensión. El primero es un modelo probabilístico llamado PAF (Probabilidad de Absorción de un Fotón) y es específico para la suspensión de TiO_2 en una solución muy absorbente. El parámetro característico del modelo es P_{abs} (la probabilidad de que un fotón, tras colisionar con una partícula de TiO_2 , se adsorbido), el cual ha sido estimado ajustando el modelo a experimentos actinométricos con TiO_2 en suspensión. P_{abs} debe ser un parámetro bastante independiente de las variables del sistema, excepto del tipo de fotocatalizador y de la longitud de onda. Se ha comprobado como P_{abs} es máxima (0,02) para longitudes de onda de entre 300 y 320 nm para decrecer rápidamente con la longitud de onda, siendo mínima para longitudes superiores a 385nm (0,0004). La bondad de este modelo se ha comprobado aplicándolo a un sistema de geometría y concentraciones de catalizador diferentes. El modelo ha sido capaz de predecir la degradación de oxálico y de estimar la radiación absorbida por el TiO_2 (aproximadamente un 70% de la radiación para las concentraciones mayores de TiO_2) y la que ha escapado del reactor (aproximadamente un 5%).

El segundo modelo se ha denominado modelo BFS (Back+Forward Scattering), y es capaz de calcular la radiación absorbida por cualquier suspensión. El modelo permite estimar, a partir de experimentos actinométricos, el parámetro $\text{BFS}_\lambda^{\text{wat}}$, que se define como la fracción de radiación que no es absorbida y escapa de un sistema. A partir de él, se puede calcular fácilmente la radiación absorbida por la suspensión. Este método se aplicó a una suspensión de TiO_2 en agua, determinando que, al aumentar la concentración de fotocatalizador, la fracción absorbida por el TiO_2 aumenta rápidamente hasta estabilizarse a partir de concentraciones superiores a 0,2-0,5 g/L. En esta zona constante, un 30% de la radiación escapaba de la suspensión sin ser absorbida.

Los valores de radiación absorbida por el TiO_2 se han incorporado en los modelos cinéticos de degradación de DCP, considerando la velocidad de degradación proporcional al caudal fotónico absorbido y calculando las nuevas constantes cinéticas. Las nuevas constantes k'_p han probado sí ser constantes en todos los casos, obteniendo un valor de k'_p (realizando la media de todas las obtenidas, una por cada concentración de TiO_2) de $30,0 \text{ mol.L}^{-1}.\text{Einstein}^{-1}$, con sólo un 1,2% de error relativo. Por lo tanto, con la inclusión de la radiación en el modelo se ha logrado obtener constantes cinéticas desligadas de la radiación incidente o la concentración de TiO_2 . En las condiciones probadas, se ha demostrado, además, que la degradación de DCP es directamente proporcional al caudal de radiación absorbido por el TiO_2 . El hecho de conseguir nuevas constantes cinéticas, desligadas del caudal fotónico absorbido, constata la importancia de incluir la radiación en el modelo cinético de cara a obtener modelos válidos y extrapolables. Estas constantes deben ser mucho más útiles a la hora de comparar instalaciones o en el diseño y escalado de nuevos fotorreactores.

El modelo PAF es fácilmente aplicable a cualquier dispositivo mediante sencillos experimentos actinométricos, mientras que el modelo BFS permite estimar la radiación absorbida por suspensiones de TiO_2 en medios no absorbentes. Por lo tanto, la utilización sinérgica de ambos métodos puede llegar a ser útil para caracterizar, desde un punto de vista de radiación, cualquier instalación. Como primera propuesta preliminar se ha presentado el parámetro C_r , que relaciona los resultados de ambos modelos y permite determinar de manera aproximada, en cualquier reactor, la radiación absorbida por una suspensión de TiO_2 en un medio no absorbente, a partir únicamente de una serie de experimentos actinométricos.

Por último, a partir de la observación de una relación fenomenológica entre la velocidad de degradación de TOC y la radiación absorbida aparente por una suspensión de TiO_2 , se ha desarrollado un método que permite calcular la radiación absorbida aparente por una suspensión de TiO_2 . Esta radiación, aunque no es estrictamente la radiación absorbida por el TiO_2 , incluida en el modelo cinético permite obtener de manera sencilla valores de constantes cinéticas para la mineralización de TOC también independientes de las variables del sistema. Este método se ha aplicado a la instalación de laboratorio con luz artificial y la planta piloto con luz solar, obteniendo constantes cinéticas bastante similares en ambas instalaciones y para todas las concentraciones de TiO_2 ($k'_{\text{TOC}}=0,37 \text{ M.L/Einstein}$ de valor medio para la instalación de laboratorio y $0,43 \text{ M.L/Einstein}$ para la planta piloto).

Como apunte final, este trabajo pretende colaborar en mejorar la comprensión de los mecanismos que rigen la fotocatalisis heterogénea, centrándose especialmente en el papel fundamental de la luz y aportando algunas herramientas que ayuden al desarrollo de esta tecnología.

ÍNDICE de CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. PROBLEMÁTICA ACTUAL DEL AGUA EN EL MUNDO.....	3
1.1.1. RECURSOS HÍDRICOS EN EL PLANETA.....	3
1.1.2. CRISIS GLOBAL DEL AGUA EN EL MUNDO: DATOS Y CLAVES.....	3
1.2. QUÍMICA VERDE Y SOSTENIBILIDAD.....	8
1.2.1. DEFINICIONES.....	8
1.2.2. APLICACIÓN DE LA QUÍMICA VERDE A LA PROBLEMÁTICA DEL AGUA. ENCUADRE DEL PRESENTE TRABAJO.....	9
1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	11
1.3.1. FOTÓLISIS CON UV.....	13
1.3.2. O ₃ /UV.....	13
1.3.3. H ₂ O ₂ /UV.....	15
1.3.4. H ₂ O ₂ /O ₃ /UV.....	15
1.3.5. FOTO-FENTON (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	16
1.4. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: HISTORIA, MECANISMOS Y PARÁMETROS CLAVE.....	17
1.4.1. DEFINICIÓN E HISTORIA BREVE DE LA FOTOCATÁLISIS.....	17
1.4.2. MECANISMOS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	18
1.4.3. PARÁMETROS DE INFLUENCIA EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	20
1.4.4. VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	23
1.4.5. TiO ₂ : ESTRUCTURA Y FABRICACIÓN.....	24
1.4.6. FUENTES DE RADIACIÓN.....	26
1.4.7. FOTORREACTORES.....	30
1.4.7.1. Fotorreactores con fuentes de luz artificial EXTERNA.....	30
1.4.7.2. Fotorreactores con fuentes de luz artificial INTERNA.....	32
1.4.7.3. Fotorreactores con luz solar.....	32
1.4.8. CAMPOS DE INVESTIGACIÓN Y APLICACIÓN.....	35
1.4.8.1. Campos de Aplicación de la Fotocatálisis Heterogénea.....	35
1.4.8.2. Campos de Investigación de la Fotocatálisis Heterogénea.....	38
1.4.9. MODELOS MATEMÁTICOS.....	39
1.4.9.1. Modelos Cinéticos: Modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	40
1.4.9.2. Modelos de Radiación.....	41
1.5. 2,4-DICLOROFENOL.....	44
1.5.1. TOXICIDAD.....	44
1.5.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	44
1.5.3. USO INDUSTRIAL.....	44
1.6. ENFOQUE Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.....	45
Nota a la traducción de vocablos sobre la distribución de luz en una suspensión.....	46
1.7. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1.....	47

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO	57
3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	61
3.1. INSTALACIONES EXPERIMENTALES.....	63
3.1.1. REACTOR TUBULAR DE LABORATORIO (Reactor B)	63
3.1.2. REACTOR CILÍNDRICO DISCONTINUO AGITADO (I) (Reactor D)	64
3.1.3. REACTOR TUBULAR ENCAMISADO (Reactor E)	65
3.1.4. REACTOR CILÍNDRICO DISCONTINUO AGITADO (II) (Università di Palermo) (Reactor F)	66
3.1.5. REACTOR CPC "Brite" (Plataforma Solar de Almería) (Reactor C)	67
3.2. REACTIVOS QUÍMICOS PRINCIPALES.....	69
3.2.1. FOTOCATALIZADOR.....	69
3.2.2. REACTIVOS QUÍMICOS.....	70
3.3. EQUIPOS E INSTRUMENTOS ANALÍTICOS.....	71
3.3.1. HPLC (high performance liquid chromatography).....	71
3.3.2. TOC (total organic carbon)	71
3.3.3. MEDIDA DE DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	72
3.3.4. MEDIDA DE ESPECTRO DE TRANSMITANCIA.....	72
3.3.5. MEDIDA DE pH Y TEMPERATURA	72
3.3.6. SONICACIÓN DE SUSPENSIONES.....	72
3.4. SISTEMAS ACTINOMÉTRICOS.....	73
3.4.1 SISTEMA ACTINOMÉTRICO DE OXÁLICO/URANILO	73
3.4.2. SISTEMA ACTINOMÉTRICO DE FERROXALATO	74
3.5. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 3.....	76
4. RESULTADOS PRINCIPALES.....	77
4.1. ORGANIZACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	79
4.2. ESTUDIOS PRELIMINARES.....	91
4.2.1. ESTUDIOS DE VOLATILIDAD Y ADSORCIÓN DEL DCP.	91
4.2.2. ESTUDIOS DE ESTABILIDAD DE LA SOLUCIÓN ACTINOMÉTRICA FRENTE EL TiO_2	92
4.2.3. ESTUDIOS DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE TiO_2	93
4.2.4. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO	98
4.2.5. ESTUDIO DEL ESPECTRO DE LA LÁMPARA DE XENÓN.....	99
4.3. MODELOS CINÉTICOS.....	101
4.3.1. MODELOS CINÉTICOS APLICADOS EN EL REACTORES TUBULARES (LABORATORIO y PLANTA PILOTO, B y C).....	101
4.3.1.1. Balance de Materia.....	101
4.3.1.2. Modelo cinético de primer orden y orden cero.....	101
4.3.1.3. Modelo cinético de primer orden con intermedios.....	102

4.3.1.4. Modelo cinético de Proporcionalidad de Orden Cero.....	103
4.3.2. MODELOS CINÉTICOS APLICADOS EN LOS REACTORES CILÍNDRICOS (D y F).....	103
4.4. DEGRADACIÓN DE DCP, SMOX y FENOL. ESTUDIO DE VARIABLES DEL SISTEMA	105
4.4.1. DEGRADACIÓN DE DCP EN EL REACTOR TUBULAR DE LABORATORIO.....	105
4.4.1.1. Efecto de la variación de concentración de TiO_2 . Ajustes cinéticos.....	105
4.4.1.2. Efecto de la variación de concentración inicial de DCP.....	107
4.4.1.3. Estudio de los intermedios generados.....	108
4.4.1.4. Efecto de la variación del pH inicial.....	112
4.4.1.5. Efecto de la longitud de onda en el sistema.....	114
4.4.1.6. Efecto de la sonicación de la suspensión. Determinación de propiedades ópticas mediante ajuste de Kubelka-Munk.....	118
4.4.1.7. Comparación del TiO_2 con otros catalizadores.....	122
4.4.1.8. Otras variables estudiadas: efecto de la temperatura, caudal recirculado y volumen cargado.....	124
4.4.2. DEGRADACIÓN DE DICLOROFENOL EN PLANTA PILOTO CON RADIACIÓN SOLAR: COMPARATIVA CON ESCALA LABORATORIO.....	126
4.4.2.1. Comparación del efecto de la variación de concentración de TiO_2	127
4.4.2.2. Comparación del efecto de la variación de concentración inicial de DCP.....	129
4.4.3. DEGRADACIÓN DE FENOL. CON DIFERENTES TiO_2	130
4.4.4. COMPARACIÓN DE DIFERENTES TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	130
4.5. FOTOCATÁLISIS Y RADIACIÓN. APLICACIÓN DE MÉTODOS ACTINOMÉTRICOS EN EL ANÁLISIS DEL SISTEMA.....	133
4.5.1. MÉTODO ACTINOMÉTRICO: BASES TEÓRICAS Y MODELOS APLICADOS.....	134
4.5.1.1. Bases teórica de las actinometrías homogéneas oxálico-uranilo. Estimación del flujo de radiación incidente F_0	134
4.5.1.2. Análisis y determinación de las propiedades ópticas de diferentes TiO_2	136
4.5.1.3. Caracterización del sistema uranilo- TiO_2 . Modelo Probabilístico para la estimación de la Probabilidad de Absorción de Fotones (P_{abs}) por una partícula de TiO_2	138
4.5.1.4. Evaluación de radiación absorbida por suspensiones de TiO_2 en agua en un reactor tubular. Modelo BFS.....	141
4.5.1.5. Aproximación al cálculo la radiación absorbida aparente por una suspensión uranilo- TiO_2	144
4.5.2. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y RENDIMIENTOS CUÁNTICOS DE DIFERENTES SUSPENSIONES DE TiO_2 : RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	145
4.5.3. APLICACIÓN DEL MODELO PROBABILÍSTICO PAF Y DETERMINACIÓN DE LA PROBABILIDAD DE ABSORCIÓN DE FOTONES (P_{ABS}). CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA TiO_2 -URANILO.....	149
4.5.4. ESTIMACIÓN DE LA RADIACIÓN ABSORBIDA POR SUSPENSIONES DE TiO_2 EN MEDIOS NO ABSORBENTES. DETERMINACIÓN DE BFS_{λ}^{wat} E INCLUSIÓN EN EL MODELO CINÉTICO.....	155
4.5.4.1. Resultados de radiación. Estimación de la radiación absorbida.....	155
4.5.4.2. Determinación de C_r y de la aproximación al valor de absorción de radiación en cualquier reactor.....	160
4.5.4.3. Inclusión de la radiación absorbida en el modelo cinético.....	161
4.5.5. MEDICIÓN DE LA RADIACIÓN ABSORBIDA APARENTE POR UNA SUSPENSIÓN URANILO- TiO_2 : INCLUSIÓN EN LA ECUACIÓN CINÉTICA.....	163
4.6. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 4.....	168

5. ARTÍCULOS PRINCIPALES	173
5.1. "PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 2,4-DICHLOROPHENOL BY TiO_2 /UV: KINETICS, ACTINOMETRIES AND MODELS"	177
5.2. "PHOTOCATALYTIC STUDY OF THE WAVELENGTH EFFECT IN THE PHOTOLYSIS AND HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS"	189
5.3. "OPTICAL PROPERTIES OF TiO_2 SUSPENSIONS: INFLUENCE OF PH AND POWDER CONCENTRATION ON MEAN PARTICLE SIZE"	201
5.4. "DIRECT EVALUATION OF THE ABSORBED PHOTON FLOW IN A PHOTOCATALYTIC REACTOR BY AN ACTINOMETRIC METHOD"	211
5.5. "HIGHER INTRINSIC PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY OF 2,4,6-TRIPHENYLPYRYLIUM-BASED PHOTOCATALYSTS COMPARED TO TiO_2 P-25 FOR THE DEGRADATION OF 2,4-DICHLOROPHENOL USING SOLAR SIMULATED LIGHT"	235
5.6. "COMPARATIVE STUDY OF 2,4-DICHLOROPHENOL DEGRADATION WITH DIFFERENT ADVANCED OXIDATION PROCESSES"	245
6. PUBLICACIONES	255
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	261
7.1. CONCLUSIONES	263
7.2. RECOMENDACIONES	265
NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS	267
ANEXO I: Datos tabulados utilizados en los modelos de radiación	275

I. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMÁTICA ACTUAL DEL AGUA EN EL MUNDO

1.1.1. RECURSOS HÍDRICOS EN EL PLANETA

La vida en la Tierra depende del agua. En forma de precipitaciones, fluyendo por la superficie o por el subsuelo, el agua es necesaria para todos los seres vivos del planeta.

A pesar de que el 70% del planeta está recubierto por agua, un 97% es salada (mares y océanos). Así, solo el 3% de agua del planeta es dulce. De esta pequeña cantidad, solo el 1% es fácilmente accesible para el uso humano. Se entiende pues que, a pesar de habitar en el Planeta Azul, el agua es un bien no tan abundante como puede parecer a primera vista.

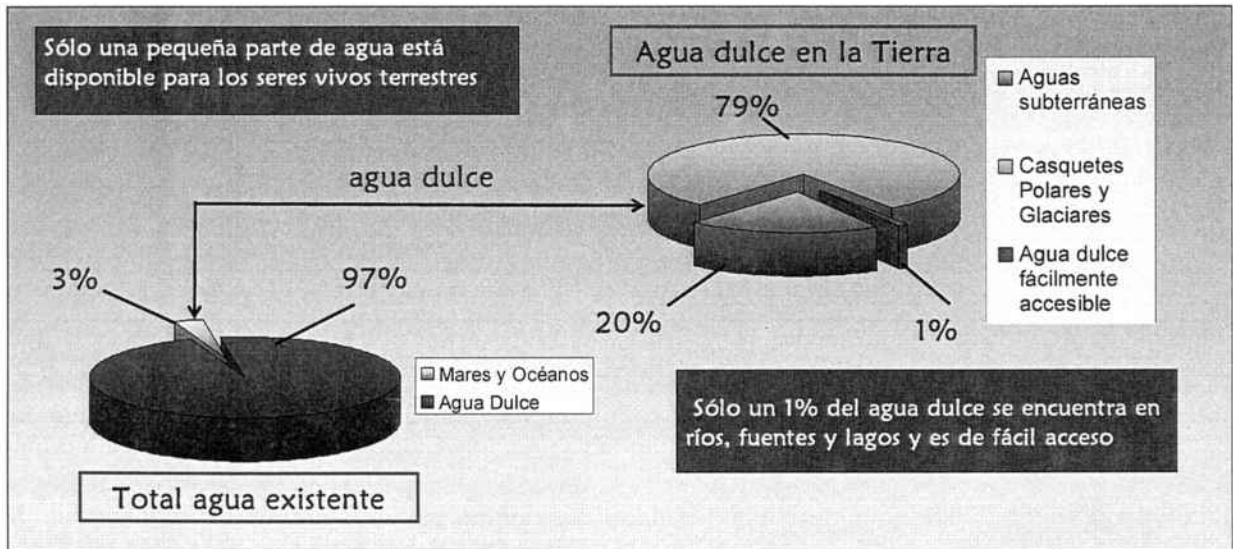
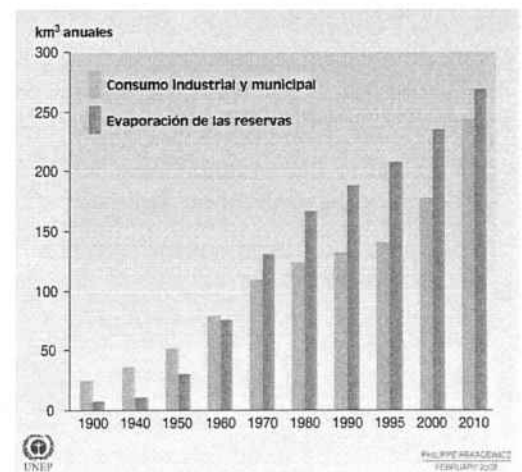


Figura 1.1: distribución de agua existente en la tierra [1]

1.1.2. CRISIS GLOBAL DEL AGUA EN EL MUNDO: DATOS Y CLAVES

AGUA. El agua es una sustancia maravillosa, con unas propiedades fisicoquímicas sumamente especiales y una de las claves que ha permitido el desarrollo de vida en el planeta. Tradicionalmente, el ser humano se ha asentado siempre junto a fuentes de agua, necesitando ingerir unos tres litros diarios de agua para su subsistencia, aunque en zonas desarrolladas el consumo final es mucho mayor (150 L/persona-día en España [2]).

La explosión demográfica de las últimas décadas unida al aumento de necesidades está desencadenando una falta de recursos hídricos alarmante. La población mundial ha pasado de 1.650 millones en 1900 a 6.910 millones en 2010. Por este motivo, a los que se añaden otros (contaminación, cambios en las precipitaciones, etc), la disponibilidad de agua se ha convertido en uno de los problemas a resolver por muchos de los gobiernos del mundo.



Source: Igor A. Shiklomanov, State Hydrological Institute (SHI, St. Petersburg) and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation (UNESCO, Paris), 1999.

Figura 1.2 Consumo Industrial y Humano del agua y volumen evaporado de las reservas

Hoy en día, millones de personas no disponen de agua con calidad suficiente para subsistir. Por ello es habitual empezar las introducciones a la problemática existente del agua en el mundo con datos similares a los que se presentan en la tabla 1.1:

Población actual sin acceso a agua potable	884.000.000 personas
Porcentaje de Población en África Subsahariana sin acceso a agua potable	37% de la población
Población actual sin acceso a instalaciones sanitaria adecuadas	2.600.000.000 personas
Población potencial sin acceso a agua potable en 2025	4.000.000.000 personas
Muertes anuales por diarrea atribuida a agua contaminada y falta de higiene:	2.000.000 personas
Países con casos abundantes de cólera	50 países
Personas afectadas en el mundo por Esquistosomiasis	260.000.000 personas
Días escolares anuales perdidos por enfermedades relacionadas con el agua	443.000.000 días
Cuencas internacionales incluidas en 2 o más países – población afectada	40% población
Cuencas internacionales incluidas en 2 o más países – caudal de ríos incluido	60% caudal

Tabla 1.1: estadísticas relacionadas con la falta de agua en condiciones en el mundo [3-6]

La cotidianeidad de estos datos no debe difuminar la gravedad de lo que denuncian: cada año mueren más personas a consecuencia de agua contaminada que por todas las formas de violencia, incluida la guerra. Está claro que la degradación generalizada de los sistemas acuáticos es un problema clave de la sociedad actual (ver figura 1.3). En los países subdesarrollados el problema más acuciante es la falta de

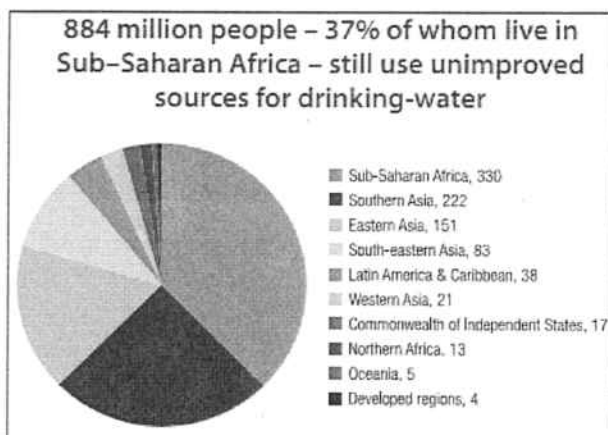


Figura 1.3 Distribución Regional en el 2008 de los 884 millones de personas que no disponen de agua apta para el consumo. Población en millones [4]

potabilización y de infraestructuras de servicios sanitarios, en las naciones en desarrollo el tratamiento de las aguas de desecho y en el mundo desarrollado el impacto del cambio climático y la gestión de los recursos. Además, y de manera global, se amenaza con romper de forma definitiva el equilibrio del medio en el que vivimos.

En síntesis, hay varios puntos que se consideran a tener en cuenta en la crisis global del agua que se está afrontando [4-7]:

a) Sostenibilidad:

En los últimos siglos, el conocimiento científico se ha basado en el principio de **Dominación de la Naturaleza** y se ha afianzado como base de la modernidad. La concepción de la ciencia y de la

técnica como herramientas para poner a la naturaleza al servicio del hombre ha sido la base misma del concepto y del modelo de desarrollo económico vigente a lo largo del siglo XX.

Hoy, en la medida en que este modelo ha fallado y ha entrado en crisis, lo ha hecho también el principio de dominación de la naturaleza. El reto de la Ciencia ya no es tanto la "dominación", sino el mejor conocimiento del orden natural, con el fin de conseguir una integración armoniosa de nuestro desarrollo socio-económico en ese orden natural. Así, el desafío del siglo XXI es desarrollar el principio de la **sostenibilidad**. La clave de la transición al nuevo principio es pasar del concepto de dominación al concepto de gobierno sabio y prudente, desde principios éticos de la equidad y respeto a los derechos de las generaciones futuras.

b) Contaminación:

Estrechamente ligado al punto anterior, la contaminación masiva de lagos, ríos y acuíferos es una de las consecuencias y a la vez una de las claves esenciales en la problemática del agua. Una parte importante del problema viene por el vertido incontrolado al medio de **aguas residuales domésticas** y el filtrado de fosas sépticas. También se debe reseñar que la contaminación difusa debido a la **agricultura** (hasta un 80% del agua se utiliza en esta actividad) es cada vez más grave: el uso masivo de fertilizantes y

pesticidas es, en muchos casos, la primera fuente de contaminación. Por último, las actividades **mineras e industriales** son la tercera gran fuente de contaminación: en muchos casos no existen medidas reguladoras de estas actividades o se da una laxitud alarmante en su cumplimiento. Es frecuente también encontrar casos de empresas internacionales con poca ética que se aprovechan de las necesidades de las zonas más pobres y con una legislación medioambiental más débil para el lucro propio: se ejecutan explotaciones sin las medidas protectoras ambientales necesarias, sin tener en cuenta el impacto ambiental de las actividades o la queja popular de los habitantes.

c) Cambio en los principios y en el modelo global de gestión

Resolver la crisis del agua es, sin embargo, sólo uno de los diversos desafíos a los que la humanidad se enfrenta en la actualidad y ha de considerarse en este contexto. La crisis del agua debe situarse en una perspectiva más amplia de solución de problemas y de resolución de conflictos. Tal como ha indicado la **Comisión sobre el Desarrollo Sostenible** [Commission for Sustainable Development (CSD)]: «*Erradicar la pobreza, cambiar los patrones de producción y consumo insostenibles y proteger y administrar los recursos naturales del desarrollo social y económico constituyen los objetivos primordiales y la exigencia esencial de un desarrollo sostenible.*» En este contexto, además de impulsar cambios político-institucionales y mejoras tecnológicas, se requiere un nuevo enfoque ético basado en principios de sostenibilidad, equidad y no-violencia que permitan lograr un equilibrio desconocido hasta la fecha, pero que se evidencia elemental y necesario.

d) Participación ciudadana

Los cambios culturales y políticos que implica el tránsito del principio de dominación de la naturaleza a de sostenibilidad exigen un debate social serio y profundos cambios institucionales. En lo referente a la gestión de aguas, requiere implicar al conjunto de la sociedad. El concepto de *usuario* no puede seguir circunscrito a la comunidad tradicional formada por los regantes, las compañías eléctricas y la industria del agua (operadores públicos o privados), sino que debe extenderse al conjunto de la ciudadanía. Las reformas institucionales precisas deben acabar con el corporativismo negativo, el burocratismo, e incluso el desgobierno que en ocasiones existe.

Es preciso reformular el concepto de **interés general** y acabar con el uso demagógico y apriorístico que se hace de él, por ejemplo, en la catalogación de la producción hidroeléctrica o el regadío como actividades *de interés general*. Es necesario desarrollar debates específicos en cada caso, con un estudio objetivo y detallado del impacto ambiental y el ciclo de vida de la actuación.

En definitiva, se trata de conseguir una gestión más eficiente de los recursos disponibles y de garantizar una gestión sostenible de los ecosistemas fluviales y de los acuíferos. La gestión sostenible de las aguas subterráneas debe realizarse de forma integrada con las aguas superficiales, desde una **responsabilidad colectiva** organizada de los propios usuarios bajo la supervisión responsable de las instituciones públicas, que deben garantizar la sostenibilidad por encima de intereses particulares.

e) Cambio Climático

El cambio climático está afectando a los niveles de humedad en el suelo y en la atmósfera, así como al régimen de los ríos. En muchos lugares, el aumento de las temperaturas está reduciendo las precipitaciones de nieve, a la vez que se incrementan las lluvias invernales, lo que reduce los caudales de primavera y verano, mientras crecen los invernales. La sensibilidad de los ecosistemas fluviales a un amplio conjunto de factores climáticos es en general elevada, especialmente en regiones áridas o semiáridas. Debido a estos cambios, se están generando problemas adicionales en el abastecimiento de agua.

1.1.3. LEGISLACIÓN DMA I PROBLEMÁTICA SOCIAL

A nivel de legislación, y como respuesta de sensibilización a algunos de los puntos puestos de manifiesto en el apartado anterior, en Europa se aprobó, hace unos años, la **Directiva Marco de Aguas (DMA) 2000/60/CE**. La DMA europea es uno de los ejemplos de legislación ambiental más avanzada del mundo. Sus principios se resumen en la siguiente cita extraída de su texto:

“El agua no es un bien comercial como los demás, sino un patrimonio que hay que proteger, defender y tratar como tal.”

La DMA establece enfoques y objetivos que se resumen en siete puntos [6].

- 1- Se asume un enfoque de **gestión ecosistémica**, estableciendo como objetivo central la recuperación y conservación del buen estado ecológico de ríos, lagos, estuarios y aguas costeras, y la protección mejorada de los humedales.
- 2- Se amplía a todas las aguas el **principio de no deterioro**, profundizando en el compromiso de conservación más allá del principio contaminador-pagador.
- 3- Se establece la **cuenca hidrográfica como marco territorial de gestión de agua**, reconociendo el marco sistémico del ciclo natural de las aguas continentales. Asumiendo la indivisibilidad y unicidad sistémica de las aguas subterráneas y superficiales, la Directiva promueve su gestión integrada a nivel de cuenca, superando las fronteras en las cuencas transfronterizas en el seno de la UE.
- 4- La DMA exige la **integración de deltas, estuarios y plataformas costeras en la gestión de las cuencas**, acabando con la valoración tradicional de que las aguas de los ríos “se pierden en el mar”, y reconociendo sus importantes funciones en la sostenibilidad de deltas, playas, pesquerías y ecosistemas litorales.
- 5- Con respecto a los **riesgos de inundación**, la DMA cambia el tradicional enfoque basado en infraestructuras de defensa de márgenes, para priorizar la recuperación de cauces y riberas con el fin de recobrar su capacidad de amortiguación natural de las avenidas. El nuevo lema pasa a ser “devolver espacio al río”.
- 6- La DMA introduce **nuevos criterios de racionalidad económica en la gestión de aguas** presididos por el principio de recuperación de costes, incluyendo los costes ambientales y el valor de escasez (coste de oportunidad).
- 7- Por último, la DMA exige abrir la gestión de agua a una **activa participación ciudadana** de carácter pro-activo.

En el estado español, el calendario para la trasposición de la DMA a las leyes estatales es la presentada en la tabla 1.2:

22 Diciembre 2000	Entrada en vigor de la Directiva (Art. 25) DMA DIRECTIVA 2000/60/CE Trasposición de la Directiva (Art. 23). Recogido en Ley 62 / 2003
22 Diciembre 2004	Definición de Demarcaciones Hidrográficas y designación de Autoridades Competentes (Art. 3). Recogido en RD 125/2007 y RD 126/2007 Estudio del impacto ambiental de la actividad humana y análisis económico del uso del agua (Art.5) Registro de zonas Protegidas (Art. 6)
22 Diciembre 2006	Seguimiento de las aguas superficiales, del estado de las aguas subterráneas y de las zonas protegidas (Art.8). Información y consulta públicas sobre calendario y programa de trabajo del Plan de cuenca (Art.14) Definición de condiciones de referencia y objetivos.
22 Diciembre 2007	Esquema provisional de los temas importantes respecto a la gestión del agua de la cuenca (Art.14)

22 Diciembre 2008	Consulta pública del borrador del Plan Hidrológico de cuenca (Art. 13)
22 Diciembre 2009	Publicación de los Planes Hidrológicos de cuenca (Art.13).
22 Diciembre 2010	Política de precios que proporcione incentivos adecuados para el uso eficiente de los recursos hídricos (Art.9)
22 Diciembre 2012	Programas de Medidas operativos (Art. 11)
22 Diciembre 2015	Cumplimiento de los objetivos medioambientales (Art.4)
22 Diciembre 2021	Finalización del 1er ciclo de Gestión (Art. 4 y 13)
22 Diciembre 2027	Finalización del 2º ciclo de Gestión. Líneas finales para el cumplimiento de los objetivos (Art. 4 y 13)

Tabla 1.2: Etapas para conseguir la plena implementación de la DMA

A pesar de la claridad de los principios y objetivos que guían la Directiva, el amplio margen de interpretación de los mismos que tienen los Gobiernos y su complejidad técnica abren incertidumbres, especialmente en el proceso de transposición a la legislación de los diferentes países. De todos modos, es un intento de impulsar una nueva cultura del agua, un impulso que pueda extenderse a otras zonas del planeta aún más necesitadas.

Basándose en los principios marcados por la mencionada directiva, se han publicado otras regulaciones en el ámbito de la política de aguas: la Decisión 2455/2001/EC establece la lista de sustancias prioritarias, la Directiva 2006/11/EC controla la contaminación causada por ciertas sustancias peligrosas vertidas al medio acuático mientras la Directiva 2006/118/EC tiene por objeto la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.

1.2. QUÍMICA VERDE Y SOSTENIBILIDAD

1.2.1. DEFINICIONES

En el punto anterior se ha presentado la problemática actual en cuanto a la gestión y disponibilidad del agua. El uso de los recursos como elementos meramente productivos ha llevado a un escenario complicado y difícil de equilibrar, que comporta un deterioro continuo y, en ocasiones, irreversible, del medio. Como respuesta a este desequilibrio, y para enderezar el momento actual, se ha indicado la necesidad de llevar a cabo un uso “sostenible” de los recursos.



Figura 1.4: Interrelaciones del desarrollo sostenible

La **Sostenibilidad** es un concepto aceptado hoy en día por los gobiernos, la industria, la comunidad científica y la opinión pública, como la senda posible para conseguir un desarrollo medioambientalmente viable. El concepto de sostenibilidad puede definirse como *el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para cumplir con sus propias necesidades* [8]. Este concepto se basa en tres pilares básicos interrelacionados: desarrollo económico, desarrollo social y protección del medioambiente (Figura 1.4)[9].

Tal y como se presentaba en el capítulo previo, asumir el reto de la sostenibilidad exige cambios profundos en nuestras escalas de valores, en nuestra concepción de la naturaleza y en nuestro modelo de vida.

Dada la definición de sostenibilidad, se evidencia que la Química y la Ingeniería Química juegan un papel fundamental en su logro, ya que casi todos los productos que se pueden considerar en el uso cotidiano o de cara a mejorar la calidad de vida, han sido preparados basándose, en algún punto, en estas ramas de la ciencia [10,11].

Por lo tanto, ligando ambos elementos surge el movimiento de la **Química Verde**, iniciado a principio de los 90 por la US Environmental Protection Agency (EPA) y la American Chemical Society. Este movimiento surge como resultado de los esfuerzos llevados a cabo en el mundo industrial y académico para prevenir la contaminación [12]. La Química Verde recoge el espíritu de la Sostenibilidad y busca la implementación de modelos de desarrollo sostenibles a través de Procesos Químicos que cumplan con los doce Principios clave señalados en la tabla 1.3 [13]:

1. **Prevention** - Es mejor prevenir la generación de residuos que tratarlos o limpiar tras su formación.
2. **Atom economy** - Los métodos sintéticos se deben diseñar para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.
3. **Less hazardous chemical syntheses** - En la medida en que sea posible, se deben diseñar metodologías para el uso y la generación de sustancias con escasa o nula toxicidad para seres humanos y medioambiente.
4. **Designing safer chemicals** - Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una reducida toxicidad.
5. **Safer solvents and auxiliaries** - El empleo de sustancias auxiliares debe ser el mínimo posible y, cuanto menos, deben ser inocuas.
6. **Design for energy efficiency** - Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación a sus impactos ambientales y económicos, además de tratar de ser minimizadas. Los procesos deben ser llevados a cabo a temperatura y presión ambiente.
7. **Use of renewable feedstocks** - Las materias primas empleadas deben ser renovables y no extingüibles, siempre

que esto resulte posible técnica y económicamente.

8. *Reduce derivatives* – Se debe evitar en la medida de lo posible la formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físico-químicos).

9. *Catalysis* – Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.

10. *Design for degradation* – Los productos químicos han de ser diseñados de manera que, al final de su vida útil, no persistan en el medioambiente, sino que se fragmenten en productos de degradación inertes.

11. *Real-time analysis for pollution prevention* – Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan el seguimiento en tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.

12. *Inherently safer chemistry for accident prevention* – Las sustancias y sus formas de uso en un proceso químico, deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidentes químicos, incluyendo emisiones, explosiones e incendios.

Tabla 1.3: Los Doce Principios Clave de la Química Verde

Estos principios se deben considerar de una forma conjunta y aceptarlos de manera global en el diseño de procesos, ya que suponen las bases de la prevención de la contaminación a través del desarrollo de procesos más eficaces y más limpios.

Es obvio que puede ser imposible cumplir todos los principios de la química verde de manera simultánea. Asimismo, está claro que nada es completamente inocuo; todas las sustancias y actividades ejercen un impacto debido a su propia naturaleza. Lo que en realidad pretende la química verde es desarrollar una química lo más benigna posible, que tenga en cuenta el mayor número posible de los principios enunciados en el la tabla 1.3. De acuerdo con Anastas y Williamson, [13] está claro que, como en todos los aspectos de la ciencia, no todos los proyectos en química verde van a conseguir condiciones o productos completamente benignos. Lo que es realmente importante es realizar el esfuerzo, pues da a los químicos la oportunidad de desarrollar una nueva manera de ver la química, más satisfactoria, y es seguro que el esfuerzo por esa meta dará como resultado, en muchos de los casos, el desarrollo de una excelente química [14].

1.2.2. APLICACIÓN DE LA QUÍMICA VERDE A LA PROBLEMÁTICA DEL AGUA. ENCUADRE DEL PRESENTE TRABAJO

Tal y como se ha argumentado al principio de este trabajo, asumir y buscar el principio de la sostenibilidad implica aceptar un reto ético, técnico y cultural. En el caso particular de la problemática del agua, considerar y gestionar los recursos hídricos como simples canales o almacenes de agua resulta inapropiado, como lo sería considerar y gestionar los bosques como simples almacenes de madera. Como se puede observar en la figura 1.5, la gestión del agua y la problemática que se genera es un tema complejo de abordar, con múltiples matices, que exige una voluntad abierta y positiva de muchos sectores: políticos, científicos, y de la sociedad en general.

Dentro de este esquema, el presente trabajo se centra en el **tratamiento de aguas contaminadas**. Obviamente, el objetivo primario es conseguir minimizar la generación de aguas contaminadas. Sin embargo, dada la complejidad de lograr la **NO** generación de aguas contaminadas, parece inevitable desarrollar técnicas capaces de regenerar la calidad físico-química del agua cumpliendo, dentro de lo posible, con los principios de Sostenibilidad y Química Verde. Para el tratamiento de aguas, los **tratamientos de tipo biológico** son los más utilizados. Sin embargo, para alcanzar un nivel adecuado de reducción de la contaminación que posibilite la reutilización del agua, suele ser necesario el empleo de algún tratamiento físico – químico posterior. La precipitación química, el stripping amoniacal, la coagulación – floculación, la adsorción en carbón activo o el intercambio iónico han sido algunos de los procesos utilizados con este fin. Más recientemente, la aplicación de tecnologías de membrana

(ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa) parece ofrecer algunas ventajas respecto a las tecnologías convencionales.

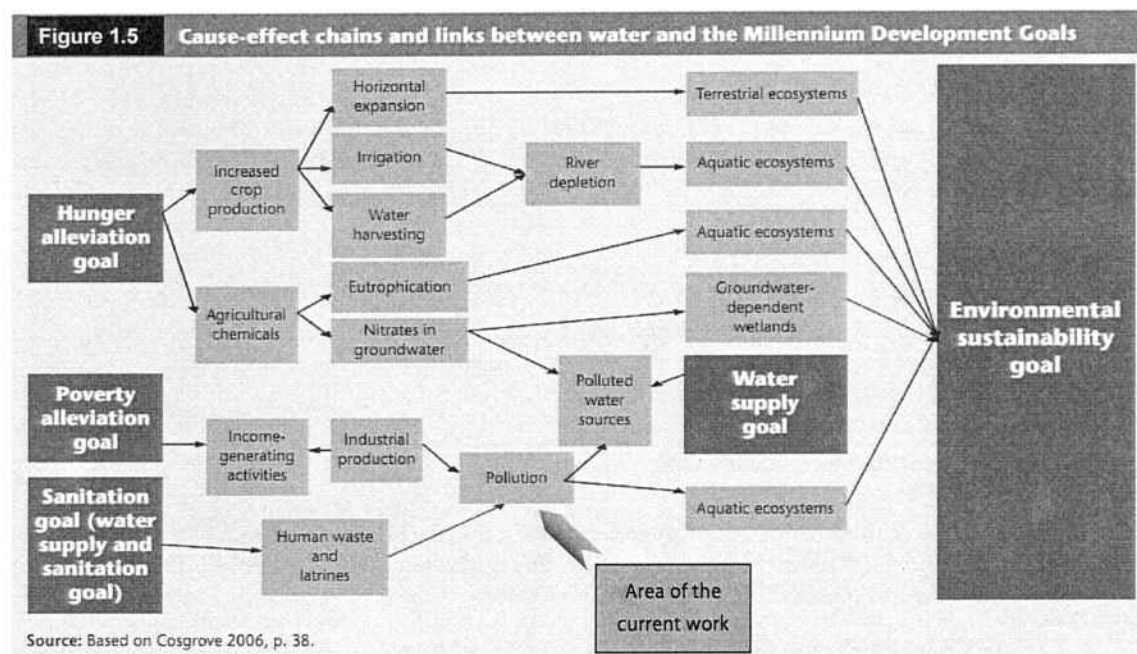


Figura 1.5: Resumen de la Problemática del Agua para conseguir un uso sostenible y generalizado, de acuerdo a los Objetivos del Milenio de las Naciones Unidas [15]

Por otra parte, la presencia de compuestos tóxicos y/o biorefractarios supone un importante problema para los tratamientos biológicos. Consecuentemente, para alcanzar un grado satisfactorio de eliminación de estas sustancias, se requiere el empleo de un tratamiento preliminar. Las tecnologías de separación mencionadas anteriormente tampoco son capaces de eliminar este problema ya que transfieren la contaminación de una fase a otra o generan un efluente más concentrado. Además, en los últimos años, la aparición de los denominados “contaminantes emergentes” (productos farmacéuticos, de cuidado personal...) genera un problema adicional debido a la escasa información disponible sobre sus efectos en el medioambiente o sus interferencias en los procesos biológicos. Gracias a su capacidad para transformar estos contaminantes en sustancias inocuas o más biodegradables en cortos periodos de tiempo, los **procesos de oxidación avanzada** resultan una opción atractiva para llevar a cabo este tipo de tratamiento [16-18].

Así pues, este trabajo se centra principalmente en el estudio de una de las técnicas de oxidación avanzada más en comunión con los conceptos de la Química Verde, más sostenible y que genera menos impacto ambiental: la **Fotocatálisis Heterogénea** [19]. En el presente trabajo, tal y como se explica en el capítulo 1.6, la fotocatalisis se aplica con éxito a la eliminación de pesticidas orgánicos y, por otro lado, se trabaja en el desarrollo y comprensión de modelos que incluyan y describan el efecto de la radiación.

La metodología de destrucción de la contaminación mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 cumple varios de los objetivos mencionados en relación a los principios de la química verde. Por ejemplo, el TiO_2 es un semiconductor inocuo que opera a temperatura ambiente (reacción en condiciones suaves, bajo consumo energético), que actúa bajo la acción de luz ultravioleta (que puede ser luz solar), de manera limpia (idealmente, oxidando tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermedios generados en las reacciones de oxidación) y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente también, puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo). En la práctica, es posible que el catalizador vaya desactivándose a medida que tienen lugar los procesos de oxidación en su superficie (por adsorción de especies que bloqueen los sitios activos) y será necesario, entonces, aplicar medidas de reactivación del mismo.

1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

La **fotocatálisis heterogénea con TiO_2** es la tecnología que se ha utilizado en el presente trabajo. Esta técnica se engloba dentro de los denominados **Procesos de Oxidación Avanzada** (POAs, o AOPs de las siglas en inglés).

Los **AOPs** comprenden aquellas técnicas de oxidación capaces de producir *in situ* radicales libres, generalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), mediante diferentes mecanismos de reacción. Los AOPs fueron definidos en 1987 por Glaze et al [20,21] como “*near ambient temperature and pressure water treatment processes which involve the generation of hydroxyl radicals in sufficient quantity to effective water purification*”.

Así, en estos procesos, el radical hidroxilo suele ser, en última instancia, el responsable de la “destrucción” final de los contaminantes [22]. Esta especie química es un oxidante potente, no selectivo, el cual actúa muy rápidamente con la mayoría de compuestos orgánicos, oxidándolos a dióxido de carbono y agua gracias a su elevado potencial de oxidación (ver tabla 1.4). Una vez se genera, el radical hidroxilo virtualmente “ataca” cualquier compuesto orgánico.

Oxidante	E° (V)
Fluoruro (F^-)	3.03
Radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)	2.80
Oxígeno atómico (O_2)	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.77
Permanganato potásico (KMnO_4)	1.67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1.59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1.50
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl_2)	1.36
Bromo (Br_2)	1.09

Tabla 1.4. Potenciales de oxidación estándar frente al electrodo de hidrógeno de algunos oxidantes químicos en medio ácido a 25 °C.

Los AOPs se están aplicando con éxito en múltiples ámbitos relacionados con la eliminación de contaminantes. Los principales objetivos de la aplicación de AOPs son:

- Mineralización de los contaminantes, especialmente los orgánicos recalcitrantes, hasta su completa transformación en dióxido de carbono, agua y aniones inorgánicos, evitando la formación de subproductos o residuos (procesos de carácter destructivo).
- Degradación de contaminantes orgánicos en compuestos más biodegradables y/o menos tóxicos (pretratamiento antes de un proceso biológico).
- Eliminación de color y/o olor.
- Desinfección.

Los Procesos de Oxidación Avanzada son especialmente útiles como pretratamiento de un tratamiento biológico frente a contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para mejorar las características de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores [23, 24].

La eficiencia de estas técnicas se debe en gran medida, como se ha indicado anteriormente, a la participación del radical hidroxilo, que proporciona procesos termodinámicamente más favorables y velocidades de

oxidación superiores, con respecto a otros métodos de oxidación. El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono [25, 26]

Existen múltiples tecnologías dentro de los AOPs, cada una con un nivel de aplicación y comercialización diferente. En la figura 1.6 se presenta el rango de aplicación de los distintos AOPs y otros tratamientos de aguas, en función del caudal y cantidad de materia orgánica presente en el efluente a tratar. Tal y como se observa, las tecnologías basadas en la fotocatalisis son más adecuadas para efluentes con caudales bajos y cargas orgánicas bajas. Los tratamientos biológicos se recomiendan para caudales elevados y cargas en materia orgánica media o baja, y por ello, unido a su coste moderado, son los más utilizados.

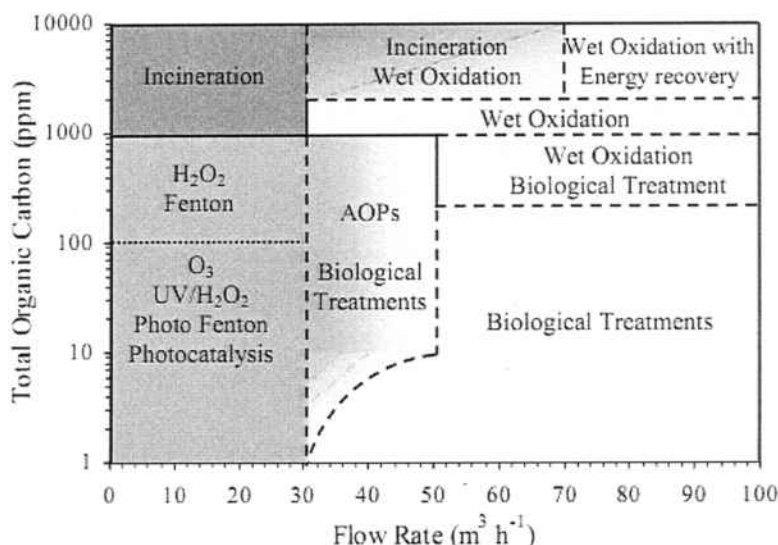


Figura 1.6. Rango de aplicación de diferentes tecnologías al tratamiento de aguas [27]

Una de las posibles clasificaciones de los AOPs es en función del medio en que se lleva a cabo la generación de los radicales. Esta clasificación se muestra en el esquema de la Figura 1.7, donde se recogen los principales tipos de AOPs: basados en el empleo de ozono, basados en el empleo de peróxido de hidrógeno, fotocatalíticos, electroquímicos o mediante ultrasonidos. La fotocatalisis heterogénea se encuentra situada en el grupo de técnicas en medio heterogéneo y requiere el uso de energía (radiación ultravioleta) para conseguir la producción de radicales hidroxilo.

La amplia variedad de técnicas disponibles evidencia la versatilidad de los AOPs. Algunos libros [28, 29] y excelentes artículos científicos [20, 21, 30-34] hacen una revisión detallada de los AOPs aplicados con más frecuencia al tratamiento de aguas residuales, malos olores o fangos. Otros documentos se centran en un determinado tipo de proceso [35]. Algunas publicaciones permiten concluir que los gastos requeridos por los AOPs son comparables con las técnicas de oxidación convencional [32].

El principal inconveniente de los AOPs es el elevado coste de los reactivos utilizados (Fe^{2+} , H_2O_2 , etc.) y/o el elevado consumo eléctrico para la generación de ozono y/o para las lámparas de UV. No obstante, las técnicas de ozonización y las de irradiación con UV, están total o parcialmente comercializadas. Por otra parte, las técnicas de fotocatalisis solar, consistentes en utilizar la energía solar para la degradación de los contaminantes son, por su economía en recursos energéticos y dada la ubicación geográfica en la que nos encontramos, con altos índices de radiación durante todo el año, procesos potencialmente interesantes que se encuentran en una fase incipiente de comercialización [89, 102]



Figura 1.7. Clasificación de Procesos de Oxidación Avanzada [24]. US se refiere a Ultrasonidos.

Se describen a continuación algunos de los AOPs basados en el uso de radiación ultravioleta más extendidos en el tratamiento de aguas residuales. El uso de radiación conjuntamente con otros mecanismos presenta claras ventajas.

1.3.1. FOTÓLISIS CON UV

La fotólisis es la ruptura de enlaces químicos mediante energía radiante. Es el proceso en el que se basa la fotosíntesis. Cualquier fotón con suficiente energía puede afectar los enlaces químicos de un compuesto químico. La fotólisis con radiación UV se basa en la capacidad de muchas sustancias de absorber radiación UV (radiaciones de longitudes de onda mayores no suelen disponer de suficiente energía para desencadenar la degradación). La irradiación directa conduce a la promoción de una molécula del estado fundamental a un estado excitado. Tales estados excitados pueden sufrir, entre otros procesos, homólisis, heterólisis o fotoionización. En la mayoría de los casos, la ruptura hemolítica produce radicales. Estos radicales inician reacciones en cadena y producen productos finales de más bajo peso molecular. Generalmente, la tecnología se combina con otros métodos convencionales.

Las limitaciones del proceso son: i) baja eficiencia, ii) aplicable sólo a compuestos que absorben entre 200 y 380 nm, iii) se puede tratar con resultados razonablemente buenos un único compuesto objetivo [36].

La radiación UV, y en especial la UV-C, ha sido empleada tradicionalmente para conseguir la desinfección de agua. El rendimiento del proceso depende de la capacidad de absorción del compuesto, del rendimiento cuántico, etc. Generalmente no presenta grandes rendimientos en su uso para compuestos orgánicos si se trabaja con luz solar.

1.3.2. O₃/UV

El ozono se aplica industrialmente en la potabilización de agua, para eliminar olores, sabores y conseguir su desinfección, sólo o en combinación con peróxido de hidrógeno y/o carbón activado. Por lo tanto no

es sorprendente que muchos estudios se hayan llevado a cabo en plantas de tratamientos de aguas [37, 38].

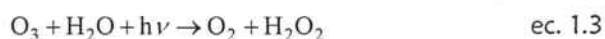
El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, ecuación 1.1. En medio alcalino reacciona con el sustrato orgánico a través de una reacción radicalaria favorecida en medio alcalino (rápida y no selectiva), ecuación 1.2 [36]:



La primera reacción es de importancia en medios ácidos y para solutos que reaccionan muy rápido con el ozono; ejemplos de ello son los compuestos orgánicos no saturados, con grupos cromofóricos o con grupos aminos. La segunda reacción puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como HO^\bullet , HO_2^\bullet , HCOO^\bullet , Fe^{2+} o sustancias húmicas. Por lo tanto, en principio, la ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos [36].

Al añadir radiación UV se consigue en muchos casos una sinergia entre ambos procesos que potencian y aumentan el efecto de cada uno de ellos por separado. Así, muchos autores han comparado el sistema O_3/UV con los resultados obtenidos mediante fotólisis directa o ozonización simple. En muchos casos se concluye que la combinación de O_3/UV mejora la eficiencia de los procesos individuales [23].

El mecanismo de degradación en el sistema O_3/UV es similar al descrito para la ozonización simple pero incluyendo el efecto sinérgico entre la ozonización, fotólisis y descomposición del radical hidroxilo. Por tanto, al mecanismo de degradación habitual de ozonización se le debe añadir alguna etapa adicional. De entrada, es necesario incluir una etapa que incluya la fotólisis del ozono (ec. 1.3), la cual acaba generando un "plus" de radicales hidróxilo según el esquema siguiente [39]:



Además, el peróxido de hidrógeno acelera la descomposición del ozono en radicales hidroxilo [40]:



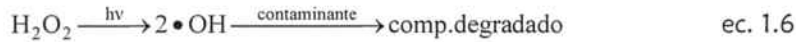
Todo ello conlleva una mayor velocidad de degradación de los contaminantes presentes en las aguas.

En realidad, se trata de una combinación de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ con la ventaja de que el ozono posee un coeficiente de absorción mayor que el H_2O_2 por lo que es más efectivo en aguas altamente absorbentes.

El ozono puede producirse fácilmente in situ por descarga eléctrica en corriente de aire, y no deja olores ni gustos residuales. Además es un poderoso oxidante y bastante rápido en la eliminación de contaminantes. En contraposición con los beneficios anteriores y desde el punto de vista operacional y de ingeniería, el ozono no es totalmente miscible con el agua, como el peróxido de hidrógeno, y su uso involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa. Por ello, el proceso requiere agitación eficiente, haciendo necesario el uso de difusores, mezcladores en línea, venturis y torres de contacto. Este aspecto agrega altos costos de inversión a su utilización. Para la destrucción completa de un compuesto se necesita, además, una relación molar bastante alta entre O_3 y contaminante (mayor que 5:1), con el consiguiente aumento de costos. No permite trabajar a temperaturas muy altas, ya que el burbujeo del gas puede volatilizar compuestos iniciales o intermedios [36].

1.3.3. H₂O₂ /UV

Para la aplicación de este AOP es necesario añadir peróxido de hidrógeno al medio que se desea tratar e irradiarlo con una fuente de luz UV. Este AOP se basa en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante la fotólisis de H₂O₂. Los radicales generados participan en las posteriores reacciones en cadena, degradando los compuestos objetivo presentes en el efluente a tratar, según la ecuación 1.6 que complementa la ecuación 1.4 del apartado anterior [23, 24]:



Este proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO₂⁻) tiene un coeficiente de absorción mayor ($\epsilon_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Conviene remarcar que, en exceso de peróxido, y por lo tanto de radicales hidroxilo, se dan reacciones competitivas con las de degradación que disminuyen el rendimiento del proceso. Por ello es importante determinar en cada caso la cantidad más adecuada de peróxido. Este sistema es capaz de mineralizar completamente, a CO₂ y agua, una gran diversidad de compuestos orgánicos [41].

El uso de UV/peróxido ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible y es térmicamente estable. Como posee una solubilidad muy elevada en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. Es una fuente efectiva de $\cdot\text{OH}$. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dado que el H₂O₂ presenta una baja absorción de radiación UV de longitud de onda elevada, se necesitan altas concentraciones del oxidante. Por último, su rendimiento con luz solar presenta una eficacia mucho menor al conseguido con lámparas de UV-C. El óptimo de absorción del H₂O₂ se encuentra en los 220 nm y, aunque llega a absorber radiación hasta los 360 nm, en la franja de radiación UV presente en el espectro solar su capacidad de absorción es mucho menor [36].

1.3.4. H₂O₂/O₃/UV

Cuando se añade H₂O₂ al sistema O₃/UV, se acelera de manera importante la descomposición de ozono y se incrementa la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, según se explicaba en la ecuación 1.5. La inclusión de radiación UV al sistema binario de peróxido y ozono incrementa la velocidad de esta reacción.

El uso de dos oxidantes combinados conjuntamente con luz permite aprovechar efectos sinérgicos, lo que se traduce en una destrucción adicional de carga contaminante. De todos modos, existe un gran empirismo en el uso de mezclas oxidantes por lo que es difícil prever el rendimiento del sistema. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales $\cdot\text{OH}$ con los compuestos orgánicos [36].

El proceso es muy rápido y efectivo, pero a las desventajas asociadas al uso de H₂O₂ u O₃ ya explicadas en puntos anteriores, se añade la del alto precio de esta combinación. Tal como demuestra Yonar et al [42] en la tabla 1.5, el uso de esta tecnología combinada es uno de los AOPs más caros debido a la utilización combinada de dos reactivos relativamente caros de por sí y la utilización de radiación artificial.

Proceso	Coste de Tratamiento (\$/m ³)
O ₃	5.35
O ₃ /UV	8.68
H ₂ O ₂ /UV	4.56
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	11.25

Tabla 1.5. Costes de operación para la combinación de distintos AOPs con O₃, H₂O₂ y UV [42]. Se considera como fuente de radiación lámparas UV con una vida media de 2000h. Costes calculados para una eliminación del 90% de DQO.

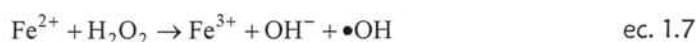
1.3.5. FOTO-FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

El origen y nombre de este proceso se sitúa más de cien años atrás, cuando H.J. Fenton describió la capacidad de oxidación de las soluciones de H_2O_2 y sales ferrosas frente a ciertas moléculas orgánicas. Más adelante, se descubrió que ello era debido a la generación de radicales hidroxilo según la ecuación 1.7 [43].

Debido a su simplicidad, esta reacción se utiliza a menudo para la eliminación de contaminantes orgánicos. Las ventajas del **método Fenton** son varias: el Fe^{2+} es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, requiere una alta concentración de Fe y la adición continua o intermitente de Fe^{2+} y H_2O_2 . Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe^{2+} puede causar condiciones para el atrapamiento de $\bullet\text{OH}$.

Sin embargo, su principal inconveniente es la posible generación habitual de fangos residuales ferrosos, lo cual potenció el desarrollo del proceso Foto-Fenton. En el **proceso foto-Fenton** se utiliza luz UV o solar para la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , consiguiendo una disminución muy importante de los fangos generados [41]. Además, la velocidad de degradación de los compuestos orgánicos se ve incrementada de manera notoria cuando se irradia la solución con luz por encima de los 300 nm.

El mecanismo clásico más reportado para la reacción se sustenta en las siguientes ecuaciones [24, 36, 44]



Como se observa, al incluir radiación UV, se reduce la generación de Fe^{3+} y por lo tanto de fangos residuales y se da una creación adicional de radicales hidroxilo. Por todo ello, es posible disminuir el tamaño del reactor ya que la velocidad de reacción es mucho mayor. Sin embargo, es muy importante controlar el pH del medio en valores entre 2.6 y 3 para asegurar el mejor rendimiento del sistema. Además, al irradiar con UV el sistema, se forman complejos metálicos que aumentan la capacidad de eliminación de intermedios recalcitrantes y potencian la mineralización completa [36, 44]. De todos modos, debe asegurarse que se ha producido la mineralización, ya que, en ocasiones, los contaminantes en forma de complejos únicamente pasan de la solución a los fangos, trasladándose el problema de fase.

El método es útil para tratar aguas con alta absorbancia a $\lambda < 300\text{nm}$ (debido a la elevada absorbancia del ferrioxalato), lo cual hace la técnica muy atractiva desde el punto de vista económico si se utiliza luz solar. Los reactivos son solubles en agua, no existen limitaciones de transferencia de masa, el proceso es de bajo costo y el oxidante es accesible. Además, la concentración necesaria de Fe^{2+} puede ser de magnitudes de orden inferiores a las necesarias en el Fenton tradicional.

Este AOP es muy eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse H_2O_2 continuamente y mantener condiciones ácidas. Aunque en menor cantidad, las sales de hierro deben ser eliminadas después del tratamiento, como en los procesos de Fenton clásicos.

1.4. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: HISTORIA, MECANISMOS Y PARAMETROS CLAVE

1.4.1. DEFINICIÓN E HISTORIA BREVE DE LA FOTOCATÁLISIS

Dentro de los AOPs, una de las técnicas más estudiadas es la **fotocatálisis heterogénea**. La fotocatalisis se define como la aceleración de una reacción fotoquímica por la presencia de un metal semiconductor que es activado mediante la absorción de radiación con una energía por encima de su band gap. El término **heterogéneo** hace referencia a que los contaminantes están presentes en una fase fluida mientras el catalizador está en fase sólida. El catalizador más empleado es el dióxido de titanio (TiO_2) debido a su elevada estabilidad química, su no toxicidad, su bajo coste y los excelentes resultados que ha demostrado proporcionar [45].

Inicialmente, la fotocatalisis se empezó a estudiar en diferentes laboratorios en Europa. Stone fue uno de los primeros en abrir camino, iniciando sus estudios en los años 50 y 60 con la fotoadsorción de oxígeno y fotodegradación catalítica de CO en ZnO [46, 47]. A continuación continuó sus estudios con TiO_2 . En los 70, fue quizá el primero en mencionar los radicales $\cdot\text{OH}$ como agentes oxidantes creados a partir de pares electrón/hueco [48]. En paralelo, Hauffe estudiaba en Alemania la oxidación fotocatalítica de CO en ZnO y fue el primero en incluir la palabra Fotocatálisis en su título [49, 50]. También el grupo de Julliet y Teichner en Francia descubrieron las propiedades fotosensibles del TiO_2 y lo utilizaron para llevar a cabo oxidaciones selectivas de alcanos ligeros [51, 52].

A partir de la re-publicación en inglés de un trabajo de Fujishima y Honda en una Review de la revista "Nature" (238 (1972) 37) sobre la fotoelectrólisis del agua utilizando un ánodo basado en TiO_2/UV [53], se produjo una explosión en el estudio y desarrollo de las fotocatalisis y consituyó el punto de inflexión clave para su globalización. A partir de este momento, la fotocatalisis se dio a conocer y pasó a ser una disciplina de peso, gracias a la atención y enriquecimiento por las aportaciones de científicos de otras disciplinas y campos, tal y como se observa en la figura 1.8 [54].

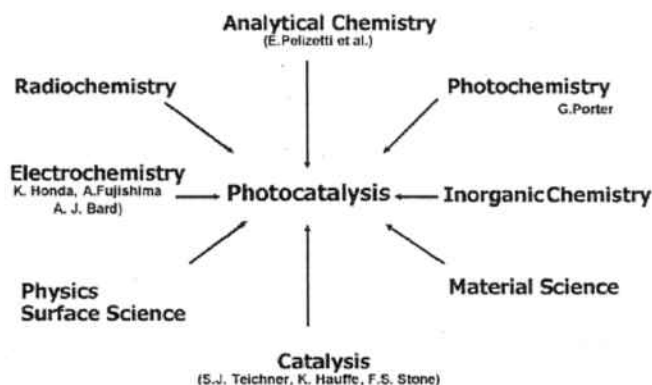


Figura 1.8: Contribuciones a la fotocatalisis de otras subdisciplinas de la química

La fotocatalisis evolucionó con múltiples objetivos, como la generación de H_2 , síntesis química, etc. Sin embargo, el área en que ha ganado más adeptos es en la eliminación de contaminantes en fases fluidas. Así, Carey y colaboradores, en 1976, fueron de los primeros en publicar trabajos acerca de la eliminación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa mediante fotocatalisis [55]. A mediados de los 80 empezaron a aparecer de manera regular publicaciones que planteaban la posibilidad de aplicar estos procesos a la eliminación de contaminantes en el agua [56].

A finales del siglo pasado, la fotocatalisis heterogénea se confirmó como uno de los AOPs emergentes, con más de 2000 publicaciones [57]. Actualmente, se publican más de 2000 artículos cada año con la fotocatalisis solar como eje central (ver figura 1.9).

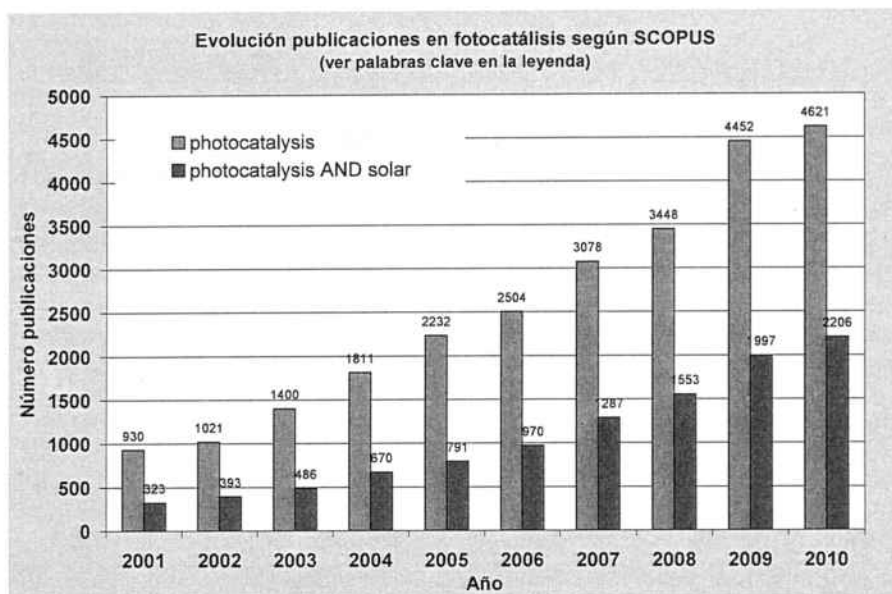
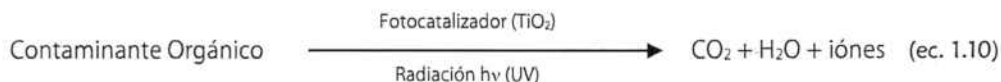


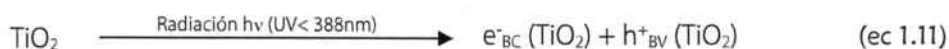
Figura 1.9. Publicaciones relacionadas con la fotocatalisis en los últimos 10 años según SCOPUS.

1.4.2. MECANISMOS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Cuando se habla de fotocatalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Una de las aplicaciones de la fotocatalisis, como se ha comentado anteriormente, se encuentra en la resolución de problemas de interés ambiental, como puede ser la depuración de agua o de aire. En este caso, se habla de fotocatalisis heterogénea porque las fotoreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente). La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global siguiente:



En este trabajo, como fotocatalizador principal se utiliza el TiO_2 y a \u00e9l se referir\u00e1 en muchas ocasiones, aunque existen otros compuestos que pueden desarrollar el mismo pape: ZnO , CdS , \u00f3xidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. El proceso se inicia cuando una part\u00edcula de un semiconductor absorbe un fot\u00f3n con una energ\u00eda igual o mayor a la energ\u00eda de band gap del semiconductor (por ejemplo, 3.2 eV para la forma de anastasa del TiO_2). El electr\u00f3n se promueve de la banda de valencia (BV) a la banda de conducci\u00f3n (BC), gener\u00e1ndose un par "electr\u00f3n/hueco". Tal y como se ilustra en la figura 1.10, en la banda de valencia se genera un hueco h^+ y en la banda de conducci\u00f3n, aparece un electr\u00f3n e^- :



Esto significa que, despu\u00e9s de la absorpci\u00f3n de luz, la part\u00edcula de TiO_2 puede actuar como dador o aceptor de electrones para las mol\u00e9culas que hay en el medio cercano.

Los electrones y huecos generados pueden recombinarse de nuevo (tienen una vida media de 100 ns) [58], emitiendo la luz absorbida como calor, sin consecuencias qu\u00edmicas. \u00c9sta es la principal causa del bajo rendimiento fot\u00f3nico de las reacciones fotocatal\u00edticas, ya que se pierde parte importante de la energ\u00eda suministrada [59,72]. Si eso no sucede, las cargas pueden migrar a la superficie de la part\u00edcula. En este punto, todav\u00eda es posible que se de una recombinaci\u00f3n de cargas. De no ser as\u00ed, se producir\u00e1 una reacci\u00f3n redox con las especies absorbidas en la superficie del catalizador [60].

En la figura 1.10 y en la tabla 1.6 se presenta un mecanismo simplificado con las distintas etapas que se dan en una partícula de fotocatalizador. El hueco generado en la banda de valencia es altamente oxidante y el electrón ubicado en la banda de conducción es altamente reductor. En la superficie de la partícula, el par electrón/hueco pueden desencadenar reacciones redox con las especies adsorbidas en el fotocatalizador, tales como agua, aniones hidróxido (OH^-), compuestos orgánicos u oxígeno. Los pares electrón/hueco pueden reaccionar directamente con los contaminantes adsorbidos pero las reacciones con moléculas de agua son mucho más probables ya que se suelen encontrar en una concentración mucho mayor. La oxidación de una molécula de agua o de OH^- por parte de un hueco genera un radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$. Estos radicales hidroxilo rápidamente atacan las moléculas de contaminantes adsorbidas o posiblemente las que se encuentran en la solución aunque cercanas a la superficie.

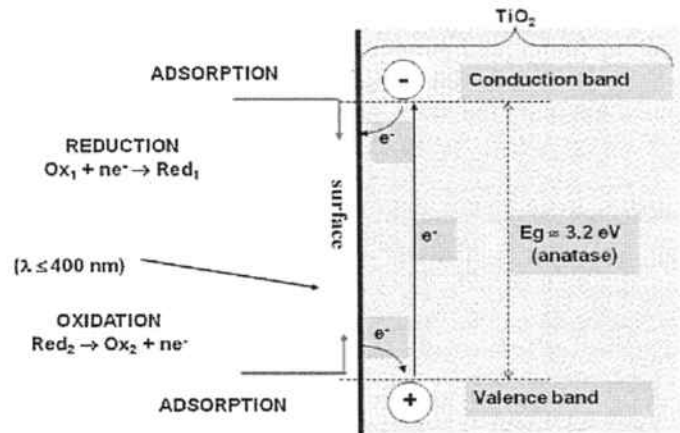


Figura 1.10: Esquema del proceso fotocatalítico con dióxido de titanio

Dado que normalmente las aguas tratadas suelen estar aireadas y, por lo tanto, con una elevada concentración de oxígeno, se cree que el electrón de la banda de conducción reduce el O_2 adsorbido pasándolo a O_2^- . Esta reacción, por un lado evita que se produzca una recombinación con el hueco y además, da como resultado la generación de radicales de oxígeno que también pueden participar en la remoción de contaminantes [60, 61]. En ocasiones, se añaden oxidantes más poderosos como O_3 [62], H_2O_2 [63] o aniones inorgánicos como HSO_5^- [64] o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [65], con el objetivo de favorecer la captura de electrones y, consecuentemente, la eficiencia del proceso, a costa de una mayor complejidad y coste. El aceptor de electrones seleccionado para procesos de oxidación fotocatalítica ha de contribuir a la formación de radical hidroxilo u otros oxidantes y no dar lugar a subproductos indeseados.

$\text{MO}_x, \text{MS} + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$	ec 1.12
$h^+ + \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}^{\cdot+} \leftrightarrow \text{OH}_{\text{ads}}^{\cdot} + \text{H}^+$	ec 1.13
$h^+ + \text{OH}_{\text{ads}}^- \rightarrow \text{OH}_{\text{ads}}^{\cdot}$	ec 1.14
$h^+ + \text{RH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{RH}_{\text{ads}}^{\cdot+} \leftrightarrow \text{R}_{\text{ads}}^{\cdot} + \text{H}^+$	ec 1.15
$\text{OH}_{\text{ads}}^{\cdot} + \text{RH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{R}_{\text{ads}}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	ec 1.16
$e^- + \text{O}_{2,\text{ads}} \rightarrow \text{O}_{2,\text{ads}}^{\cdot-}$	ec 1.17
$\text{O}_{2,\text{ads}}^{\cdot-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HO}_{2,\text{ads}}^{\cdot}$	
$2\text{HO}_{2,\text{ads}}^{\cdot} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{2,\text{ads}} + \text{O}_{2,\text{ads}}$	ec 1.18
$e^- + \text{H}_2\text{O}_{2,\text{ads}} \rightarrow \text{OH}_{\text{ads}}^{\cdot} + \text{OH}_{\text{ads}}^-$	
$h^+ + e^- \rightarrow \text{calor / luminiscencia}$	ec 1.19

Tabla 1.6. Mecanismos de procesos fotocatalíticos [72]

1.4.3. PARÁMETROS DE INFLUENCIA EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y resultan determinantes en la eficiencia global de la reacción. A continuación se detallan los principales.

a) Concentración de catalizador

En general, en los experimentos fotocatalíticos heterogéneos, al aumentar la concentración de catalizador, la velocidad de degradación r varía tal y como se refleja en la figura 1.11, serie A. A concentraciones de catalizador bajas, la velocidad de degradación aumenta de manera rápida, hasta llegar a un valor óptimo a partir del cual, por más que se aumente dicha concentración la velocidad permanece aproximadamente constante. Este valor óptimo de concentración es el que permite que todas las partículas de catalizador estén totalmente iluminadas. Si se reduce la cantidad de catalizador, se está desaprovechando parte de la radiación incidente al sistema. Si se aumenta la cantidad de catalizador respecto a este punto óptimo, se dará un efecto de pantalla entre las partículas, por lo que la velocidad permanecerá invariable, ya que la "superficie" total iluminada no aumentará [26, 66] (ver figura 1.12).

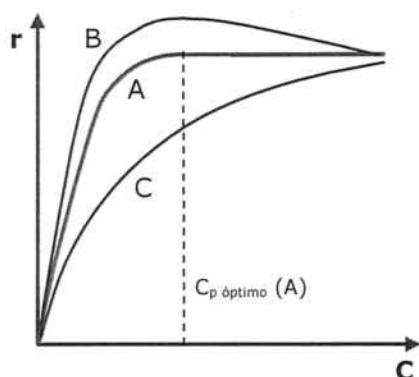


Figura 1.11: Variación de la velocidad de degradación con la cantidad de fotocatalizador

A pesar de que la curva A es la figura más habitual encontrada en la literatura, en algunos sistemas puede existir un máximo a partir del cual la velocidad de degradación decrece (curva B). En otras ocasiones, el crecimiento de r con C_p es gradual, no llegando fácilmente a una velocidad independiente de la concentración de catalizador (curva C).

El valor óptimo para la concentración de catalizador es función de la geometría del sistema, la intensidad de radiación, características de la solución, etc. De cara a evitar el uso de un exceso de fotocatalizador y maximizar el aprovechamiento fotónico, la determinación experimental de las curvas de la figura 1.11 suele ser una de las primeras tareas en cualquier investigación fotocatalítica.

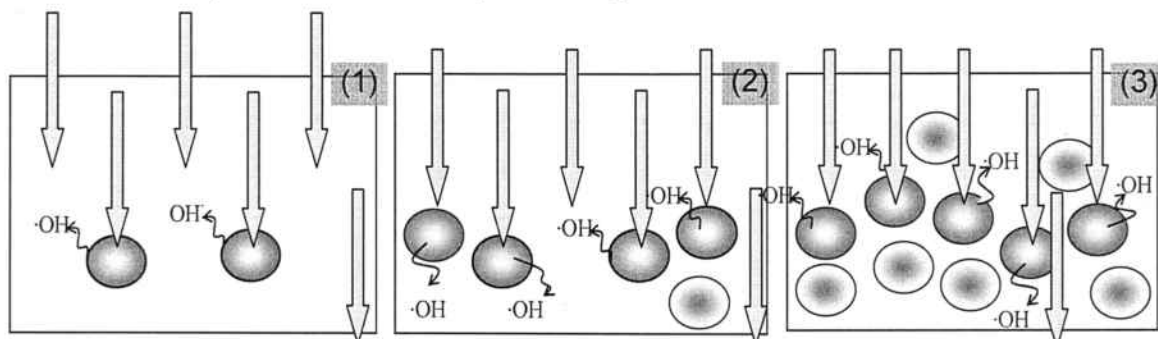


Figura 1.12. Aprovechamiento de la luz por parte del TiO_2 : Cada flecha es un fotón libre, las esferas son partículas de TiO_2 . Para concentraciones bajas, (1), al aumentar C_p queda todavía radiación disponible y la degradación aumenta rápidamente (2). Sin embargo, si sigue aumentando C_p , llega un momento en que la competencia por los fotones es muy alta, prácticamente toda la radiación será absorbida y la superficie de TiO_2 desaprovechada aumentará rápidamente (3), pero no los radicales $\cdot OH$ generados.

b) Longitud de Onda

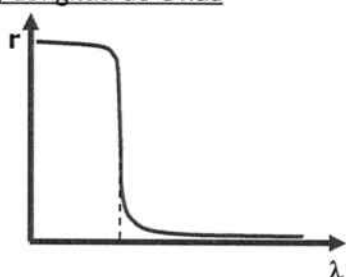


Figura 1.13: Variación de la velocidad de degradación con el espectro de la radiación

La variación de la velocidad de reacción con la longitud de onda es función del espectro de absorción del fotocatalizador (figura 1.13), con un umbral correspondiente a la energía de su band gap. Para el caso particular del TiO_2 , con un band gap $E_g=3.2\text{eV}$, se requieren $\lambda \leq 388\text{ nm}$, es decir, radiación ultravioleta (UV-A). Dado que el espectro solar contiene entre un 3-5% de energía ultravioleta, la fotocatalisis con TiO_2 puede ser activada con energía solar.

c) Intensidad de la radiación

En la figura 1.14 se muestra la influencia de la intensidad de la radiación en la velocidad de reacción. Se comprueba como la velocidad de degradación es proporcional a la intensidad de radiación. Esto corrobora que la activación del proceso fotocatalítico es debida a la absorción de radiación y a la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (huecos y electrones) en el mecanismo de reacción [66].

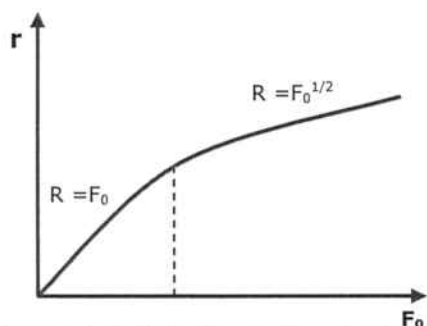


Figura 1.14: Variación de la velocidad de degradación con la intensidad de radiación

El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 se debe a que, al aumentar la intensidad de la radiación, la recombinación hueco-electrón aumenta de manera más importante que la velocidad de degradación fotocatalítica y comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles. De hecho, si se aumenta suficientemente la intensidad de radiación se puede llegar a un punto de pendiente cero, donde el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar [67].

Obviamente, el punto óptimo del sistema corresponde al tramo donde r es proporcional a la intensidad de radiación.

d) Naturaleza y concentración del contaminante

En general, la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (aunque con limitaciones dada la presencia de radiación) que confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema: la velocidad r varía proporcionalmente con el grado de cubrimiento de las partículas. Para soluciones diluidas la reacción es aparentemente de primer orden, mientras que para concentraciones mayores la velocidad de reacción es máxima y es de orden aparente cero (figura 1.15). Se desarrolla la explicación de este modelo cinético en el apartado 1.4.9.

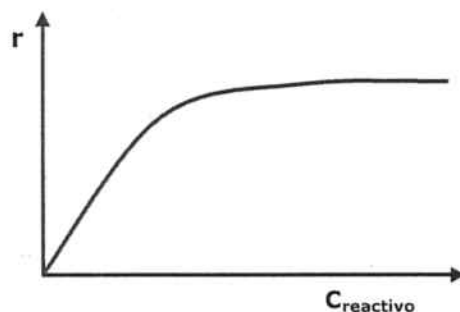


Figura 1.15: Variación de la velocidad de degradación con la concentración de reactivo

e- Temperatura

A causa de la activación fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente. La verdadera energía de activación E_t , relativa a la verdadera constante de velocidad k ($k = k_0 e^{(-E_c/RT)}$), es nula, mientras que la energía de activación aparente E_a a menudo es muy pequeña (unos pocos kJ/mol) en el rango de temperaturas medias ($20^\circ\text{C} \leq t \leq 80^\circ\text{C}$). Dado que la fotocatalisis se suele aplicar en condiciones de temperatura y presión ambientales, se evidencia que la temperatura es un parámetro secundario. Solo a temperaturas fuera del rango indicado la actividad del proceso decrece. En la figura 1.16 se observa el comportamiento de los procesos fotocatalíticos con la temperatura.

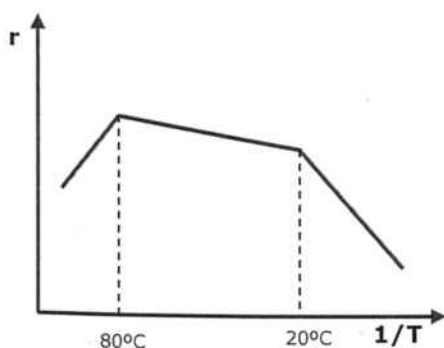


Figura 1.16: Variación de la velocidad de degradación con la temperatura

[66].

El hecho de trabajar de manera óptima a temperatura ambiente y no requerir calor adicional es una ventaja energética importante para reacciones llevadas a cabo en medios acuosos, en especial con fines medioambientales (tratamientos de aguas) y la hace mucho más económica que otras técnicas como la incineración

f) pH

Otra variable importante en un proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es el pH, ya que afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador [26]. Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido $3 < \text{pH} < 5$, aunque dependerá siempre del contaminante a tratar.

Según la teoría de la adsorción interfaz del semiconductor-solución [68], en contacto con aguas contaminadas, más importante que la adsorción de las moléculas neutras es la adsorción de los iones disueltos. Debido a su estructura anfótera, la superficie del TiO_2 puede ceder o adsorber protones. Se supone la existencia de sitios que participan de reacciones protolíticas superficiales [69, 77]. En el caso del TiO_2 el principal grupo funcional anfótero es el titanol, $-\text{Ti}-\text{OH}$. Los grupos hidroxilo de la superficie del TiO_2 presentan el equilibrio acido-base que muestran las ecuaciones 1.20 y 1.21.



Como consecuencia inmediata de estos equilibrios, se define una carga superficial σ_0 que puede ser positiva o negativa como muestra la ecuación 1.22.

$$\sigma_0 = F (\{ -\text{Ti}-\text{OH}_2^+ \} - \{ -\text{Ti}-\text{O}^- \}) \quad \text{ec. 1.22}$$

donde F es la constante de Faraday y las llaves $\{ \}$ denotan concentraciones (o excesos) superficiales (mol m^{-2}).

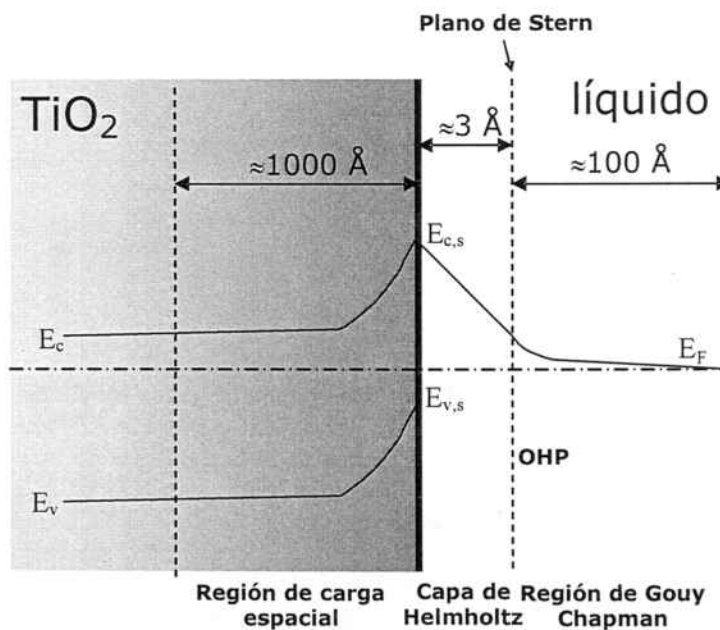


Figura 1.17. Interfaz semiconductor electrolito. La interfaz se puede dividir en 3 zonas: la región de carga espacial en el semiconductor, la región de Helmholtz entre el sólido y el plano externo de Helmholtz (OHP, la mínima distancia de acercamiento de iones adsorbidos a la superficie), y la región de Gouy Chapman en la solución. La región de carga espacial se extiende dentro del semiconductor y su extensión dependerá tanto de la cupla redox en solución como del grado de dopaje y de otros parámetros del material. La región de Helmholtz depende principalmente de la composición de la solución, mientras que la extensión de la región de Gouy Chapman (o capa difusa) depende de la concentración del electrolito [68].

El plano que contiene esta carga se llama plano superficial o plano cero y puede ser diferente del plano del seno de la solución. Esta carga superficial será compensada por el TiO_2 mediante el desplazamiento de cargas (huecos, electrones) a lo largo de cierta distancia finita hacia el interior de la partícula creando la región de carga espacial (figura 1.17).

En el lado de la solución, adyacente a la superficie del catalizador, también se crea una capa que neutraliza la carga superficial, formada por contraiones o moléculas adsorbidos, dipolos orientados o por formación de enlaces superficiales entre la especie en solución y la superficie del sólido. En este caso los iones o moléculas están fuertemente adsorbidos en el llamado plano de Stern o plano externo de Hemholtz, prácticamente en la superficie del TiO_2 . De esta manera se genera una doble capa eléctrica. Tanto iones como cationes se pueden adsorber específicamente en este plano y estar así disponibles para posteriores reacciones con la superficie del catalizador. El plano de Stern suele ser contiguo a la región de Gouy-Champman, una región más amplia de la solución que acaba de contrarrestar la carga de la superficie del sólido.

Un parámetro importante a tener en cuenta es el **punto de carga cero** (pzc –point of zero charge-). El pzc se define como el pH en el que la carga superficial del catalizador, σ_0 , es cero. Un enfoque parecido es determinar el pH al cual la movilidad del sólido es cero al ponerlo en un campo eléctrico. Este valor es el punto **isoelectrónico** y suele tener valores cercanos al pzc. El pzc es independiente de la fuerza iónica de la solución pero la presencia de iones libres en la solución puede modificar la carga de la capa de contraiones que neutralizan la capa superficial y los valores aparentes de pzc pueden verse afectados.

Para el TiO_2 , el pzc se encuentra entre 5.6 y 6.7. [70.71], pero depende del catalizador en particular. De todo lo explicado, se deduce que, en función del pH, la superficie del catalizador estará cargada positivamente ($\text{pH} < \text{pzc}$), negativamente ($\text{pH} > \text{pzc}$) o puede ser neutra ($\text{pH} \approx \text{pzc}$). Y en función de esta carga presentará más afinidad para adsorber cationes o aniones disueltos en el seno de la solución. Por otro lado, también la estructura de los contaminantes puede variar con el pH y se pueden cargar positiva o negativamente. Por lo tanto, es evidente que la interacción entre contaminantes y TiO_2 será diferente para cada sistema en función del pH.

g) Aditivos

Determinadas sustancias pueden influir en la eficacia del proceso de fotocatálisis, bien inhibiendo, bien acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de los iones en el catalizador, que compiten con la adsorción del contaminante.

Los oxidantes, necesarios para la degradación del contaminante, participan en la foto-oxidación al ser responsables de la semirreacción de captura de huecos. Cuanto más eficaz sea el oxidante en la captura de huecos, mayor será la velocidad del proceso. [27].

El oxígeno es el oxidante más empleado, el más barato y no compete con el sustrato en el proceso de adsorción. El segundo oxidante más estudiado es el peróxido de hidrógeno. En la gran mayoría de casos, la velocidad del proceso aumenta en el orden siguiente: $\text{O}_2 < \text{H}_2\text{O}_2 < (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2)$ [26].

h) Diseño del reactor

Los parámetros derivados del diseño y tipo del reactor juegan un importante papel en el resultado final de la reacción. Factores como geometría, óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etcétera, influyen en el rendimiento final del proceso. Este punto se desarrolla en el apartado 1.4.7.

1.4.4. VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

De acuerdo con las características descritas para la fotocatálisis heterogénea, es fácil detectar las ventajas de para esta tecnología, entre las principales **ventajas** estarían las siguientes [72]:

- Opera a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que simplifica la operación y abarata los costes energéticos frente a alternativas como la incineración u otras.
- Tiene alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar multitud de compuestos y mezclas de compuestos, incluidos aquellos que no se adsorben en carbón activo, que estando en fase acuosa son poco volátiles y no se pueden arrastrar mediante stripping y aquéllos que no son biodegradables y, por tanto, no se pueden tratar por métodos biológicos.

- ▀ El contaminante no se cambia de fase, como ocurre en la adsorción mediante carbón activo, sino que se elimina, frecuentemente mineralizándolo por completo sin generación de subproductos ni residuos.
- ▀ Es posible descontaminar simultáneamente a la desinfección o autolimpieza.
- ▀ La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar o lámparas de baja potencia, lo que minimiza el consumo energético. Si se emplea radiación solar el impacto de esta tecnología se reduce en torno al 90%, según análisis de ciclo de vida [73].
- ▀ Es una técnica de fácil adaptación a condiciones operativas variables, dentro del rango adecuado para el tratamiento fotocatalítico.
- ▀ Los únicos compuestos químicos que requiere son TiO_2 y el O_2 presente en el aire, frente a alternativas como el lavado químico, donde el consumo de reactivos lleva asociados altos costes de operación y medidas de seguridad.
- ▀ El TiO_2 tiene gran estabilidad química (tanto en medio gaseoso como acuoso, $0 \leq \text{pH} \leq 14$), es barato ($\sim 2.4 \text{ €/kg}$ [74]) y abundante.
- ▀ Se puede combinar con otros tratamientos.

Sin embargo, también presenta algunos **inconvenientes**:

- ▀ La cinética es lenta y el rendimiento fotónico bajo.
- ▀ Existe la posibilidad de formación de productos de oxidación parcial.
- ▀ Existe la posibilidad de desactivación del fotocatalizador.
- ▀ Existen cambios en la disponibilidad de la energía solar en función de los ciclos diurnos y anuales y variaciones temporales de la radiación solar.
- ▀ La multitud de factores de los que depende dificultan el diseño de reactores y el análisis del proceso. Cada caso se debe estudiar particularmente.
- ▀ Dificultad para el desarrollo de fotocatalizadores soportados que resulten eficientes y duraderos.
- ▀ Dificultad para la difusión de reactivos y productos.
- ▀ Baja adsorción de los contaminantes debido a la saturación de agua.
- ▀ Baja solubilidad del O_2 .
- ▀ Elevada absorción de radiación por aguas turbias.
- ▀ Presencia de compuestos que pueden interferir en el proceso secuestrando radicales $\cdot\text{OH}$, como carbonatos o bicarbonatos.

1.4.5. TiO_2 : ESTRUCTURA Y FABRICACIÓN

a) TiO_2 : Características Generales

De cara a escoger un fotocatalizador, una propuesta coherente en cuanto a puntos a revisar es la realizada por R. Portela [72]:

1. Inercia química: se busca resistencia a la fotocorrosión, al ataque de los reactivos e insolubilidad en agua.
2. Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo para oxidar los hidroxilos o el contaminante directamente y potencial redox de la banda de valencia suficientemente negativo para reducir el oxígeno o la especie que se quiera reducir. El potencial redox de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores comunes se representa en la figura 1.18.

3. Band gap que permita la activación con luz solar, es decir, con radiación visible o UVA. En la figura 1.18 se indica el band gap de los semiconductores más comunes.
4. Baja toxicidad.
5. Disponibilidad a bajo coste.

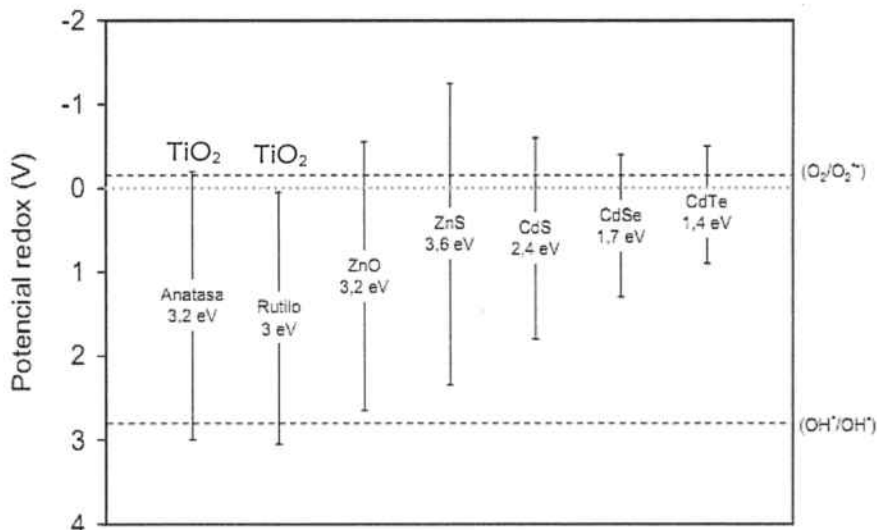


Figura 1.18. Representación de los diferentes niveles de energía para los semiconductores más utilizados en fotocatalisis. El potencial 0 corresponde a la reducción de H^+ a H_2 . [76]

En general y dentro de estos parámetros, los fotocatalizadores más estudiados son los semiconductores con band gaps amplios, como se recoge en la figura 1.18. De entre ellos, el más utilizado por la comunidad científica hasta el momento es el TiO_2 , gracias a su elevada estabilidad química que le permite trabajar a distintos pH. Además, su band gap se encuentra entre 3,02 y 3,23 eV (para las estructuras cristalinas de rutilo y anastasa respectivamente) [75], por lo que es sensible a la luz ultravioleta solar. Por ello, el TiO_2 es el fotocatalizador principal escogido para este trabajo.

Otros semiconductores, potencialmente interesantes por su band gap, han presentado algunos problemas difíciles de superar: el ZnO sufre fotocorrosión inducida por autooxidación, dando lugar a la formación de $Zn(OH)_2$ sobre la superficie del catalizador y a la aparición de Zn^{2+} en disolución, lo cual acaba inactivando el fotocatalizador. El CdS se descompone dando lugar a especies solubles en agua, Cd^{2+} , ambientalmente nocivas. Los óxidos de hierro también sufren de fotocorrosión [76]

El TiO_2 existe principalmente en dos estructuras cristalinas naturales: rutilo y anastasa, representadas en la figura 1.19. Termodinámicamente, la estructura más estable es el rutilo, aunque la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anastasa [14]. En ambos casos, se observa una coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti. La diferencia entre ambas estructuras se debe a la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas: en la estructura de rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices) mientras que en la estructura de anastasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice) [14]. En la anastasa las distancias Ti-Ti son más largas que en el rutilo, mientras que las Ti-O son menores. Como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anastasa tienen densidades de masa y estructuras de banda electrónica diferentes [77].

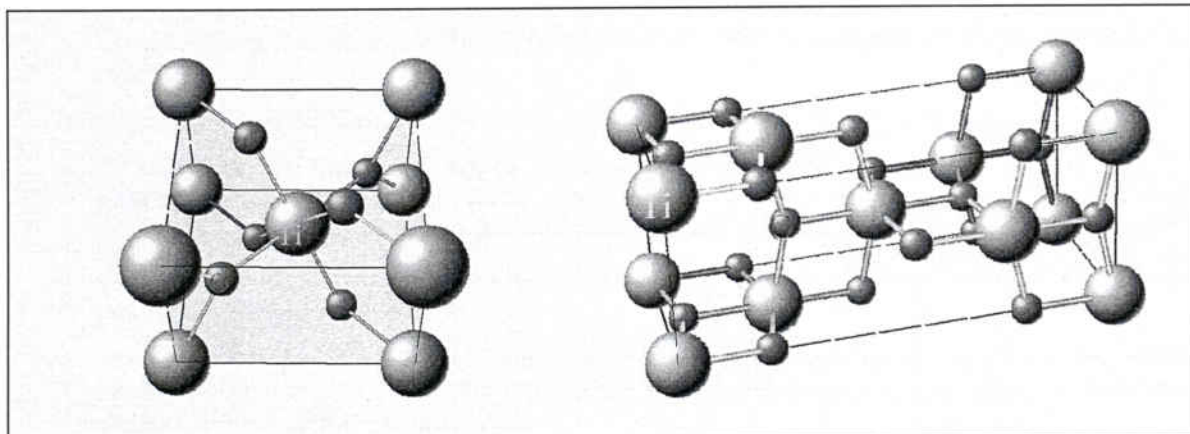


Figura 1.19.. Estructuras cristalinas estables del TiO_2 : rutilo (izquierda) y anatasa (derecha)

Aunque en ocasiones se mide únicamente el tamaño de partícula, en la aplicación del TiO_2 como fotocatalizador en suspensión para tratamiento de aguas, es más importante el tamaño del **agregado** generado. Debido a las propiedades superficiales del TiO_2 y a las distintas fuerzas que actúan al acercarse dos partículas coloidales (fuerzas de London, de Keesom, de Debye...) [78], es habitual que se formen agregados, de manera que el tamaño de partícula "útil" cambiará de manera importante. Este tamaño será función también de las características del agua en que se suspenda: pH, productos existentes, etc. Por lo tanto, es importante determinar experimentalmente el diámetro de agregado para la suspensión de trabajo, mediante técnicas que modifiquen mínimamente estas condiciones, como por ejemplo la medición mediante Dynamic Light Scattering.

1.4.6. FUENTES DE RADIACIÓN.

Uno de los requisitos más importantes en un proceso fotocatalítico es la necesidad de un fotón que provoque el salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción e inicie el mecanismo. La fuente de radiación que proporciona estos fotones puede ser de muy distintos tipos aunque, a groso modo, se pueden distinguir dos grandes grupos: **fuentes de radiación artificiales** y **fuentes de radiación natural o solar**.

a- Fuentes de radiación artificial

La manera más sencilla de conseguir una fuente de radiación estable y controlada es luz artificial. Existen en el mercado múltiples tipos de lámparas que irradian total o parcialmente en la zona de interés de la fotocatalisis (zona UV para el TiO_2). De manera general, para la selección de estas lámparas se debe tener en cuenta los siguientes puntos:

- 1- Emisión en el espectro de trabajo deseado (UV) minimizando las partes no deseadas como el infrarrojo, para evitar refrigeración innecesaria o posibles reacciones paralelas inesperadas.
- 2- Larga vida útil y espectro estable
- 3- Bajo coste
- 4- Elevado rendimiento energético.

Se debe tener en cuenta que el punto 2 es de especial importancia en aplicaciones de investigación, ya que las lámparas suelen degradarse con el paso del tiempo y tanto su intensidad como el espectro que emiten varían con las horas de uso. Es por ello que es necesario realizar algún tipo de control como una medición espectrofotométrica (espectrofotómetro, experimento actinométrico, etc) para asegurar el buen

estado de la lámpara y conocer intensidad y espectro de emisión de la lámpara. De otro modo, experimentos realizados en la misma instalación pueden llegar a ser no comparables.

En la tabla 1.7 se presenta una clasificación cualitativa de los tipos de lámparas que emiten radiación UVA disponibles en el mercado en función de varios parámetros importantes

En caso de aplicación comercial de la fotocatálisis, un factor importante es el económico. El hecho de que las lámparas para caudales de aguas elevados suelen consumir una cantidad substancial de energía, hace que sean menos atractivas para esta utilización, a no ser que se trate de aplicaciones muy específicas. Por lo tanto, la fotocatálisis se considera competitiva frente a otras tecnologías si se aplica con energía solar y, de hecho, desde un punto de vista de Química Verde y sostenibilidad, como ya se comentó, si se emplea radiación solar en lugar de eléctrica, el impacto de esta tecnología se reduce en torno al 90%, según análisis de ciclo de vida [79].

Fuente de radiación		Estab.	Vida media	%UVA	Simil solar	coste
Lámpara incandescente		+	-	-	+	++
Lámpara de Hg [142], [56]		-	++	-	+	+
Lámpara de haluro metálico		-	++	++	+	-
Lámpara arco Xe [143]		+++	+	-	+++	+
Lámpara fluorescente [144], [22], [71] · Black light (BL) · Black light blue (BLB)		++	+	++	++	++
UV-LED (light-emitting diode) [145]		+++	+++	+++	+	+

Tabla 1.7. Diferentes tipos de lámparas para aplicaciones fotocatalíticas [72].

b- Fuentes de radiación natural: luz solar

La tierra recibe cerca de $1,7 \cdot 10^{14}$ kW de radiación solar, lo cual equivale a $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh anuales, 28000 veces la energía consumida en ese período. Es por tanto la fuente de energía conocida más abundante, limpia y económica [80].

No toda la luz del sol llega a la tierra, ni lo hace de la misma manera. Una parte importante es reflejada al espacio (30%). Otra parte es absorbida o difundida por la atmósfera terrestre, debido a la presencia de aerosoles, ozono, NO_2 , N_2 y otros gases atmosféricos y vapor de agua. Especialmente la radiación con longitudes de onda por debajo de los 300 nm se ve afectada por estos componentes. Por ello, aunque el espectro solar antes de penetrar la atmósfera comprende rangos de longitud de onda entre 200 y 5000 nm, en la superficie terrestre se reduce a valores entre 280-300 nm y 4000 nm. Por lo tanto, a nivel del mar, la radiación UV que incide es mayoritariamente del tipo A (400 a 315 nm), con una pequeña fracción del tipo B (315 a 290 nm) y nula del tipo C (<290 nm). Del total de energía solar que incide en la superficie terrestre, el 4% se encuentra en la franja de radiación ultravioleta, el 46% de visible y el 50% de infrarroja [80].

En la figura 1.20 se puede apreciar la distribución de radiación UV que llega a la superficie terrestre, y por lo tanto disponible para la fotocatálisis.

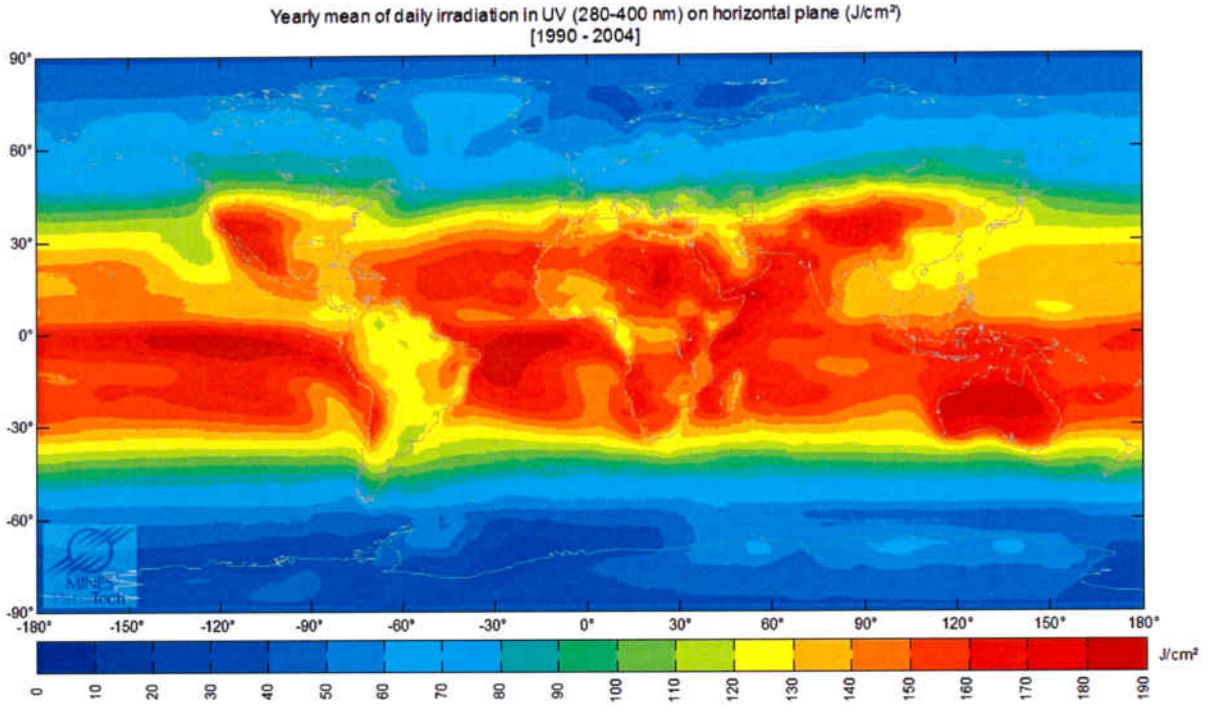


Figura 1.20. Mapa de irradiación UV en la superficie terrestre. copyright Mines ParisTech / Armines 2008, <http://www.soda-is.com/eng/index.html>

Como consecuencia de las diferentes capas y elementos que componen la atmósfera, la radiación solar que llega a la superficie (radiación solar global G) se ve modificada en su naturaleza y componentes direccionales. Esta radiación consta de tres componentes:

$$G = G_I + G_D + G_R \quad \text{ec. 1.23}$$

En la ecuación 1.23 aparecen los siguientes parámetros:

- ▀ G es la **radiación global** que emite el sol y llega a la superficie de la tierra.
- ▀ G_I es la **radiación solar directa**: llega directamente del sol, sin sufrir alteraciones ni cambios de dirección. Puede ser concentrada por lentes o reflectores. En días soleados puede llegar a ser del 90%, mientras que en días nublados, puede ser nula.
- ▀ G_D es la **radiación difusa**: llega a la superficie tras ser reflejada por los componentes atmosféricos antes citados, provocando múltiples cambios de dirección y una disminución de energía.
- ▀ G_R es la **radiación reflejada o albedo**: es la radiación que llega a una superficie determinada como consecuencia de la reflexión de la radiación solar en el suelo o superficies verticales. Suele ser muy pequeña, y en la mayoría de casos despreciable.

En la figura 1.21 se puede observar el aspecto del espectro solar antes de atravesar la atmósfera terrestre y el que llega a la superficie terrestre.

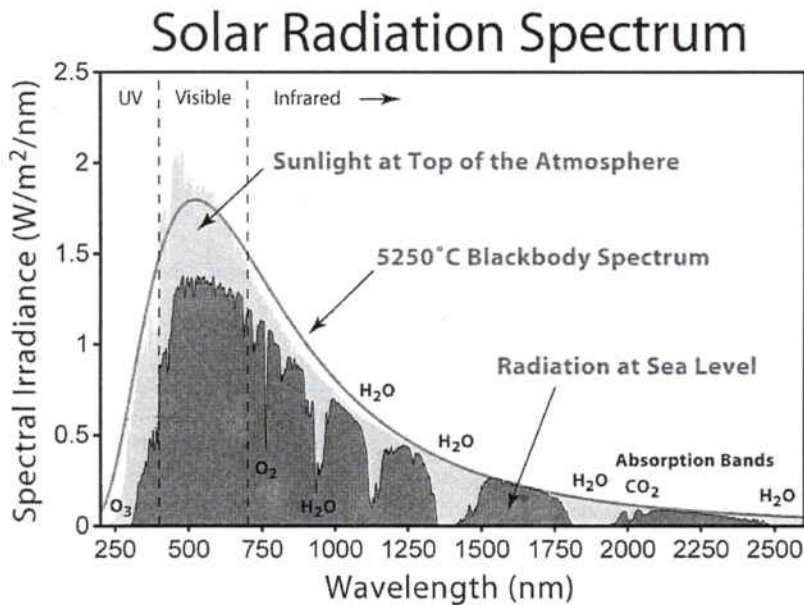


Figura 1.21 Irradiación solar Global extraterrestre y a nivel del mar. El valor terrestre corresponde al valor de referencia definido en ASTM G173-03 y IEC 360904- (AM 1.5, es decir, ángulo zenital de 48,19°).

Es importante reseñar que la radiación UV es más sensible a la difusión debido a las nubes, el polvo, aerosoles, etc. que el resto de espectro. La explicación a este fenómeno se encuentra en que, sobretudo el vapor de agua atmosférico, no posee capacidad de absorción sobre la parte ultravioleta del espectro solar y, cuando los fotones UV son interceptados por las partículas de agua de las nubes, sufren simplemente un cambio en su trayectoria como resultado del choque entre ambos. Como consecuencia, toda o gran parte de la radiación UV directa se convierte en difusa. Así, en un día nublado, la radiación directa será nula, pero como el agua no absorbe el UV, todavía llegara una importante cantidad de radiación UV difusa. Este hecho justifica la sabiduría popular que afirma que en verano se pueden producir quemaduras incluso en días nublados.

Dado que la energía solar es abundante y barata, la fotocatálisis heterogénea es de máximo interés cuando la se puede aprovechar este tipo de radiación. A pesar de ello, de cara a maximizar el rendimiento de la fotocatálisis heterogénea para lograr su competitividad con otras técnicas, se deben tener en cuenta algunos puntos:

- a) Como se ha comentado, la viabilidad económica y sostenible de la fotocatálisis heterogénea va ligada a su uso con energía solar. De todos modos, debido a la pequeña componente de UV en el espectro solar, su aplicación será de especial interés en aquellas zonas con máxima radiación UV incidente, tal como se muestra en la figura 1.21.
- b) Ligado al punto anterior, es importante disponer de fotorreactores que sean capaces de aprovechar al máximo la radiación incidente y, en especial, que sean capaces de "recoger" tanto la radiación directa como la difusa.
- c) El uso de esta fuente de luz es discontinuo, por lo tanto se debe prever este punto en el diseño de los sistemas, de manera que el dimensionado de los equipos se haga para trabajar únicamente en las horas de luz o bien disponer de un sistema alternativo de tratamiento para los tramos de oscuridad.
- d) El uso de fotocatálisis heterogénea para grandes caudales implica disponer de grandes áreas donde poder instalar los colectores solares.

1.4.7. FOTORREACTORES.

Como en todos los procesos químicos, el reactor donde la reacción química tiene lugar de manera controlada y medible es un elemento clave del sistema. En los procesos fotocatalíticos, las peculiaridades del sistema se trasladan también a los reactores, ya que la manera de hacer accesible una fuente de luz al sistema condiciona fuertemente estos equipos. Incluso en su nombre, ya que genéricamente se denominan "fotorreactores".

El objetivo máximo final en un fotorreactores maximizar el rendimiento del sistema y para ello se debe conseguir que la máxima superficie posible de TiO_2 sea iluminada de manera homogénea. Esta necesidad complica de manera importante el diseño de los fotorreactores.

Existen una serie de factores importantes a la hora de diseñar un fotorreactor. Es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además hay que considerar otros parámetros más convencionales como la distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, etc., que también juegan un papel relevante. Por todo ello, es evidente que la aplicación práctica de todo proceso fotocatalítico va a requerir el diseño de un fotorreactor que sea eficiente.

Una división posible de fotorreactores que se puede proponer se basa en el estado del fotocatalizador: se puede encontrar **suspendido** en la solución, lo cual suele maximizar el contacto y rendimiento del sistema, o bien **fijado** sobre algún tipo de soporte, lo cual facilita la separación del fotocatalizador de la solución tratada. Existen otras características a valorar en el diseño de un fotorreactor y que permiten su clasificación: funcionamiento continuo o discontinuo, con o sin recirculación, para tratamiento de aguas o aire, reactores con flujo en pistón o mezcla perfecta, etc.

Hasta ahora, la mayoría de la investigación básica realizada se ha llevado a cabo en el ámbito del laboratorio y se ha basado, normalmente, en dispositivos experimentales en los cuales la eficiencia no resultaba tan importante como la obtención de unas condiciones experimentales que permitiesen una adecuada reproducibilidad de resultados para la obtención de un conocimiento exhaustivo sobre la influencia de los diferentes parámetros relevantes del proceso. En cambio, cuando se plantea su escalado para conseguir modelos eficientes comercialmente, este planteamiento no resulta suficiente. Por eso en este apartado se estudian dos tipos de fotorreactores: fotorreactores diseñados para su uso principalmente en el **laboratorio** y que suelen disponer de fuentes de luz artificial, y **fotorreactores solares**, normalmente de mayor tamaño y con una finalidad mucho más práctica aunque no tan controlada.

Por último, hay que indicar que los fotorreactores presentados son los más comunes para trabajar en el tratamiento de aguas. En el caso de tratamiento de efluentes gaseosos, existen otras disposiciones que no se comentan en el presente trabajo.

1.4.7.1. Fotorreactores con fuentes de luz artificial EXTERNA

Se agrupan en este apartado todas aquellas configuraciones en que la radiación llega al fotorreactor desde un punto externo al mismo. Se trata de un dispositivo muy común, posiblemente el más extendido junto con el reactor anular para el tratamiento de aguas a nivel de laboratorio. Aunque existen múltiples variantes, suele consistir en un reactor de material transparente (cuarzo, cristal borosilicatado, etc.). La lámpara es externa al reactor y parte de la radiación incide sobre el reactor. En muchas ocasiones el reactor se completa con un sistema de refrigeración y la solución se recircula a un reservorio de donde se extraen las muestras.

En la figura 1.22 se muestran las dos configuraciones más habituales: reactor discontinuo, con agitación (dispositivo a) o bien reactor tubular con recirculación (dispositivo b). [81, 162]

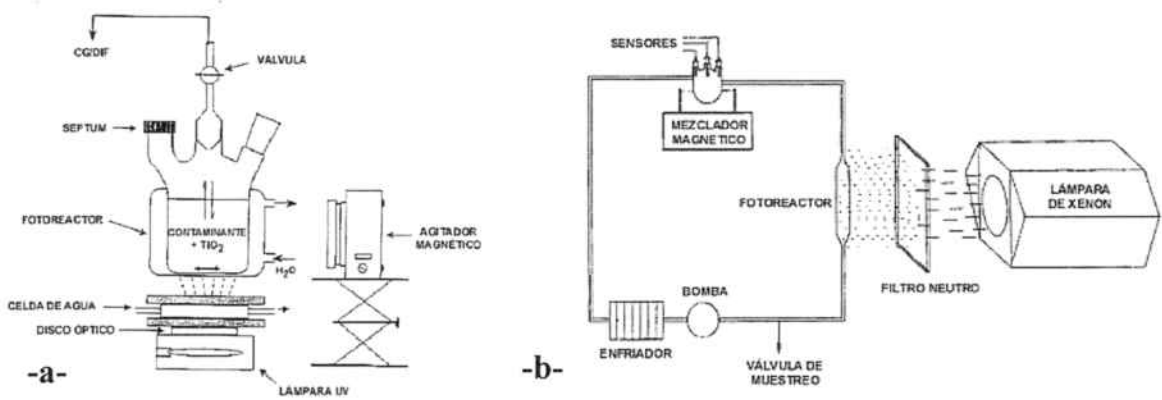


Figura 1.22. Esquema de fotoreactor con iluminación externa: sistema fotocatalítico de reactor continuamente agitado (a), sistema fotocatalítico en recirculación con reactor tubular (b) [81]

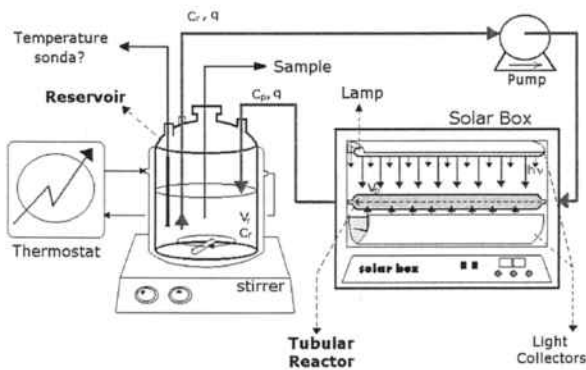


Figura 1.23. Esquema de fotoreactor tubular con colector parabólico.

Un subesquema específico dentro de la descripción anterior son los **fotoreactores tubulares con reflector parabólico** (Figura 1.23). Consisten en un reactor cilíndrico irradiado por una lámpara tubular ubicada en el eje focal de un reflector de sección parabólica. Esto permite que todos los rayos que llegan sean reflejados en forma paralela, y por lo tanto produce una iluminación bastante uniforme sobre el reactor. Este tipo de reactores pueden ser continuos, pero debido al bajo tiempo de residencia de la suspensión en el fotoreactor y la baja eficiencia del proceso, se suele trabajar con un sistema de carga discontinua con recirculación. Se cita de manera especial ya que, debido a sus características, es un buen punto de partida para escalar los resultados a reactores solares.

Otra variante posible, dentro de este grupo, son los **reactores con multilámparas externas**. Suele consistir en un reactor tubular rodeado por un sistema de lámparas externas. A fin de mejorar la eficacia de la incidencia y de la distribución de radiación en su interior, se puede poner un conjunto de superficies reflectoras rodeando cada lámpara. En estos tipos de reactores se ha comprobado que el tipo de reflectores que dan el mejor aprovechamiento de la radiación son los reflectores elípticos [82].

Existen otros fotoreactores tradicionalmente empleados, especialmente para llevar a cabo estudios cinéticos, con una geometría substancialmente distinta a la presentada hasta ahora. Se trata de los **fotoreactores planos**. Consisten en un reactor en forma de balsa de manera que en la parte superior se sitúa la fuente de radiación. El fotocatalizador se puede encontrar fijado sobre una placa plana en el interior de la balsa o bien mantenido en suspensión mediante algún tipo de agitación.

Suele incluir algún filtro para retener la radiación infrarroja (como mínimo) y evitar sobrecalentamientos, ya que pueden ser reactores discontinuos sin recirculación. [83-85]

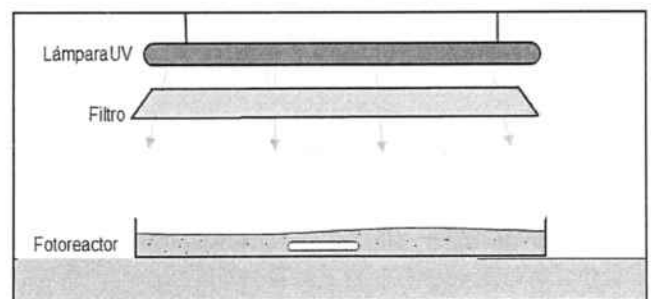


Figura 1.24. Esquema de fotoreactor plano

1.4.7.2. Fotorreactores con fuentes de luz artificial INTERNA

Se incluyen en este bloque todos aquellos fotorreactores en que la lámpara se sitúa físicamente “dentro” del reactor. Estos reactores son los que obtienen mejor rendimiento energético ya que se aprovecha prácticamente toda la radiación emitida.

Dentro de este grupo, la disposición más habitual es el **fotorreactor anular**. Se trata de dos cilindros concéntricos con la lámpara en el interior, sobre el eje central (figura 1.20). La solución a tratar (con o sin recirculación), se encuentra en la camisa exterior. La lámpara puede estar protegida por un cilindro interno o constituir ella misma la pared interior del anillo y el catalizador puede situarse en la zona anular o recubrir las paredes del reactor y/o lámpara. Cuando el flujo es continuo, mediante un reactor multianular consistente en varios tubos concéntricos se puede obligar a los reactantes a cruzar la longitud del reactor más de una vez, asegurando que todo el fluido pasa por la región cercana a la pared interna del reactor, altamente irradiada. [86, 87, 169]

Una variante de este dispositivo es el **fotorreactor multilámpara**, en que las lámparas están situadas dentro del reactor, distribuidas de manera homogénea. Suele requerir caudales elevados que aseguren la no deposición de catalizador y un sistema de refrigeración que retire el exceso de calor. [88]

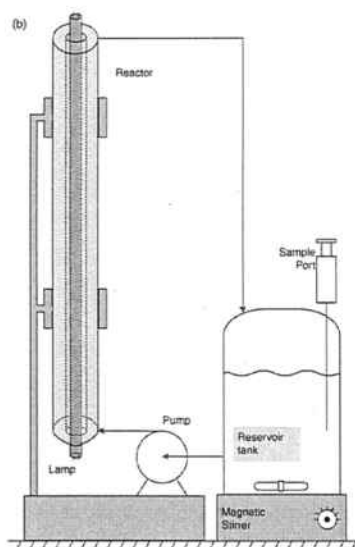


Figura 1.25. Esquema de fotorreactor anular [86]

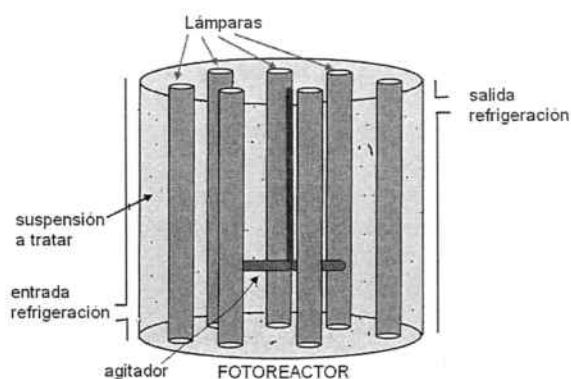


Figura 1.26. Esquema de fotorreactor multilámpara

1.4.7.3. Fotorreactores con luz solar

a) Fotorreactores solares de alta concentración

Colector Cilíndrico-Parabólico (CCP)

El colector solar cilindro-parabólico consiste en una estructura que soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola. Esta estructura tiene uno o dos motores controlados por un sistema de seguimiento solar en uno o dos ejes respectivamente, que se encarga de que el plano de apertura del colector sea siempre perpendicular a los rayos solares. En esta situación toda la radiación solar disponible sobre dicho plano de apertura va a ser reflejada y concentrada sobre el tubo absorbedor que se encuentra situado en el foco geométrico de la parábola (curva que refleja sobre su foco todo rayo de luz paralelo a su eje geométrico). El factor de concentración de estos dispositivos suele estar entre 5 y 20. Aunque todos los colectores solares tienen capacidad de utilizar la radiación directa, su capacidad de usar radiación difusa depende del factor de concentración de la radiación que los caracteriza. Específicamente un colector con factor de concentración C utiliza una fracción $1/C$ de la radiación difusa.

Los colectores cilindro-parabólicos utilizan eficazmente la luz solar directa y, como ventaja adicional, la energía térmica captada procedente de la radiación concentrada puede ser utilizada en paralelo para aplicaciones térmicas. El tamaño y longitud del colector es pequeño, lo que puede traducirse en un reactor capaz de soportar mayores presiones y una elevada cantidad de energía por unidad de volumen. Todo ello hace que tanto el manejo como el control del agua a tratar sean bastante simples. Las principales desventajas son que solamente utiliza radiación directa, su alto costo, el bajo rendimiento óptico y su menor eficiencia cuántica. [89]

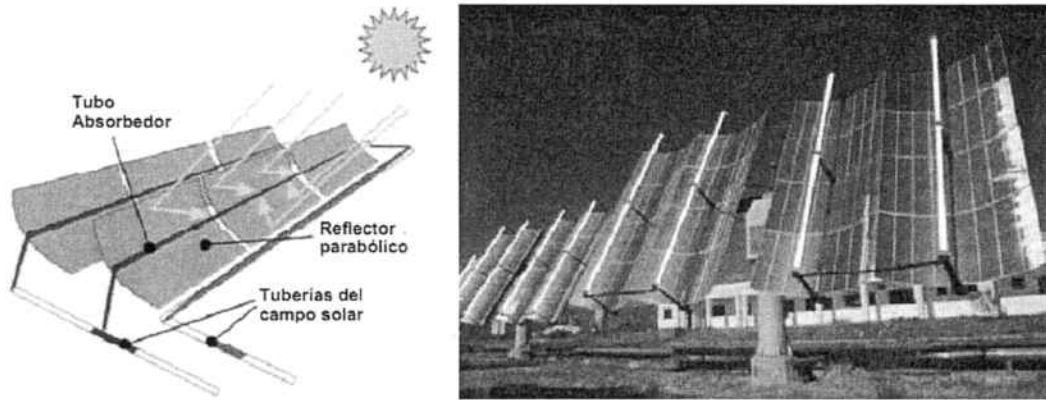


Figura 1.27. Esquema de CCP con seguimiento en un eje (izquierda) y foto de CCP con seguimiento en dos ejes (derecha) modificado para procesos de fotocatálisis solar. El fotorreactor está situado en el foco de la parábola formada por la superficie reflectora.

Colectores holográficos

La holografía es básicamente una tecnología que se basa en la grabación, sobre un material con propiedades difractivas, del efecto de interferencia entre un haz de referencia de luz monocromática de elevada coherencia y un haz objeto utilizando la misma fuente de luz. Este tipo de dispositivos concentradores requiere un sistema de seguimiento solar ya que, al ser el holograma un elemento óptico pasivo, no es posible mantener el foco sin mantener una orientación específica frente al sol.

La ventaja que pueden tener estos dispositivos holográficos es que teóricamente pueden evitar las complejidades tecnológicas asociadas con la producción del reflector parabólico convencional de los CCPs. Entre los inconvenientes está la dificultad de escalar los dispositivos experimentales existentes a tamaños adecuados para aplicaciones reales con luz solar. Además, no existen muchos materiales holográficos en la región de longitud de onda UV y, en muchos casos, la capacidad de los mismos para sobrevivir a la intemperie es limitada o desconocida.

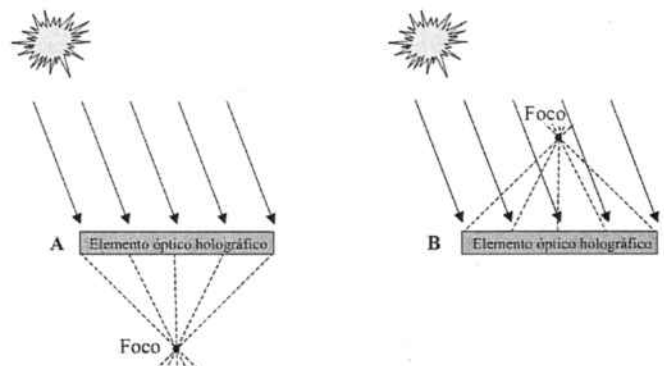


Figura 1.28. Concentración holográfica de la luz solar. Existen dos posibilidades de concentración, según esta tenga lugar en la misma dirección que la fuente de luz (A) o en la opuesta (B) [89]

b) Fotorreactores solares de baja concentración

Los colectores solares de baja concentración son sistemas estáticos sin mecanismos de seguimiento solar. Generalmente consisten en dispositivos estáticos orientados hacia el Ecuador con una inclinación específica, dependiendo de la latitud del lugar. Su principal ventaja es su simplicidad y menor coste de fabricación dado que sus componentes son más sencillos, lo que también se traduce en un bajo coste de mantenimiento. Además, las estructuras soporte de los colectores no concentradores son más fáciles y baratas de instalar que los sistemas concentradores y la superficie necesaria para su instalación es menor

debido a que la proyección de sombras entre ellos es menor. Los reactores de baja concentración para aplicaciones de fotocatálisis pueden ser divididos en dos grandes grupos: los reactores planos y los concentradores parabólico-compuestos [90].

Reactores Planos Estáticos

Se trata de reactores estáticos, tipo balsa, que no necesitan seguir la orientación del sol, son sencillos y aprovechan tanto luz directa como difusa.

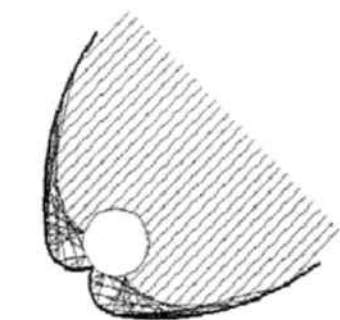
Existen de varios tipos: *reactor de flujo de película*, basado en una placa inclinada sobre la que cae lentamente el agua de proceso; *placa cerrada*, consiste en dos placas entre las cuales circula el flujo utilizando una pared de separación; *tubular*, consiste en una serie de tubos de tamaño variable conectados en paralelo para hacer circular al flujo más rápido que en la superficie plana; *estanque solar*, sistema consistente en una especie de piscina con muy poca profundidad donde el agua que se quiere tratar es expuesta a la radiación solar, etc. [89].

Como inconvenientes principales cabe destacar que requieren superficies importantes para su instalación. Es por ello que los reactores de tipo tubular tienen una gran ventaja respecto al resto para sistemas de flujo cerrado [91].

Concentradores Cilindro Parabólicos Compuestos (CPCs)

Los Colectores Parabólico Compuestos (CPCs), son una combinación interesante entre concentradores parabólicos y sistemas planos estáticos y constituyen una buena opción para aplicaciones de fotocatálisis solar. Los CPCs son captadores *estáticos* con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor cilíndrico. Estos equipos consiguen concentrar sobre el receptor toda aquella radiación que llega dentro del denominado «ángulo de aceptación» del colector, con concentraciones bajas de entre 1-1.5, logrando así aunar ventajas tanto de los CCPs como de sistemas estáticos.

El fotorreactores tubular con lo que el agua puede ser fácilmente impulsada (al contrario que en los dispositivos planos estáticos). Dado que el elemento reflector va a ser normalmente menos costoso que el tubo receptor, el conjunto resulta más económico que la simple disposición de fotorreactores tubulares no concentradores (uno al lado de otro), para captar la misma radiación pero sin la utilización de reflectores. Los dispositivos CPC para aplicaciones fotoquímicas están generalmente fabricados con reflectores de aluminio y la estructura suele estar constituida por un simple marco que, a su vez, sirve de soporte para interconectar los tubos, normalmente de vidrio, que componen el fotorreactor [89-91].



-a-



-b-

Figura 1.29. (a) Reflexión sobre un reactor CPC, toda la luz solar que llega a la apertura del colector será reflejada alrededor del reactor si el ángulo de incidencia es menor que el ángulo de aceptación del CPC. (b) ejemplo de instalación CPC.

Los colectores parabólico-compuestos (CPCs) tienen las ventajas de ambas tecnologías y ninguno de los inconvenientes por lo que parecen la opción más adecuada para la implementación de procesos fotocatalíticos basados en el uso de la radiación solar. Una buena prueba de ello son las múltiples

instalaciones experimentales basadas en esta tecnología que se han desarrollado en los últimos años [89,92,93]. Las principales ventajas son:

- ▶ Pueden **aprovechar tanto la radiación solar directa como la difusa** con alta eficiencia, sin necesidad de seguimiento solar.
- ▶ Tienen **bajo coste**.
- ▶ **No hay vaporización** de posibles compuestos volátiles.
- ▶ **No hay calentamiento** del agua.
- ▶ Poseen **una alta eficiencia óptica**, ya que se aprovecha casi toda la radiación disponible, al no recibir un flujo fotónico elevado.
- ▶ El flujo es turbulento, dentro de un reactor tubular.

1.4.8. CAMPOS DE INVESTIGACIÓN Y APLICACIÓN.

Como se ha comentado anteriormente, la fotocatálisis heterogénea es una tecnología enormemente estudiada en las últimas 4 décadas. Ello ha provocado un buen conocimiento del funcionamiento de la misma y ha derivado en múltiples aplicaciones. A pesar de ello, aún presenta puntos a mejorar de cara a una plena introducción comercial. A modo de apunte, en los siguientes apartados se comentarán las principales aplicaciones potenciales para la fotocatálisis heterogénea conjuntamente con aquellos campos de investigación en los que se está desarrollando más actividad actualmente.

1.4.8.1. Campos de Aplicación de la Fotocatálisis Heterogénea

a) Tratamiento de Aguas contaminadas

Es una de las aplicaciones más estudiadas y en la que se han vertido más recursos. Aprovechando el poder oxidante del radical $\cdot\text{OH}$ se ha utilizado con éxito la fotocatálisis heterogénea para la remoción de múltiples contaminantes, tanto orgánicos (fenoles, compuestos orgánicos clorados, disolventes, cianuros, plaguicidas, etc.) como metálicos [23, 27, 33, 94-97]. Tal y como se ha detallado en puntos anteriores, para el tratamiento de aguas se suele disponer del TiO_2 o bien en suspensión en el propio efluente a tratar, o bien soportado sobre alguna estructura que facilite su posterior separación del medio.

Aunque la fotocatálisis heterogénea presenta prometedores puntos fuertes, aún pesan más los inconvenientes detallados en el apartado 1.4.4. Por estos motivos, a día de hoy, el uso o posible aplicación esta tecnología se ve restringido prácticamente a pre- o post-tratamiento o a su acoplamiento a otros procesos.

b) Tratamiento de Aire contaminado

Otro campo de aplicación profusamente investigado dentro de la fotocatálisis heterogénea es la eliminación de contaminantes/olores en el aire. Las atmósferas o ambientes que pueden ser objeto de la aplicación potencial de esta tecnología son aquellas que corresponden tanto a espacios industriales como a zonas residenciales, donde se detectan concentraciones significativas de compuestos orgánicos volátiles. Se ha comprobado la efectividad de este proceso para la destrucción de muchas sustancias en fase vapor incluyendo alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos, sustancias nitrogenadas e hidrocarburos halogenados [98, 99]. En la actualidad, una de sus potenciales aplicaciones más interesantes es la eliminación de compuestos tóxicos causantes de malos olores [100, 101].

En el tratamiento fotocatalítico de emisiones gaseosas las velocidades suelen ser mucho más rápidas que para las aguas, por lo que la fotocatálisis se encuentra en un momento de expansión. Algunas limitaciones propias de la fase gaseosa son la dificultad de almacenaje, que obliga al diseño de sistemas de tratamiento

continuos -más exigentes-, y la mayor probabilidad de desactivación por acumulación de productos en la superficie del catalizador [72].

c) Otras Aplicaciones medioambientales

Tal y como se recoge en el trabajo recopilatorio de Fujishima [102], existen otras aplicaciones medioambientales de la fotocatálisis que pueden tener un prometedor desarrollo en los próximos años:

- **Tratamiento de suelos y campos contaminados:** debido a pesticidas, abonos, etc. muchos suelos y cultivos han ido acumulando compuestos volátiles orgánicos (COVs), tóxicos y potencialmente peligrosos para la salud. Mediante la fotocatálisis es posible tratar esta contaminación, recubriendo el área afectada con una "sabana" impregnada en TiO_2 y expuesta al sol. Mediante algún sistema (por ejemplo, con óxido de calcio) se procede a calentar el suelo a tratar lo cual volatiliza los COVs. Al llegar a la sabana, estos compuestos son degradados por efecto del TiO_2 .
- **Evaporación eficiente de superficies hidrofílicas:** uno de los problemas de las grandes urbes es el aumento de temperatura debido al elevado consumo de energía y las ingentes estructuras construidas (efecto "isla de calor"). De cara a combatirlo es necesario aumentar las zonas verdes y lagos en las ciudades. Dado el precio del suelo, no siempre es factible. Fujishima propone recubrir los edificios con capas de TiO_2 y pulverizar agua sobre ellos para hacerlos "sudar". De esta manera, debido a la evaporación del agua se refrigeraría el edificio y los alrededores, minimizando el uso del aire acondicionado.

Si es iluminado con UV (sol), el TiO_2 presenta una elevada hidrofilia. Ello permite que la lámina de agua que se forma tras la pulverización sea mínima, por lo que el uso de TiO_2 en el recubrimiento reduce drásticamente la cantidad de agua necesaria.

- **Recuperación de aguas en cultivos hidropónicos:** en este tipo de cultivos, las plantas crecen usando soluciones minerales en lugar de tierra. Es deseable recuperar estas soluciones aún ricas en nutrientes, pero acumulan contaminantes que inhiben el crecimiento de las plantas. Mediante sistemas fotocatalíticos es posible recuperar esta agua eliminando los contaminantes pero dejando los nutrientes conteniendo nitrógeno, fósforo y potasio.

d) Desinfección de aguas y aire.

Este campo se inició de manera importante después de que Matsunaga publicara en 1985 que era posible matar células microbianas mediante la fotocatálisis heterogénea [103]. A partir de entonces, se ha investigado profusamente la aplicación de esta tecnología en la desinfección de aguas y aire. Se ha probado que fotocatalíticamente es posible inactivar o matar distintas bacterias (siendo la más estudiada la *Escherichia Coli*), virus, hongos y algas.

Se ha estudiado el efecto de los principales parámetros habituales en fotocatálisis (tipo, intensidad de radiación, concentrador y tipo de fotocatalizador) y otros más específicos de este tipo de estudio: efectos sobre distintos tipos de microorganismos, eficiencia y duración de la inactivación del microorganismo, etc. [104]. Así, grupos como el de Rincón y Pulgarín [105-108] o el equipo de aplicaciones medioambientales de la Plataforma Solar de Almería [109-111] han desarrollado de manera importante los conocimientos en este ámbito.

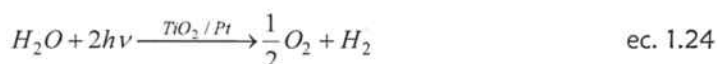
De todos modos, la falta de desinfección residual y las cinéticas generalmente lentas son todavía inconvenientes importantes frente a técnicas química clásicas para llegar a su comercialización.

e) Producción de Hidrógeno

La fotoelectrólisis del agua utilizando un ánodo basado en TiO_2/UV para la producción de hidrógeno [53] fue una de las primeras aplicaciones estudiadas de esta tecnología y la que provocó un enorme interés en la comunidad científica. Desde entonces, se ha seguido trabajando en esta línea. Óbviamente, en una situación energética como la actual, poder conseguir la generación de un combustible "limpio" como el H_2 mediante recursos sostenibles sería un hito muy importante. Es por ello que se ha trabajado en la generación de hidrogeno mediante TiO_2 y energía solar.

La técnica más utilizada hasta el momento es la utilización del semiconductor acoplado a un sistema de potencial adicional. Así se consigue una mayor separación de carga y se da energía extra a los electrones excitados por la radiación que han pasado de la banda de valencia a la de conducción, permitiendo superar los sobrepotenciales de formación de hidrógeno [76]

La reacción global para la producción de hidrógeno es:



De todos modos, huelga decir que, a día de hoy, el rendimiento del proceso ha sido bastante bajo, ya sea por la elevada velocidad en la recombinación de los pares electrón/hueco como al hecho de trabajar con una porción del espectro solar pequeña (UV). Así, de momento no se han encontrado materiales capaces de producir una eficiencia superior al 10% [112-114], con lo que queda camino por recorrer hasta llegar a que sea una técnica competitiva y a su comercialización.

f) Materiales autolimpiantes, autoesterilizantes y autodegradables [72]

Se han desarrollado **materiales autolimpiantes** basados en TiO_2 y cemento, cerámica, asfalto, etc... para aplicaciones tanto en interior (paredes, mobiliario, equipos electrónicos, etc.) como en exterior (fachadas, invernaderos, colectores solares, mobiliario urbano, etc.), así como prendas de vestir. En el caso de materiales transparentes, como vidrio o plásticos, tiene importancia también la propiedad antiniebla (espejos, escaparates, ventanas de casas y automóviles, gafas,...) La actividad tiene lugar gracias a la hidrofiliencia fotoinducida y a las propiedades fotocatalíticas de estos materiales, por acción del agua de lluvia y de la radiación solar. La superhidrofiliencia y anfifiliencia de materiales basados en TiO_2 ha sido ampliamente estudiada en los últimos años [115, 116].

En el mismo estilo de aplicación, se busca el efecto del TiO_2 para la **desinfección** de paredes y suelos de baños y hospitales, material médico, uniformes de personal médico... Por último, se puede impregnar los materiales con el fin último de **degradar el propio material**, como por ejemplo los composites de TiO_2 y plásticos, como el PVC [117] o el polietileno [118], que se degradan al ser irradiados con UV y se evita tener residuos de larga vida.

En términos comerciales, se puede afirmar que estas aplicaciones han sido las que han resultado ser más fructíferas [12]. Actualmente, algunas de las compañías más importantes de cerámica y cristales como TOTO (Japón), Nippon Sheet Glass (Japón), Pilkington Glass (UK), Saint Gobain Glass [119], etc. ya comercializan materiales "autoactuantes", basándose en las propiedades fotocatalíticas y de superhidrofiliencia inducida del TiO_2 . Así encontramos aplicaciones ya comercializadas para tener espejos antiniebla en los coches o baños y ventanas, tejados o paredes autolimpiantes.

g) Actividad antitumoral

Una de las aplicaciones más llamativas en vía de investigación es el uso de la fotocatalisis en la eliminación de células cancerígenas o precursoras de tumores. Uno de los procesos consiste en unir el TiO_2 a un ligando que se fijará en las paredes de las células a atacar. Posteriormente se irradia con luz UV el tejido mediante una fibra óptica, consiguiendo eliminar las células objetivo [120, 121]. Aunque este procedimiento ha sido practicado en desafortunadas ratas con un éxito relativo, la aplicación práctica en seres humanos está todavía lejos de desarrollarse.

h) Síntesis orgánica

Aunque no es un campo prioritario, la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 también se ha probado útil en la síntesis controlada de compuestos orgánicos. Así, tanto en soluciones orgánicas como acuosas, en la literatura se encuentran casos en los que se dan mecanismos de oxidación selectiva (los más abundantes), aunque también los hay de isomerizaciones o polimerizaciones [122, 123].

1.4.8.2. Campos de Investigación de la Fotocatálisis Heterogénea

Algunos de los campos de investigación abiertos actualmente para la fotocatálisis heterogénea son los que intentan desarrollar las aplicaciones descritas en el apartado anterior: tratamiento de aguas con nuevos contaminantes como fármacos, desinfección, nuevos materiales autolimpiantes, etc. De todos modos, a un nivel más "intrínseco" el objetivo es minimizar los inconvenientes, principalmente mejorando la velocidad del proceso y su rendimiento, ya sea mediante la mejora del catalizador, del fotorreactor o la manera de operar. A modo de resumen, se enumeran a continuación las vías principales de investigación de cara a la mejora de la viabilidad de la fotocatálisis heterogénea.

a) Modificación del Fotocatalizador

Como se ha comentado, una de las líneas principales de investigación se centra en la mejora de las propiedades del fotocatalizador, ya sea el TiO_2 u otro distinto, con el objetivo de aumentar su rendimiento y la velocidad del proceso. Los aspectos más trabajados son:

- ▀ **Dopaje:** es una de las técnicas habituales de investigación. Se suele utilizar muy a menudo para aumentar la fotosensibilización o la separación de cargas del fotocatalizador (ver puntos siguientes).
- ▀ **Nanopartículas:** al disminuir el tamaño de partícula del TiO_2 aumenta su área superficial y el fotocatalizador puede comportarse como un semiconductor directo, aumentando su rendimiento [112,124]. Es por ello que parte de la investigación se centra en la síntesis de nanopartículas de TiO_2 efectivas para la fotocatálisis [125.-127].
- ▀ **Fotosensibilización y aumento de espectro de luz absorbido:** dado que el TiO_2 únicamente absorbe un 5% de radiación solar, parte de los esfuerzos de investigación se centran en conseguir un fotocatalizador capaz de absorber radiaciones en la zona visible del espectro. Esto se ha logrado dopando el TiO_2 con especies inorgánicas, otros semiconductores como el WO_3 o mediante la adsorción de sensibilizadores basados en complejos de coordinación o colorantes orgánicos, que absorben luz visible, [128-130]. De todos modos, algún reputado autor como JM Herrmann apunta en su trabajo que estos intentos deben abordarse con precaución ya que si la radiación absorbida es de energía baja, puede llegar a ser termodinámicamente incapaz de oxidar las especies de interés [54].
- ▀ **Separación de cargas:** parte del bajo rendimiento cuántico del TiO_2 es la rápida recombinación que se da entre los pares electrón/hueco generados. Así, una línea importante de investigación se ha centrado en aumentar este tiempo. Esto se ha intentando acoplado el TiO_2 a otros semiconductores (CdS , ZrO_2 , etc) y buscando la transferencia de cargas [112,131].

b) Mejoras de los Fotorreactores: diseño, escalado y soporte/separación del fotocatalizador.

En el apartado 3.2.7 se han descrito los distintos tipos de reactores que se suelen utilizar, tanto con luz artificial como natural. Esta parte es un factor clave en el escalado de la tecnología de cara a llegar a su comercialización. El objetivo final es conseguir un equipo que maximice el aprovechamiento de la radiación (solar principalmente para que sea competitivo) y asegure su correcta distribución en el sistema a la vez que permita una correcta adsorción de las sustancias sobre el fotocatalizador. Para ello se está trabajando en nuevos materiales, geometrías, diseños etc. [132-135]. Muy ligados a este punto, aparecen muchos estudios encarados a estudiar la viabilidad del escalado del proceso [136,137], el soporte óptimo del fotocatalizador en diferentes sustratos (cristal, plástico, polímeros...) mediante diferentes técnicas [138-143] o bien su separación si se trabaja con él en suspensión [144-146, 77].

c) Mecanismos de la fotocatálisis: modelos y mecanismos de funcionamiento

Aunque desde que se realizaron los primeros experimentos de fotocatálisis han pasado varias décadas y se ha ahondado en su investigación, aún existen muchas incógnitas acerca de qué ocurre al irradiar con luz una partícula de un fotocatalizador y su relación con la degradación de compuestos. Así, todavía un

número importante de publicaciones se centra en alguna faceta de los mecanismos físico-químicos y como afectan al proceso fotocatalítico [147, 148].

En lo referente al modelado de estos sistemas, a lo complejo de desarrollar un modelo para un proceso heterogéneo, se le suma la complicación de tener que incluir el papel de la radiación en el mismo. Incluir el fenómeno de la luz y su distribución en el sistema complica de sobremanera la consecución de modelos sencillos y universales. De todos modos, algunos grupos se han especializado en esta área de investigación logrando interesantes progresos: cabe destacar los grupos de Alfano y Cassano, últimamente con colaboraciones de J. Marugan [82, 88, 136, 173], Palmisano [159-162], Santarelli [167, 149] o Li Puma [87, 150, 170] entre otros. En el apartado siguiente se profundiza en algunos enfoques habituales en el modelado de sistemas fotocatalíticos.

1.4.9. MODELOS MATEMÁTICOS.

La fotocatalisis heterogénea se puede llevar a cabo en medios gaseosos o líquidos. Se rige por los mismos principios que la catálisis heterogénea, añadiendo al sistema la complejidad de también tener en cuenta la distribución de la radiación. A pesar de esta peculiaridad, las etapas fundamentales en la fotocatalisis heterogénea son las 5 (mínimas) habituales:

- 1- Difusión de las moléculas reaccionantes, de la fase fluida, hasta la superficie del catalizador.
- 2- Adsorción de las moléculas reaccionantes, en la superficie del catalizador.
- 3- Reacción en la superficie catalítica (generación de los productos de reacción).
- 4- Desorción de los productos de la superficie catalítica.
- 5- Difusión de los productos hacia la fase fluida.

La única diferencia de la fotocatalisis con la catálisis convencional radica en el modo de activación del catalizador: en la catálisis convencional la activación suele ser térmica mientras que en la fotocatalisis se produce una activación fotónica [66]. Este hecho diferencial se produce en la etapa 3 y ha sido descrita en el capítulo 3.2.2:

- 3.1 – Absorción de los fotones por el sólido y no por los reactivos (no hay fotoquímica en la fase adsorbida).
- 3.2 – Generación de pares electrón/hueco, los cuales se disocian y migran a la superficie
- 3.3 – Reacciones de transferencia electrónica: ionosorción, neutralización de cargas, formación de radicales, etc.

A tenor de lo explicado, se intuye que desarrollar una ecuación para la velocidad de reacción que englobe todas las etapas es muy complejo: las constantes cinéticas están tan íntimamente relacionadas con variables dependientes de cada etapa que son muy difíciles de evaluar con exactitud.

En los casos más simples, es posible combinar algunas etapas y así obtener ecuaciones relativamente sencillas. En otros casos es imposible basar las ecuaciones cinéticas en un mecanismo racional, por lo que hay que recurrir a correlaciones totalmente empíricas entre las variables de operación. Desgraciadamente, en tales casos las extrapolaciones a puntos alejados del intervalo experimental son poco seguras.

1.4.9.1. Modelos Cinéticos: Modelo de Langmuir-Hinshelwood

Muchos de los modelos utilizados en fotocatalisis han sido desarrollados para catálisis heterogénea tradicional. En la cinética de reacciones heterogéneas se suele asumir que la reacción en superficie es la etapa limitante, por lo que el conocimiento de la concentración de reactivo adsorbido en la superficie es un dato indispensable para derivar cualquier expresión cinética. La isoterma¹ de adsorción de Langmuir es una solución generalmente aceptada que provee de tal información. La isoterma de Langmuir asume que, en el equilibrio, el número de lugares superficiales para la adsorción es fijo, y que un lugar superficial sólo puede ser ocupado por un sustrato. No existe interacción entre moléculas adsorbidas en posición adyacente y, por tanto, el calor de adsorción del sustrato es idéntico para todos los lugares e independiente del recubrimiento superficial [14]. Su ecuación matemática es:

$$\theta = \frac{K.C}{1 + K.C} \quad \text{ec. 1.25}$$

donde θ es la fracción de recubrimiento superficial de sorbato, C es la concentración de sorbato en el seno del fluido y K es la constante de adsorción y refleja la fuerza con que se adsorbe el sorbato. Aunque existen otras isotermas como las de Freundlich o Temkin, la isoterma de Langmuir es la más utilizada en fotocatalisis.

Uno de los modelos cinéticos más ampliamente utilizados en fotocatalisis es el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para reacciones unimoleculares. Según este modelo, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración superficial, la cual se deduce de la concentración en la fase homogénea a partir de la isoterma de Langmuir. Por lo tanto, según lo explicado, la ecuación cinética habitual será:

$$r = \frac{dC}{dt} = k.\theta = \frac{k.K.C}{1 + K.C} \quad \text{ec. 1.26}$$

Donde k es la constante aparente de velocidad de reacción que ocurre en la superficie del catalizador. Como se ha dicho, este modelo asume que la etapa limitante del mecanismo es la reacción química en la superficie del catalizador y que los productos generados no bloquean los centros activos [151].

Obviamente, y aunque ya no se trataría del modelo de L-H, el modelo cinético para sistemas fotocatalíticos puede considerar también que la etapa limitante es otra como la adsorción de reactivo o la desorción de producto. Incluso se puede complicar considerando que no existe ninguna etapa limitante y todas las etapas deben ser tenidas en cuenta. También se puede tener en cuenta la competencia por los centros activos entre el reactivo de interés y otros compuestos, influyendo esta competencia en la cinética de la reacción [151].

El modelo cinético de L-H, con las asunciones indicadas, es un punto de partida habitual en la descripción matemática de estudios fotocatalíticos [152,153, 170]. De todos modos, al no incluir la radiación de manera explícita en su formulación, no explica ni predice muchos de los fenómenos observados en un sistema fotocatalítico. Se ha visto que la constante k , aparte de las implicaciones cinéticas habituales de un sistema catalítico, también es función de la intensidad de radiación absorbida por el catalizador. Por lo tanto, es importante no olvidar este punto a la hora de comparar velocidades de degradación de distintos compuestos. Otra característica a remarcar es que se ha comprobado una dependencia entre k y K , posiblemente debido a las distintas propiedades de adsorción/desorción que presenta el catalizador en función de si está o no iluminado y de la intensidad de radiación. Por lo tanto, K también es función de la irradiación del catalizador [14]. Por ello, la validez y búsqueda de alternativas a este modelo es un tema recurrente en la literatura [54, 147, 154-156].

¹ Se define *isoterma de adsorción* como la relación entre la concentración de producto adsorbido y la presión parcial del gas/concentración en la disolución con la que está en equilibrio a temperatura constante, para distintos valores de presión parcial o concentración en disolución.

1.4.9.2. Modelos de Radiación

En el punto anterior se presentaban unas pinceladas sobre uno de los modelos cinéticos más habituales encontrados en la literatura sobre procesos fotocatalíticos. Uno de los puntos a mejorar de este modelo es que no tiene en cuenta la intensidad y espectro de la radiación utilizada, por lo que algunas de sus constantes cinéticas son función también de la radiación, y no son constantes cinéticas "puras", dificultando su comparación y escalado.

De cara a obtener un modelo cinético lo más completo posible es importante conseguir incluir el efecto de la radiación sobre el sistema. Este no es un problema trivial. En primer lugar se debe conseguir un modelo que defina la distribución de la radiación en el fotorreactor hasta llegar al catalizador, teniendo en cuenta tanto la geometría del sistema, espectro, intensidad de la fuente de radiación como la difusión/absorción debida a la suspensión en estudio y resto de propiedades ópticas del medio. En segundo lugar, y como continuación normal, se debe definir la cantidad de luz absorbida por el fotocatalizador y que será útil para la generación de pares electrón/hueco.

a) Aproximación desde la Física Clásica

Todos los fenómenos electromagnéticos clásicos (no cuánticos) se pueden describir a partir de las ecuaciones de Maxwell. Las Ecuaciones de Maxwell son el resumen de la teoría electromagnética desde un punto de vista macroscópico. Por lo tanto, la difusión de la luz en un sistema de partículas puede ser abordado desde este ámbito, solucionando las ecuaciones de Maxwell para el campo electromagnético macroscópico con las pertinentes condiciones límite. De hecho, la RTE que se presentará posteriormente es un corolario de las ecuaciones de Maxwell [157, 158].

Otras soluciones de las ecuaciones de Maxwell que se refieren a la difusión de la luz en medios heterogéneos se pueden clasificar en función de las partículas u obstáculos del medio:

- $d_p < 1/10 \lambda \rightarrow$ para partículas mucho menores que la longitud de onda, se puede aplicar el **modelo de difusión de Rayleigh**. En este modelo, la distribución de radiación es muy dependiente de la longitud de onda y del tamaño de partícula, no importando en exceso la forma de la partícula. Los choques con las partículas son elásticos.
- $d_p \approx \lambda \rightarrow$ para esta situación, una de las soluciones más citadas a las ecuaciones de Maxwell es la **solución de Mie**, aplicable a partículas esféricas. En caso de partículas irregulares, la solución de Mie no es válida y la solución a las ecuaciones de Maxwell se complica de sobremanera. Según esta solución, para este rango de relación entre d_p y λ , la difusión no es prácticamente función de la longitud de onda y la difusión más frecuente es "forwardscattering" (hacia delante) antes que backscattering (retrodifusión). Este último punto se acentúa al aumentar el tamaño medio de agregado. Los choques con las partículas son elásticos.
- $d_p > 10 \lambda \rightarrow$ para esta situación, se pueden aplicar las **leyes de la óptica geométrica**.

Estas soluciones podrían considerarse útiles para el problema que nos atañe. En el caso de la fotocatalisis, el tamaño de los agregados suele situarse cercano a la longitud de onda de interés (300-400nm). Por lo tanto, las leyes ópticas clásicas y la difusión de Rayleigh no son modelos adecuados. Por otro lado, dada las formas muy irregulares de las partículas, en absoluto esféricas, conllevan que la solución de Mie no es aplicable, aunque las tendencias generales de la solución de pueden ser útiles desde un punto de vista cualitativo.

b) Estimación mediante experimentos actinométricos.

Otra aproximación factible es realizar experimentos actinométricos. En estos experimentos es posible medir experimentalmente y de manera sencilla la radiación incidente en un sistema. Para ello se utilizan reacciones químicas donde la luz juega un papel conocido y muy definido. Obviamente deben ser sensibles a la zona del espectro en estudio. Algunos sistemas actinométricos químicos habituales que se

han reportado históricamente en la literatura son el sistema ácido oxálico/uranilo, el ferrioxalato de potasio o el yoduro/yodato. La principal desventaja que presentan estos sistemas es que sólo permiten conocer la radiación incidente pero no la adsorbida por el fotocatalizador o la difusión de la luz en el seno de la suspensión. Además, los resultados no son fácilmente extrapolables, por lo que suele ser necesario repetir los experimentos en cada nuevo sistema en que se desea conocer la radiación incidente. De todos modos, debido a su sencillez, es una herramienta bastante utilizada en la definición de sistemas fotocatalíticos y, utilizada de manera adecuada, puede proporcionar valiosa información sobre el comportamiento y caracterización óptica de los sistemas fotocatalíticos. Se destaca en este apartado los trabajos llevados a cabo por el grupo de los Profesores L. Palmisano y V. Augugliaro [159-162]

c) Modelos Estocásticos o Probabilísticos

Otra aproximación que se puede encontrar en la literatura para predecir el comportamiento de la luz en un fotorreactor es la aplicación de modelos estocásticos [163, 164]. Por un lado, y de manera relativamente sencilla, permiten conocer, para cualquier sistema, el flujo fotónico que llega al reactor procedente de la fuente de radiación. Por otro, permiten también conocer la relación entre el flujo entrante en el reactor y el flujo absorbido. El método estocástico traduce las propiedades físicas del sistema en distribución de probabilidades y permite decidir si un determinado evento tendrá o no lugar. Es decir, se pasa de trabajar con leyes físicas a trabajar con leyes estadísticas. El problema de la probabilidad de absorción y modo de difusión de los fotones que interactúan con las partículas es complejo, ya que la interacción depende fuertemente de muchos parámetros: propiedades ópticas del medio y del catalizador, tamaño y forma de las partículas de fotocatalizador, longitud de onda de la radiación, etc [165]. Estos métodos suelen tomar como punto de partida algunos valores físicos conocidos que se implementan en el modelo. A continuación el modelo se ejecuta y el resultado, si es posible, se verifica experimentalmente.

d) Teoría de Transferencia de Radiación: Ecuación de Transferencia de Radiación (RTE)

Una de las aproximaciones más exactas aunque a menudo compleja, consiste en resolver la Ecuación de Transferencia Radiativa (RTE, del inglés "*Radiative Transfer Equation*"), que, dicho llanamente, es un balance de energía electromagnética aplicado al sistema, de la misma manera que se aplica un balance de materia o energía. La RTE es de hecho un corolario de las ecuaciones de Maxwell, a pesar de que ha sido tratada a menudo como una rama propia de la física matemática. La RTE describe matemáticamente la propagación de la radiación en un volumen teniendo en cuenta la absorción, transmisión o difusión y las partículas que pueda contener.

La RTE completa para sistemas heterogéneos es una ecuación integro-diferencial. Suponiendo que el campo de radiación se encuentra en estado estacionario, estado que se alcanza a la velocidad de la luz, se llega a la siguiente ecuación para una radiación monocromática [166]:

$$\underbrace{\frac{dI_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega})}{ds}}_{\text{Variación sobre la dirección } \underline{\Omega}} + \underbrace{\kappa_{\lambda}(\underline{x})I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Pérdida por absorción}} + \underbrace{\sigma_{\lambda}(\underline{x})I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Pérdida por "Out-Scattering"}} = \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(\underline{x})}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}') d\Omega'}_{\text{Ganancia por "In-scattering"}} \quad \text{ec. 1.27}$$

En esta ecuación, la *variación sobre la dirección* $\underline{\Omega}$ indica como varía la intensidad de la radiación de longitud de onda λ en la dirección $\underline{\Omega}$. La *pérdida por absorción* incluye la radiación absorbida en el camino del rayo de luz, la *pérdida por out-scattering* se refiere a la parte de radiación que abandona la trayectoria $\underline{\Omega}$ debido a la difusión de luz y la *ganancia por "in-scattering"* puede definirse como la contribución de energía producida por otros rayos distintos de aquel en que se efectúa el análisis; es decir, parte de la energía perdida por algunos rayos como consecuencia del "out-scattering", es redistribuida e incorporada a la dirección $\underline{\Omega}$, gracias al "in scattering".

Para la resolución de la RTE se requiere conocer sus condiciones de contorno (que dependen del sistema emisor de radiación) y los parámetros que intervienen en ella, como pueden ser los coeficientes de absorción y de difusión y la función de fase, la cual aporta información respecto a la distribución de

direcciones y frecuencias de la radiación dispersada. Los **coeficientes de absorción y difusión** se pueden estimar o medir experimentalmente y son función del tamaño y forma de las partículas suspendidas. La determinación experimental de la función de fase, al ser una propiedad direccional, es bastante compleja. Por ello, a menudo se recurre a distintos modelos basados en la óptica geométrica que permiten una adecuada representación de este fenómeno. Se ha demostrado que la función de fase isotrópica es una aproximación razonable para la difusión de luz producida por una suspensión de TiO_2 [166]

Una vez resuelta la RTE, se conoce la intensidad de radiación monocromática en cada punto dentro del reactor para todas las direcciones. Por lo tanto, se puede obtener directamente el valor de la *Local Volumetric Rate of Photon Absorption* (LVRPA) mediante las ecuaciones siguientes, si se considera que sólo el fotocatalizador absorbe radiación:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}) = \kappa_{\lambda, \text{cat}}(\underline{x}) G_{\lambda}(\underline{x}) \quad \text{ec. 1.28}$$

$$G_{\lambda}^l(\underline{x}) = \int_{\Omega} I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) d\Omega \quad \text{ec. 1.29}$$

donde e_{λ}^a se define como la velocidad volumétrica local de absorción de fotones monocromáticos (LVRPA) o la velocidad de absorción de la radiación incidente por unidad de volumen en cada punto del reactor [$\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$]. $\kappa_{\lambda, \text{cat}}$ es el coeficiente volumétrico de absorción del catalizador, que es función de su concentración y la longitud de onda. G_{λ} es la radiación incidente [$\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$], I la intensidad específica de radiación [$\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$], \underline{x} es el vector de posición [m], Ω es el ángulo sólido [sr] y $\underline{\Omega}$ es el vector unitario en la dirección de propagación [-].

La resolución de estas ecuaciones, especialmente para sistemas policromáticos y en un medio con absorción, difusión de luz y reacción química, es muy compleja y sólo tiene solución analítica para casos muy simplificados. Algunos autores han aplicado **métodos estadísticos** o probabilísticos [167,168] en la resolución de la RTE, que simplifican la metodología pero pueden dar soluciones bastante exactas del problema. Dentro de esta vía, destacamos el trabajo llevado a cabo por el grupo de G. Li Puma [87, 169-171]. En su trabajo, se reporta un modelo denominado *Six Flux Absorption-Scattering Model* (SFM), capaz de calcular el LVRPA analíticamente mediante un procedimiento que resuelve la RTE estimando las probabilidades de difusión de los fotones en las diferentes direcciones. Esta tipología de resolución del problema se acerca a la de los métodos introducidos al hablar de los modelos estocásticos. Otros autores han utilizado una resolución pseudoempírica que calcula el LVRPA ajustando los parámetros del modelo a datos experimentales, en un intento de evitar la resolución de la RTE [172].

Para una solución más rigurosa, distintos autores (destacando especialmente el trabajo del grupo de Alfano y Cassano), han aplicado diferentes procedimientos numéricos, siendo Método de Ordenadas Discretas (DOM) [88, 173-175] y el Método de Volúmenes Finitos (FVM) [176-178], los más extendidos y potentes. El DOM propone transformar el sistema de ecuaciones íntegro-diferenciales de la RTE en un conjunto de ecuaciones algebraicas denominadas "ecuaciones de ordenada discreta". El método tiene en cuenta las características del fenómeno de propagación de la radiación, que no sólo depende de la posición, sino de la trayectoria de los fotones. El FVM es una variante conservativa del DOM presentada por Chui y Raithby [179, 180]. Estos métodos, aunque potentes y bastante exactos, tienen una complejidad numérica notable

Dentro de la dualidad onda/partícula, la RTE a menudo se utiliza considerando la energía como partículas e introduce el concepto de fotón. Esto no está sucinto de críticas dada la imposibilidad de conocer su posición [158, 181].

1.5. 2,4-DICLOROFENOL

De la gran cantidad de contaminantes peligrosos que cada día se vierten en el medio ambiente, una parte muy importante son productos orgánicos procedentes de la industria química y farmacéutica. Por ello, en este trabajo se ha escogido como contaminante modelo el 2,4-diclorofenol (de aquí en adelante, DCP). El DCP es un compuesto representativo de la familia de los clorofenoles, un grupo muy estudiado debido a su peligrosidad medioambiental.

El DCP es un derivado halogenado del fenol (figura 1.30). Es una sustancia blanquinosa y cristalina que tiene un olor característico. Su solubilidad en agua, a una temperatura de 25°C, es de 5 g/L.

Este compuesto aparece como subproducto de algunas síntesis, tanto el DCP como sus isómeros configuracionales.

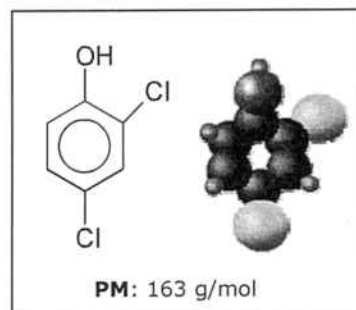


Figura 1.30 Estructura del 2,4-diclorofenol

1.5.1. TOXICIDAD

El DCP está clasificado como una sustancia nociva. Es nociva por ingesta y provoca irritación de ojos y piel. Se acumula en el cuerpo, aunque por el momento no se han encontrado evidencias de efectos cancerígenos directos en animales de laboratorio. Sí se sabe que es capaz de atravesar la barrera fetal provocando efectos perjudiciales para el feto, como reducción del peso y un retardo en la osificación [182].

Dado que el DCP es un derivado organoclorado del fenol presenta unos efectos nocivos similares para el medio ambiente: es un potentísimo inhibidor de la nitrificación y de la destrucción de la materia orgánica por las bacterias.

La máxima concentración permitida en agua potable por la legislación de la Unión Europea es de 1.5 µg/L. El DCP es rápidamente absorbido a través de la piel y el contacto con grandes cantidades puede resultar fatal [183]

1.5.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Las propiedades químicas del DCP vienen marcadas por la química del grupo hidroxilo y el grupo fenilo, aunque, en este caso, la influencia de los grupos cloruros, muy electronegativos, provoca una desactivación del anillo aromático ($T = 25\text{ °C}$, $pK_a = 5.8 \times 10^{-7}$).

Los fenoles distribuidos como el DCP pueden producir en condiciones suficientemente drásticas una última sustitución electrófila que daría el derivado trisustituido.

1.5.3. USO INDUSTRIAL

Los derivados halogenados del fenol son utilizados a nivel industrial como desinfectantes y antisépticos y también como intermedios de síntesis orgánicas.

Precisamente la principal aplicación del DCP actualmente es la preparación del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético. También es un producto de la fotodegradación de antibacterias y antihongos preparados con triclosan junto con el 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina [184, 185]

Su uso se extiende a diferentes sectores industriales en que se utiliza como protector de la madera, como fungicida para la piel curtida y para el control de las algas.

1.6. ENFOQUE Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

Dentro de la problemática actual de la contaminación de aguas, se ha visto que la fotocatalisis heterogénea puede ser una tecnología muy útil para su tratamiento. A lo largo de este capítulo se han descrito las potencialidades de la fotocatalisis para recuperar la calidad del agua de acuerdo con los principios de Química Verde y Sostenibilidad. De todos modos, también se han señalado algunos aspectos de la fotocatalisis que deben ser mejorados antes de su aplicación comercial. Por un lado, es imprescindible mejorar las propiedades del fotocatalizador, principalmente su rendimiento cuántico, ya que, básicamente debido a la recombinación electrón/hueco, es inferior al de otros AOPs. Por otro lado, dada la complejidad del proceso, se ha visto como su modelización es difícil, especialmente en lo referente a la inclusión de la radiación. Obviamente, disponer de modelos cinéticos, que describan el comportamiento del sistema (incluida la luz), es un paso previo imprescindible para desarrollar las herramientas necesarias para el diseño y optimización de fotorreactores a escala comercial.

Centrándose en el segundo punto, este trabajo trata de estudiar los mecanismos en que se basa la fotocatalisis de cara a tener una mejor comprensión del efecto de las diferentes variables del proceso y, muy especialmente, busca definir y medir el papel que juega la luz en el proceso. Por ello, uno de los objetivos principales de este trabajo es conseguir modelos cinéticos sencillos que incluyan la radiación y sean fácilmente extrapolables a otros sistemas, siempre con la intención última de permitir comparar diferentes fotorreactores y permitir su escalado.

Nota a la traducción de vocablos sobre la distribución de luz en una suspensión:

En este trabajo se definen los siguientes conceptos como sigue:

- ▶ **Difusión de radiación:** hace referencia al termino inglés “scattering”: se da cuando una forma de radiación, como la luz, se ve forzada a desviarse de la trayectoria rectilínea que sigue por una o más no uniformidades en el medio a través del cual viaja.
- ▶ **Dispersión de radiación:** hace referencia al termino inglés “dispersion”. Fenómeno debido a la relación de dependencia que existe entre el índice de refracción de la sustancia y las longitudes de onda (λ) de las ondas luminosas. Por lo tanto, si un haz de luz blanca atraviesa un medio dispersor, como, por ejemplo, un prisma, los colores se separan debido a que tienen diferentes índices de refracción.
- ▶ **Reflectancia:** es la fracción de radiación incidente reflejada por una superficie. En este trabajo se refiere a la luz que, al entrar en una suspensión, “rebota” en las primeras capas de la suspensión y abandona el sistema rápidamente. Incluye la reflectancia difusa, mayoritaria en fotocatalisis.

Se realiza esta aclaración ya que en inglés la diferencia entre “scattering” y “dispersion” es clara, pero en castellano frecuentemente se aplica el término “dispersión” para ambos, lo cual puede causar confusión. Por ello se escoge la denominación “difusión”, palabra que también se aplica en castellano frecuentemente como traducción de “scattering”. La RAE recomienda el vocablo “esparcimiento” para la traducción de scattering, pero, a día de hoy, no se ha generalizado su uso, por lo que se desestima.

Por último aclarar que el término “**forwardscattering**” no se traducirá por no encontrarse un vocablo adecuado. Por coherencia, tampoco “**backscattering**” se traducirá, a pesar de poder utilizar el vocablo “retrodifusión”.

1.7. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1

- 1- Datos tomados del sitio web de US Geological Survey. Fuente original: Gleick, P. H., (1996). "Water resources". Encyclopedia of Climate and Weather by Oxford University Press. New York. 2, 817-823.
- 2- Instituto Nacional de Estadística:
<http://www.ine.es/jaxi/menu.do?type=pcaxis&path=/t26/p067/p01&file=inebase&L=0>
- 3-The NATO/CCMS (Committee on the Challenges of Modern Society) Pilot. "Environment and Security in the International Context". Enero (1996).
- 4- Unicef and WHO. WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation. (Update 2010) "Progress on sanitation and drinking water". ISBN 978 92 4 156395 6.
- 5- Agudo, P.A. (2010) "Crisis Global del Agua" editado por Cristianismo y Justicia. Mayo.
- 6- Varios autores. "WWAP: Water in a changing world" editado por UNESCO, ISBN: 978-9-23104-095-5.
- 7- FNCA, Declaración Europea por la Nueva Cultura del Agua, Zaragoza, Fundación Nueva Cultura del Agua, 2005.
- 8- World Commission on Environment and Development (1987) "Our common future. General Assembly" 96th plenary meeting 11 December 1987 (A/RES/42/187).
- 9- Primo Martínez, O. (2008) "Mejoras en el tratamiento de lixiviados de Vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada". Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.
- 10- Clark, J. H. (1999) "Green Chemistry: challenges and opportunities". Green Chemistry. 1,1-8.
- 11- Poliakov, M.; Licence, P. (2007), "Sustainable technology: Green chemistry", Nature. 450, 810-812.
- 12- Gutiérrez Tauste, D. (2008) "Development of soft chemical processes: preparation of tio₂ films and powders at low temperature". Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona.
- 13- Anastas, P.; Warner, J.C. (1998) "Green Chemistry Theory and Practice". Oxford University Press. New York. ISBN 0-19-850698-8.
- 14- Peiró Muñoz, A.M. (2003) "Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde". Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona.
- 15- World Water Assessment Programme. (2009) "The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World". UNESCO. Earthscan, 13.
- 16- Comninellis C.; Kapalka A.; Malato S.; Parsons S.; Poullos I.; Mantzavinos D. (2008). "Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D". Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 83, 769 – 776.
- 17- Suty H.; De Traversay C.; Cost M. (2004). "Applications of advanced oxidation processes: present and future". Water Science and Technology. 49, 227 – 233.
- 18- Andreozzi R.; Caprio V.; Insola A.; Marotta R. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". Catalysis Today. 53, 51 – 59.
- 19- Ravelli, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. (2009) "Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry" Chemical Society Reviews. 38.
- 20- Glaze W.H. (1987) "Drinking water treatment with ozone". Environmental Science and Technology. 21, 224-230.
- 21- Glaze W.H.; Kwang J.W.; Chapin D.H. (1987). "Chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation". Ozone Science and Technology. 9, 335-352.
- 22- Lengrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. (1993) "Photochemical processes for water treatment". Chemical Reviews. 93, 671-698.
- 23- Pera-Titus, M.; Garcia-Molina, V.; Baños, M.A.; Giménez, J.; Esplugas, S. (2004) "Degradation of Chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review". Applied Catalysis, B: Environmental. 47, 219-256.
- 24- Poyatos, J.M.; Muñoz, M.M.; Almecija, M.C.; Torres, J.C.; Hontoria E; Osorio, F. (2010) "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, Water, Air, & Soil Pollution". 205, N 1-4, 187-204.

- 25- Vidal A.; Sanchez B.; Romero M.; Blanco J.; Malato S. (1994) "Proceedings of 1st Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air remediation".
- 26- Pey Clemente, J. "Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles" Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Valencia.
- 27- Blanco J.; Malato S.; Estrada C.A.; Bandala E.R.; Gelover S.; Leal T. (2001) "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea". Ed. Miguel A. Blesa. Cyted. La Plata. Argentina. Capítulo 3, 51-76.
- 28- Tarr, M.A. (2003) "Chemical Degradation Methods for Waste Pollutants: Environmental and Industrial Applications". Marcel Dekker Inc. New York.
- 29 - Parsons, S. (2004) "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment". IWA Publishing. London.
- 30- Gogate, P.R.; Pandit, A.B. (2004) "A review of imperative technologies for wastewater treatment: I. Oxidation technologies at ambient conditions". *Advances in Environmental Research*. 8, 501-55.
- 31- Gogate, P.R.; Pandit, A.B. (2004) "A review of imperative technologies for wastewater treatment: II. Hybrid methods". *Advances in Environmental Research*. 8, 553-597
- 32- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. (1999) "Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today*. 53, 51-59.
- 33- Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. (2009) "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes". *Environment International*. 35 402-417.
- 34- Ollera, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A. (2010) "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review". *Science of The Total Environment*.
- 35- EPA Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes. (1998) United States Environmental Protection Agency. Cincinnati. EPA/625/R-98/004.
- 36- Litter, M.A. (2005) "Tecnologías avanzadas de oxidación:tecnologías solares". Libro de Simposio Internacional Solar Safe Water (CNEA, CIEMAT). Iguazú, Argentina. Octubre, 17-19.
- 37- Jasim, S.Y.; Irabelli, A.; Yang, P.; Ahmed, S.; Schweitzer, L. (2006) "Presence of pharmaceuticals and pesticides in Detroit riverwater and the effect of ozone on removal". *Ozone: Science; Engineering*. 28: 415-23.
- 38- Hua. W.; Bennett, ER.; Letcher, JR. (2006) "Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit river, Ontario, Canada". *Water Research*. 40: 2259-66.
- 39- Peyton, G.R.; Glaze, W.H. (1988) "Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone". *Environmental Science & Technology*. 22, 761-767.
- 40- Straehelin, S.; Hoigné, J. (1982) "Mechanism and kinetics of decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide" *Environmental Science & Technology*. 16, 676-681.
- 41- Vogelpohl, A. (2007) "Applications of AOPs in wastewater treatment". *Water Science and Technology*. 55(12), 207- 211.
- 42- Yonar, T.; Yonar, G. K.; Kestioglu, K.; & Azbar, N. (2005). "Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes". *Coloration Technology*. 121,258-264.
- 43- Walling, C. (1975). "Fenton's reagent revisited". *Accounts of Chemical Research*. 8, 125.
- 44- Bacardit Peñarroya, J. (2007) "Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewaters". Tesis Doctoral Universitat de Barcelona. ISBN: 9788469091388.
- 45- Gogate P.R.; y Pandit A.B. (2004a). "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions". *Advances in Environmental Research*. 8, 501 - 551.
- 46- Barry, T.I.; Stone, F.S. (1960) *Proceedings of the Royal Society A*. 255, 124.
- 47- Romero-Rossi, F.; Stone, F.S. (1960) *Actes 2º Congr. Intern. Catalyse Paris*. II, 1481.
- 48- Munuera, G.; Bickley, R.I.; Stone, F.S.; *Catal. J.* (1973) 31, 398.

- 49- Doerfler, W. ; Hauffe, K. ; Catal. J. (1964) 3, 156.
- 50- Doerfler, W. ; Hauffe, K. ; Catal. J. (1964) 3, 171.
- 51- Formenti, M. ; Juillet, F. ; Teichner, S.J. (1970) *Comptes Rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*. 270, 138.
- 52- Djeghri, N.; Formenti, M.; Juillet, F.; Teichner, S.J. (1974) *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 58, 185.
- 53- Fujishima, A.; Honda, K.; Kikuchi, S. (1969) *Kogyo Kagaku Zasshi*. 72, 108.
- 54- Herrmann, J.M.; (2010) "Fundamentals and misconceptions in photocatalysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 216, 85–93.
- 55- Carey, J. H.; Lawrence, J.; Tosine, H. M. (1976) "Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 16 (6), 697-701.
- 56- Blanco J.; Malato S.; Fernández P.; Vidal A.; Morales A.; Trincado P.; Oliveira J.C.; Minero C.; Musci C.; Casalle C.; Brunotte S.; Tratzky S.; Dischinger N.; Funken K.H.; Sattler C.; Vincent M.; Collares-Pereira J.F.; Mendez J.F.; Rangel C.M. (1999) "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy*. 67(4-6) 317-330.
- 57- Blake, D.M. (1994-95-97-99-2001) "Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air". National Renewable Energy Laboratory, Golden Co. NREL/TP-430-22197
- 58- Graetzel, M. (1983) "Energy Resources through fotochemistry and Catalysis". Ed. Academic Press. New York. 28.
- 59- Cao, L.; Huang, A.; Spiess, F.J.; Suib, S.L. (1999) "Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO₂ photocatalysts". *Journal of Catalysis*. 188:1, 48-57.
- 60- Mills, A.; LeHunte, S. (1997) "An overview of semiconductor photocatalysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology. A* 108, 1-35.
- 61 - Linsebigler, A.L.; Lu, G.; Yates, J. (1995) "Photocatalysis on surfaces: Principles, mecanismos, and selected results". *Chemical Reviews*. 95, 735-758.
- 62- Pichat, P.; Disdier, J.; Hoang-Van, C.; Mas, D.; Goutailler, G.; Gaysse, C. (2000) "Purification / deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis". *Catalysis Today*. 63, 363-369.
- 63- Vorontsov, A.V.; Savinov, E.V.; Davydov, L.; Smirniotis, P.G. (2001) "Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO₂". *Applied Catalysis, B: Environmental*. 32(1-2), 11-24.
- 64- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Braun, B.; Maldonado, M.I. (1998) "Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species". *Applied Catalysis B: Environmental*. 17:4, 349-359.
- 65- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J. (1996) "Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of atrazine". *Solar Energy*. 56(5), 411-419.
- 66- Herrmann, J.M. (2005) "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications". *Topics in Catalysis*. 34, 1-4, 49-65.
- 67- Romero, M.; Blanco, J.; Sánchez, B.; Vidal, A.; Malato, S.; Cardona, A. García, E. (1999) "Solar photocatalytic degradation of water and air pollutant challenges and perspective". *Solar Energy*. 66, 169-182.
- 68- Candal, R.J.; Bilmes, S.A.; Blesa, M.A. (2001) "Eliminación de Contaminantes por Catálisis Heterogénea". Ed. Miguel A. Blesa. Cyted. La Plata. Argentina. Capítulo 11 79, 80, 92.
- 69- Rodríguez, R.; Regazzoni, A.E.; Blesa, M.A.; "(1996) Surface Complexation at the TiO₂ (Anatase)/Aqueous Solution Interface: Chemisorption of Catechol", *Journal of Colloid and Interface Science* 177, 122-131.
- 70- Lu, M.C.; Roam, G.D. et al. (1993) "Factors affecting the photocatalytic degradation of dichlorvos over titanium dioxide supported on glass" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 76, 103-115.
- 71- Terzian, R.; Serpone, N. (1995) "Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xlenols by illuminated TiO₂ in oxygenated aqueous media" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 89, 163-175.

- 72- Portela Rodríguez, R. (2008) "Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A". Tesis Doctoral Universidad de Santiago de Compostela.
- 73- Munoz, I.; Rieradevall, J.; Torrades, F.; Peral, J.; Domenech, X. (2005) "Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes". *Solar Energy*. 79(4), 369-375.
- 74- Datos tomados del web ICIS.com, el 28/05/2011. <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076545/titanium-dioxide/pricing.html>
- 75- Rajeshwar, K. "Photoelectrochemistry and the environment". *Journal of Applied Electrochemistry*. 25 (12) 1067-1082.
- 76- Justicia Antó, I. (2004) "*Capes primes fotodegradatives de TiO₂ anatasa sensibles a la llum visible: aplicacions mediambientals*". Tesis Doctoral Universitat Autònoma de Barcelona.
- 77 Fernández Ibáñez, P. (2003) "Propiedades coloidales de partículas de tio₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas". Tesis Doctoral Universidad de Granada.
- 78 - Candal, R.; Rodríguez, J.; Colón, G.; Gelover, S.; Vigil, E.; Jiménez González, A.; Blesa, M.A. (2001) "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea". Ed. Miguel A. Blesa. CYTED. La Plata. Argentina. Capítulo 7, 147-149.
- 79- Munoz, I.; Rieradevall, J.; Torrades, F.; Peral, J.; Domenech, X. (2005) "Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes". *Solar Energy*. 79(4), 369-375.
- 80 - Blanco Gálvez, J. (2003) "Desarrollo de Colectores Solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua". Editorial CIEMAT. ISBN 84-7834-442-x.
- 81- Blanco Gálvez, J.; Malato Rodríguez, S.; Peral, J.; Sánchez, B.; Cardona, A.I. (2001) "Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones". Ed. Miguel A. Blesa. CYTED. La Plata. Argentina. Capítulo 11.
- 82- Alfano, O.M.; Vicente, M.; Esplugas, S.; Cassano, A.E. (1990) "Effect of the reflector shape on the performance of multi-lamp photoreactors applied to pollution abatement". *Industrial Engineering Chemistry*. 29 (7), 1283-1289.
- 83- Khataee, A. R.; Fathinia, M.; Aber, S. (2010) "Kinetic Modeling of Liquid Phase Photocatalysis on Supported TiO₂ Nanoparticles in a Rectangular Flat-Plate Photoreactor". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49 (24), 12358-12364.
- 84- Brosillon, S.; Lhomme, L.; Wolbert, D. "Modelling of a falling thin film deposited photocatalytic step reactor for water purification: Pesticide treatment". *Chemical Engineering Journal*. 169 (1-3), 216-225.
- 85- Lei L.; Wang, N.; Zhang, X.M.; Tai Q.; Tsai, D.P.; Chan, H.L.W. (2010) "Optofluidic planar reactors for photocatalytic water treatment using solar energy" *biomicrofluidics*. 4, 043004.
- 86 - Imoberdorf, G.E.; Cassano, A.E.; Irazoqui, H.A.; Alfano, O.M. (2007) Optimal design and modelling of annular photocatalytic wall reactors". *Catalysis Today*. 129 (1-2), 118-126.
- 87- Li Puma, G.; Toepfer, B.; Gora, A. (2007) "Photocatalytic oxidation of multicomponent systems of herbicides: Scale-up of laboratory kinetics rate data to plant scale". *Catalysis Today*. 124 (3-4), 124-132.
- 88- Marugan, J.; Van Grieken, J.; Cassano, A.E.; Alfano, O.M. (2009) "Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions". *Catalysis Today*. 144, 87-93.
- 89- Blanco Gálvez, J. (2005) "El reactor solar fotocatalítico: estado del arte". Libro de Simposio Internacional Solar Safe Water, Solar Safe Water Project (CNEA, CIEMAT), Iguazú, Argentina. Capítulo XVII. 17-19 octubre.
- 90- Malato Rodriguez, S.; Blanco Galvez, J.; Maldonado Rubio, M. I.; Fernandez Ibanez, P.; Alarcon Padilla, D.; Collares Pereira, M.; Farinha Mendes, J.; Correia De Oliveira, J. (2004) "Engineering of solar photocatalytic collectors". *Solar Energy*. 77 (5), 513-524.
- 91- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. (2002) "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview". *Applied Catalysis B: Environmental*. 37 (1), 1-15.
- 92- Vidal, A.; Díaz, A.I.; El Hraiki, A.; Romero, M.; Muguruza, I.; Senhaji, F.; González, J. (1999) "Solar Photocatalysis for Detoxification and Disinfection of Contaminated Water: Pilot Plant Studies". *Catalysis Today*. 54 (2-3), 283-290.

- 93- Jubran, B.A.; Ismail, A.F.; Pervez, T. (1999) "Prediction of the Performance of a Solar Water Detoxification System Under Malaysian Climatic Conditions". *Energy Conversion and Management*. 41 (1), 1-12.
- 94- Singh Thakur, R.; Chaudhary, R.; Singhl, C. (2010) "Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review". *Journal of renewable and sustainable energy* 2, 042701.
- 95- Litter, M. A. (2005) "Remoción de contaminantes metálicos". Libro de Simposio Internacional Solar Safe Water. Solar Safe Water Proyect (CNEA, CIEMAT). Iguazú, Argentina. Capítulo XII, 17-19.
- 96- Barakat, M.A. "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater" *Arabian Journal of Chemistry*. In Press, Corrected Proof. Available online 2010.
- 97- López-Muñoz, M.J.; Aguado, J.; Arencibiab, A.; Pascuala, R.; (2011) "Mercury removal from aqueous solutions of HgCl₂ by heterogeneous photocatalysis with TiO₂". *Applied Catalysis, B: Environmental*. 104 (3-4), 220-228.
- 98- Sánchez, B.; Cardona, A.I.; Peral, J.; Litter, M.I. (2001) "Purificación de gases por fotocatalisis heterogenea: Estado del arte". Ed. Miguel A. Blesa. CYTED. La Plata. Argentina. Capítulo 2.
- 99- Jinhan Mo, Yiping Zhang, Qiujian Xu, Jennifer Joaquin Lamson, Rongyi Zhao, "Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review", *Atmospheric Environment*, Volume 43, Issue 14, May 2009, Pages 2229-2246, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.034
- 100- Queffeuou, A.; Geron, L.; Archambeau, C.; Le Gall, H.; Marquaire, P.M.; Zahra, O. (2010) "Kinetic Study of Acetaldehyde Photocatalytic Oxidation with a Thin Film of TiO₂ Coated on Stainless Steel and CFD Modeling Approach". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49 (15), 6890-6897.
- 101- Vincent, G.; Queffeuou, A.; Marquaire, P.M.; Zahra, O. (2007) "Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK)". *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 191 (1), 42-50.
- 102- Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. (2005) "Overview and Future Prospects" *Japanese Journal of Applied Physics*. 44 (12), 8269-8285.
- 103- Matsunaga, T.; Tomoda, R.; Nakajima, T.; Wake, H. (1985) "Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders". *FEMS Microbiology Letters*. 29(1-2), 211-214.
- 104- Guiovana Rincón, A.; Giraldo, S.A.; Pulgarín, C. (2005) "Desinfección de agua por fotocatalisis. Aspectos básicos". Libro de Simposio Internacional Solar Safe Water, Solar Safe Water Proyect (CNEA, CIEMAT). Iguazú, Argentina. Capítulo XIII, 17-19.
- 105- Rincon, A.G.; Pulgarin, C. (2006) "Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water". *Applied Catalysis, B: Environmental*. 63 (3-4), 222-231.
- 106- Moncayo-Lasso, A.; Sanabria, J.; Pulgarin, C.; Benitez, N. (2009) "Simultaneous E-coli inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor, a new way for enhancing solar disinfection of natural water". *Chemosphere*. 77, 296-300.
- 107- Rincón, A.; Pulgarin, C. (2007) "Absence of E. coli regrowth after Fe³⁺ and TiO₂ solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor". *Catalysis Today*. 124, 204-214.
- 108- Rincón, A.; Pulgarin, C. (2007) "Fe³⁺ and TiO₂ solar-light assisted inactivation of E.coli at field scale. implications in solar disinfection at low temperatures of large quantities of water". *Catalysis Today*. 122, 128-136.
- 109- Malato, S.; Fernandez-Ibañez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W. (2009) "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends". *Catalysis Today*. 147 (1), 1-59.
- 110- Navntoft, C.; Ubomba-Jaswa, E.; McGuigan, K. G.; Fernandez-Ibañez, P. (2008) "Effectiveness of solar disinfection using batch reactors with non-imaging aluminium reflectors under real conditions: natural well-water and solar light". *Journal of Photochemistry and Photobiology B*. 93 (3), 155-161.
- 111- Byrne, J.A.; Fernandez-Ibañez, P.A.; Dunlop, P.S.M.; Alrousan, D.M.A.; Hamilton, J.W.J. (2011) "Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review". Hindawi Publishing Corporation *International Journal of Photoenergy*.

- 112- Cowan, A.J.; Tang, J.; Leng, W.; Durrant, J.R.; Klug, D.R. (2010) "Water Splitting by Nanocrystalline TiO₂ in a Complete Photoelectrochemical Cell Exhibits Efficiencies Limited by Charge Recombination". *The Journal of Physical Chemistry*. 114 (9), 4208-4214.
- 113- Ni, M.; Leung, M.K.H.; Leung, D.Y.C.; Sumathy, K. (2007) "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11 (3), 401-425.
- 114- Osterloh, F.E. (2008) "Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water" *Chemistry of Materials*, 20, 35-54.
- 115- Sakai, N.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. (2003) "Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO₂ thin film surfaces by the reciprocal of contact angle" *Journal of Physical Chemistry B*. 107, 1028.
- 116- Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. (1997) "Light-induced amphiphilic surfaces [4]". *Nature*. 388(6641), 431-432.
- 117- Cho, S.; Choi, W. (2001) "Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composites". *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 143 (2-3), 221-228.
- 118- Zhao, X.u.; Li, Z.; Chen, Y.; Shi, L.; Zhu, Y. (2007) "Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 268 (1-2), 101-106.
- 119- TOTO Inc.: www.toto.co.jp. Nippon Sheet Glass Co., Ltd.: www.nsg.co.jp/en/, Pilkington Glass Co., Ltd.: www.pilkington.com/international+products/activ/default.htm.
- 120- Blake, D.M.; Maness, P.-C.; Huang, Z.; Wolfrum, E.J.; Huang, J.; Jacoby, W.A. (1999) "Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells". *Separation and Purification Methods*. 28 (1), 1-50.
- 121- Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. (1999) "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications", BKC Inc. Tokyo, Japan.
- 122- Herrmann, J.M.; Duschamp, C.; Karkmaz, M.; Hoai, B.T.; Lachheb, H.; Puzenat, E.; Guillard. (2007) "Environmental green chemistry as defined by Photocatalysis". *Journal of Hazardous Materials*. 146, 624-629.
- 123- Palmisano, G.; Augugliaro, V.; Pagliaro, M.; Palmisano, L. (2007), "Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry", *Chemical Communications*, 3425-3437.
- 124- Monticone, S.; Tufeu, R.; Kanaev, A.V.; Scolan, E.; Sanchez, C. (2000) "Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist?". *Applied Surface Science*. 162-163, 565-570.
- 125- Hussain, M.; Ceccarelli, R.; Marchisio, D.L.; Fino, D.; Russo, N.; Geobaldo, F. (2010) "Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles". *Chemical Engineering Journal*. 157 (1), 45-51.
- 126- Chen, E.; Su, H.; Zhang, W.; Tan, T. (2011) "A novel shape-controlled synthesis of dispersed silver nanoparticles by combined bioaffinity adsorption and TiO₂ photocatalysis". *Powder Technology*. In Press. Corrected Proof. Available online 18 May.
- 127- Shapovalov, V.I. "Nanopowders and films of titanium oxide for photocatalysis: A review" *Glass Physics and Chemistry*. 36 (2), 121-157.
- 128- Lin, L.; Lin, W.; Xie, J.L.; Zhu, Y.X.; Zhao, B.Y.; Xie, Y.C. (2007) "Photocatalytic properties of phosphor-doped titania nanoparticles." *Applied Catalysis, B: Environmental*. 75 (1-2), 52-58.
- 129- Xu, J.-H.; Li, J.; Dai, W.-L.; Cao, Y.; Li, H.; Fan, K. (2008) "Simple fabrication of twist-like helix N,S-codoped titania photocatalyst with visible-light response" . *Applied Catalysis, B: Environmental*. 79 (1), 72-80.
- 130- Kowalska, E.; Prieto Mahaney, O.O.; Abe, R.; Ohtani, B. (2010) "Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces". *Physical Chemistry Chemical Physics*. 12, 2344-2355.
- 131- Jian-Wen, S.; Jing-Tang, Z.; Yan, H.; Yu-Cui, Z. (2007) "Influence of Fe³⁺ and Ho³⁺ co-doping on the photocatalytic activity of TiO₂" *Materials Chemistry and Physics*. 106, 247-249.
- 132- Lei, L.; Wang, N.; Zhang, X. M. ; Tai, O.; Tsai, D.P.; Chan, H.L.W. (2010) "Optofluidic planar reactors for photocatalytic water treatment using solar energy". *Biomicrofluidics*. 4 (4).

- 133- Rowan, J.B; Harris, A.T. (2009) "Review of Major Design and Scale-up Considerations for Solar Photocatalytic Reactors". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48 (19), 8890–8905.
- 134- Deubener, J.; Hensch, G.; Moiseev, A.; Bornhoft, H. (2009) "Glasses for solar energy conversion systems". *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (7), 1203-1210.
- 135- McCullagh, C.; Robertson, P.K.J.; Adams, M.; Pollard, P.M.; Mohammed, A. (2010) "Development of a slurry continuous flow reactor for photocatalytic treatment of industrial waste water". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 211 (1,5), 42-46.
- 136- Marugan, J.; Van Grieken, R.; Cassano, A.E.; Alfano, O.M. (2009) "Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions". *Catalysis Today*. 144 (1-2), 87-93.
- 137- Li, D.; Xiong, K.; Li, W.; Yang, Z.; Liu, C.; Feng, X.; Lu, X. (2010) "Comparative Study in Liquid-Phase Heterogeneous Photocatalysis: Model for Photoreactor Scale-Up ". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49 (18), 8397-8405
- 138- Coleman, H.M.; Chiang, K.; Amal, R. (2005) "Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water". *Chemical Engineering Journal*. 113, 65–72.
- 139- Losito, I.; Amorisco, A.; Palmisano, F.; Zambonin, P.G. (2005) "X-ray photoelectron spectroscopy characterization of composite TiO₂-poly (vinylidene fluoride) films synthesised for applications in pesticide photocatalytic degradation". *Applied Surface Science*. 240 (1-4), 180-188.
- 140- Shana, A.Y.; Ghazi, T.I.M.; Rashid, S.A. (2010) "Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review". *Applied Catalysis A: General*. 389 (1-2) 1-8.
- 141- Sankapal, S.B.; Steiner, M.C.; Ennaoui, A. (2005) "Synthesis and characterization of anatase-TiO₂ thin films". *Applied Surface Science*. 239, 165-170.
- 142- Kwon, C.H.; Shin, H.; Kim, J.H.; Choi, W.S.; Yoon, K.H. (2004) "Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide". *Materials Chemistry and Physics*. 86 (1), 78-82.
- 143- Nikazar, M.; Gholivand, K.; Mahanpoor, K. (2008) "Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO₂ supported on clinoptilolite as a catalyst". *Desalination*. 219 (1-3), 293-300.
- 144- Augugliaro V, Garcia-Lopez E, Loddo V, Malato-Rodriguez S, Maldonado I, Marci G, et al. "Degradation of lincomycin in aqueous medium: coupling of solar photocatalysis and membrane separation". *Sol Energy* 005;79:402–8.
- 145- Fernández-Ibañez, P.; Blanco, J.; Malato, S.; De las Nieves, F.J. (2000) *Entropie*. 36, 22-26.
- 146- Molinari, R.; Pirillo, F.; Loddo, V.; Palmisano, L. (2006) "Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor". *Catalysis Today*. 118, 205–13.
- 147- Friedmann, D.; Mendive, C.; Bahnemann, D. (2010) "TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis". *Applied Catalysis B: Environmental*. 99 (3-4), 398-406.
- 148- Gaya, U.I.; Abdullah, A.H. (2008) "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 9 (1), 1-12.
- 149- Roda, G.C.; Santarelli, F. (2007) "A Rational Approach to the Design of Photocatalytic Reactors". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46 (23), 7637-7644.
- 150- Colina-Marquez, J.; Machuca-Martinez, F.; Li Puma, G. (2009) "Photocatalytic Mineralization of Commercial Herbicides in a Pilot-Scale Solar CPC Reactor: Photoreactor Modeling and Reaction Kinetics Constants Independent of Radiation Field". *Environmental Science & Technology*. 43 (23), 8953-8960.
- 151- Fox, M.A.; Dulay, M.T. (1993) "Heterogeneous Photocatalysis". *Chemical Reviews*. 93, 341-357.
- 152- Son, H-S.; Ko, G.; Zoh, K-D. (2009) "Kinetics and mechanism of photolysis and TiO₂ photocatalysis of triclosan". *Journal of Hazardous Materials*. 166 (2-3), 954-960.

- 153 - Arslan, I.; Balcioglu, I.A.; Banhegan, D.W. (2000) "Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse fluents using novel TiO₂ photocatalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*. 26, 193-206.
- 154- Minero, C. (1995) "A Rigorous Kinetic Approach to Model Primary Oxidative Steps of Photocatalytic Degradations." *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 38, 421-430.
- 155- Emeline, A.V.; Ryabchuk, V.K.; Serpone, N. (2005) "Dogmas and Misconceptions in Heterogeneous Photocatalysis. Some Enlightened Reflections". *Journal of Physical Chemistry B*. 109, 18515-18521.
- 156- Ollis, D.F. (2005) "Kinetic Disguises in Heterogeneous Photocatalysis." *Topics in Catalysis*. 35, 217-223.
- 157- Mishchenko, M.I.; Travis, L.D.; Lacis, A.A. (2006) "Multiple scattering of light by particles: radiative transfer and coherent backscattering". Cambridge University Press.
- 158- Mishchenko, M.I. (2006) "Maxwell's equations, radiative transfer, and coherent backscattering: a general perspective". *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. V 101 (3), 540-555.
- 159- Schiavello, M.; Augugliaro, V.; Palmisano, L. (1991) "An experimental method for the determination of the photon flow reflected and absorbed by aqueous dispersions containing polycrystalline solids in heterogeneous photocatalysis". *Journal of Catalysis*. 127 (1), 332-341.
- 160- Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. (1991) "Photon absorption by aqueous TiO₂ dispersion contained in a stirred photoreactor". *AIChE Journal*. 37, 1096-1100.
- 161- Schiavello, M.; Augugliaro, V.; Loddò, V.; López-Muñoz, M.J.; Palmisano, L. (1999) "Quantum yield of Heterogeneous photocatalytic systems: Further application of an experimental method for determining the absorbed Photon flow". *Research on Chemical Intermediates*. 25, (2), 213-227.
- 162- Loddò, V.; Addamo, M.; Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. (2006) "Optical Properties and Quantum Yield Determination in Photocatalytic Suspensions". *AIChE Journal*. 52 (7), 2565-2574.
- 163- Yokota, T.; Suzuki, S. (1995) "Estimation of Light Absorption Rate in a Tank Type Photoreactor with multiple Lamps Inside". *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 28 (3), 300-305.
- 164- Curco, D.; Gimenez, J.; Addardak, A.; Cervera-March, S.; Esplugas, S. (2002) "Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants". *Catalysis Today*. 76 (2-4), 177-188.
- 165- Giménez Ferreras, J.; Curcó, D. (2001) "Modelos cinéticos y de radiación en sistemas fotocatalíticos". Ed. Miguel A. Blesa. CYTED. La Plata. Argentina. Capítulo 9.
- 166- Cassano, A.E.; Alfano, O.M.; Brandi R.J.; Martín, C.A. (2001) "Diseño de reactores para fotocatalisis: conceptos fundamentales". Ed. Miguel A. Blesa. CYTED. La Plata. Argentina. Capítulo 10.
- 167- Pasquali, M.; Santarelli, F.; Porter, J.F.; Yue, P.L. (1996) "Radiative transfer in photocatalytic Systems", *AIChE J*. 42, 532-537.
- 168- Yang, Q.; Ang, P.L.; Ray, M.B.; Pehkonen, S.O. (2005) "Light distribution field in catalyst suspensions within an annular photoreactor" *Chemical Engineering Science*. 60, 5255-5268.
- 169- Puma, G.L.; Brucato, A. (2007) "Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption-scattering models". *Catalysis Today*. 122 (1-2), 78-90.
- 170- Colina-Marquez, J.; Machuca-Martinez, F.; Puma, G.L. (2009) "Photocatalytic Mineralization of Commercial Herbicides in a Pilot-Scale Solar CPC Reactor: Photoreactor Modeling and Reaction Kinetics Constants Independent of Radiation Field". *Environmental Science & Technology*. 43 (23), 8953-8960.
- 171- Colina-Marquez, J.; Machuca-Martinez, F.; Puma, G.L. (2010) "Radiation Absorption and Optimization of Solar Photocatalytic Reactors for Environmental Applications". *Environmental Science & Technology*. 44 (13), 5112-5120.
- 172- Machuca, F.; Colina-Marquez, J.; Mueses, M. (2008) "Determination of quantum yield in a heterogeneous photocatalytic system using a fitting-parameters model". *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 11, 42-48.
- 173- Romero, R.L.; Alfano, O.M.; Cassano, A.E. (2009) "Photocatalytic Reactor Employing Titanium Dioxide: From a Theoretical Model to Realistic Experimental Results" *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 10456-10466.

- 174- Sagawe, G.; Satuf, M.L.; Brandi, R.J.; Muschner, J.P.; Federer, C.; Alfano, O.M.; Bahnemann, D.; Cassano, A.E. (2010) "Analysis of Photocatalytic Reactors Employing the Photonic Efficiency and the Removal Efficiency Parameters: Degradation of Radiation Absorbing and Nonabsorbing Pollutants". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49, 6898–6908.
- 175- Satuf, M.L.; Pierrestegui, M.J.; Rossini, L.; Brandi, R.J.; Alfano, O.M. (2011) "Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO₂ suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation". *Catalysis Today*. 161 (1), 121–126.
- 176- Pareek, V.K.; Adesina, A.A. (2004) "Light intensity distribution in a photocatalytic reactor using finite volume". *AIChE Journal*. 50, 1273–1288.
- 177- Imoberdorf, G.E.; Taghipour, F.; Keshmiri, M.; Mohseni, M. (2008) "Predictive radiation field modeling for fluidized bed photo-catalytic reactors." *Chemical Engineering Science*. 63, 4228–4238.
- 178- Cox, S. (2007) "Design and Analysis of a photocatalytic bubble reactor". Tesis Doctoral University of New South Wales.
- 179- Raithby, G.D.; Chui, E.H. (1990) "A Finite-volume Method for Predicting a Radiant Heat Transfer in Enclosures with Participating Media". *Journal of Heat Transfer*. 112, 415–423.
- 180- Chui, E.H.; Raithby, G.D. (1993) "Computation of Radiant Heat Transfer on a nonorthogonal mesh using the Finite-Volume Method". *Numerical Heat Transfer: B*. 23, 269–288.
- 181- Roychoudhuri, C.; Roy R. (2003) "The nature of light: what is a photon?" *OPN Trends*. 3, S1–S35.
- 182- Richardson, M.L. (1984) "The dictionary of Substances and their Effects". Ed. Wiley and sons. New York.
- 183- Kintz, P.; Tracqui, A.; Mangin, P. (1992) "Accidental death caused by the absorption of 2,4-dichlorophenol through the skin" *Archives of Toxicology*. 66 (4), 298–9.
- 184- Singer, H.; Muller, S.; Tixier, C.; Pillonel, L. (2002) "Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments". *Environmental Science & Technology*. 36 (23), 4998–5004.
- 185- Latch, D.E.; Packer, J.L.; Stender, B.L.; VanOverbeke, J.; Arnold, W.A.; McNeill, K. (2005) "Aqueous photochemistry of triclosan: formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin, and oligomerization products". *Environmental Toxicology and Chemistry*. 24 (3), 517–25.

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Al principio del capítulo anterior, se ha comentado la problemática que conlleva la gestión de los recursos hídricos y la necesidad de un cambio a una nueva cultura del agua, más racional, colectiva, y en consonancia con los principios de la Sostenibilidad y la Química Verde. Con esta idea de fondo, el objetivo general de este trabajo es contribuir a un mejor conocimiento y desarrollo de la fotocatalisis heterogénea, una técnica de tratamiento de aguas que cumple con muchos de los requisitos que se piden a las nuevas tecnologías: es accesible, técnicamente sencilla de implementar, es medioambientalmente aceptable y aplicable con energía solar.

Tal y como se ha explicado en la introducción, la fotocatalisis presenta todavía algunos puntos a desarrollar para lograr una madurez tecnológica que, finalmente, permita su comercialización. Entre ellos, y relacionados con el diseño de fotorreactores, se destacan las siguientes:

- 1- Los tratamientos fotocatalíticos dependen de un elevado número de variables y factores interrelacionados entre sí, que dificultan el diseño de los reactores y el análisis del proceso, siendo necesario estudiar cada caso particularmente.
- 2- Una de las variables clave es la relación de la radiación con el fotocatalizador, así como su distribución en el sistema. Se requieren métodos sencillos y extrapolables a cualquier instalación que permitan la inclusión de esta variable en los modelos de diseño y que permitan obtener constantes cinéticas reales, que no sean función de la fuente de radiación, geometría del sistema o cantidad de fotocatalizador utilizado.
- 3- Dada la complejidad de los mecanismos de degradación, es complicado obtener modelos cinéticos exactos y fiables del comportamiento del sistema, y que sean aplicables a diferentes instalaciones.

Como respuesta a estas necesidades, el trabajo se centra en los siguientes objetivos:

- Estudio de las principales variables que influyen en la fotocatalisis heterogénea para tratar contaminantes orgánicos. En este caso, se ha elegido el DCP como contaminante modelo principal, y el SMOX y fenol para el estudio de algunas variables en particular. Así, las variables cuya influencia se ha estudiado son: pH, temperatura, longitud de onda, concentración de catalizador, concentración inicial de contaminante, tamaño de partícula, caudal, volumen, sonicación, etc.
- Desarrollo de modelos cinéticos sencillos pero capaces de describir el comportamiento del sistema y de la desaparición de contaminantes, teniendo en cuenta la generación de intermedios. En concreto se presentan dos modelos: modelo de primer orden con intermedios y el modelo de proporcionalidad de orden cero.
- Desarrollo y aplicación de métodos capaces de caracterizar las suspensiones de fotocatalizador desde un punto de vista óptico, de cara a comprender mejor su funcionamiento, poder llevar a cabo comparaciones más fiables y profundas de diferentes muestras de TiO_2 o utilizar los parámetros obtenidos en modelos cinéticos. Se proponen dos métodos para ello, uno basado en mediciones actinométricas y otro en mediciones realizadas mediante espectrofotometría.
- Estudio de la interacción de la radiación con el sistema, desarrollando nuevos métodos y modelos que permitan determinar la radiación absorbida por el fotocatalizador y la radiación perdida en el sistema. Se desarrollan dos nuevos modelos, en uno se estudia la radiación absorbida por el TiO_2 en un medio altamente absorbente (solución de uranilo) y el segundo se aplica a la radiación absorbida en un medio no absorbente (TiO_2 en agua).
- Inclusión de la radiación en los modelos cinéticos, con la finalidad de lograr modelos más reales e independientes del sistema, de cara a su posible uso para el diseño y escalado.
- Contraste de los resultados obtenidos en una instalación de laboratorio con lámpara vs. una planta piloto con radiación solar, de cara a ver la viabilidad del escalado y detectar paralelismos y diferencias entre ambas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1. INSTALACIONES EXPERIMENTALES

3.1.1. REACTOR TUBULAR DE LABORATORIO (Reactor B)

La instalación experimental (figura 3.1) utilizada para realizar la mayoría de experimentos de degradación/actinométricos está formada por un reactor tubular de cuarzo o Pyrex (figura 3.2) que se encuentra dentro de un simulador solar "solarbox" de CO.FO.ME.GRA. El simulador solar está provisto de dos espejos parabólicos de material reflectante de aluminio que aseguran que la radiación emitida por la lámpara llega al reactor de forma perpendicular. La Solarbox simula las condiciones en las que el sol llega a la litosfera. Como fuente de radiación utiliza una lámpara de Xenon (Philips XOP 15-OF) de 1,5 kW, con un espectro parecido al solar (ver figura 3.3).

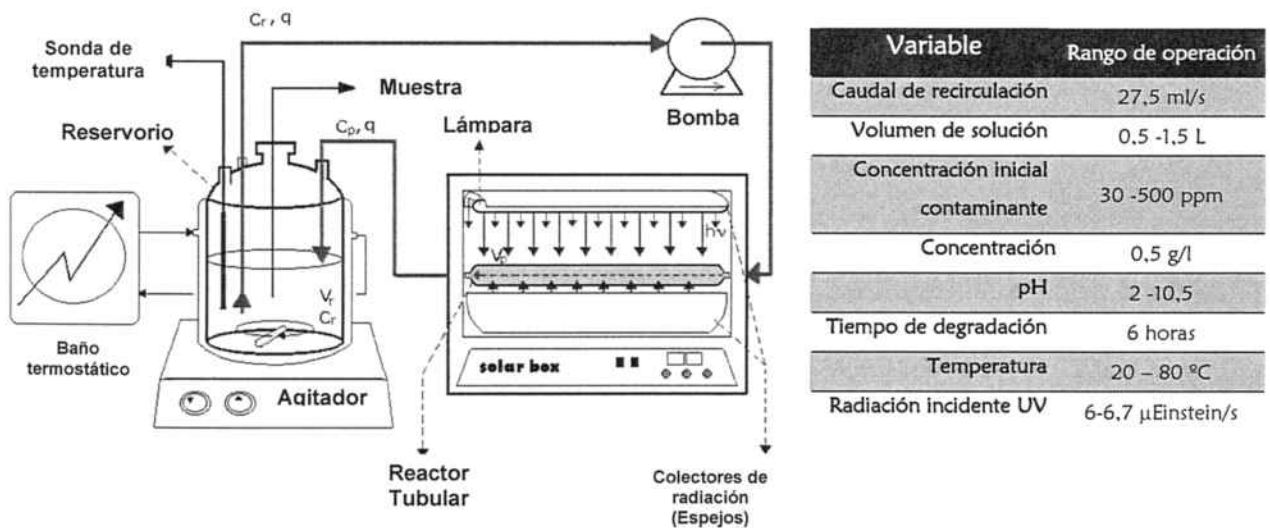


Figura 3.1. Dispositivo experimental para los experimentos de degradación del DCP con los distintos rangos de operación con que se ha trabajado

La instalación se completa con un reservorio encamisado opaco (tanque de alimentación) equipado con agitación magnética, refrigeración alimentada mediante un baño Selecta-Frigiterm 10, y sonda de temperatura y pH. La solución se hace circular por el sistema gracias a una bomba magnética ISMATEC MV-Z con variador de caudal. Para evitar la permeabilidad/adsorción de los compuestos orgánicos estudiados y la inercia de los materiales, los tubos que unen los distintos elementos son de teflon.

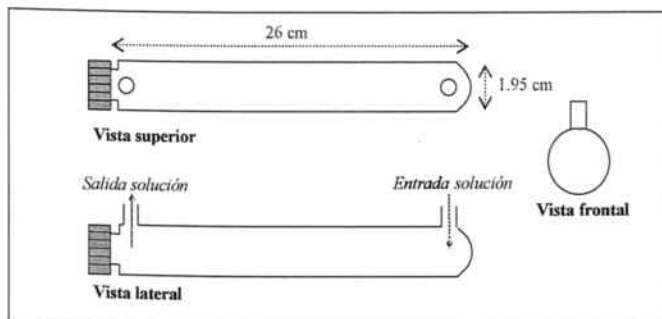
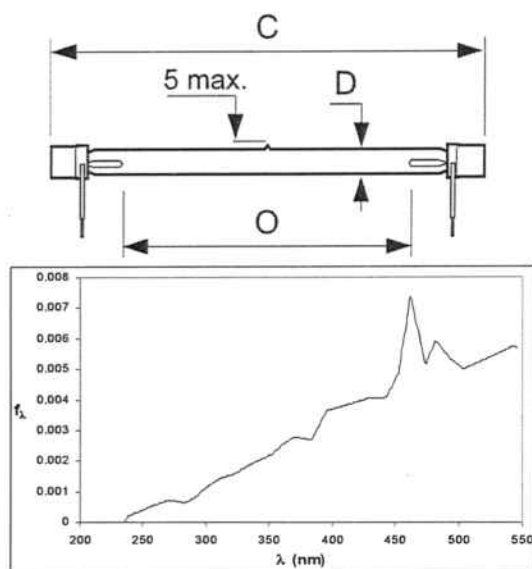


Figura 3.2. Esquema del fotoreactor.

La solución de trabajo (habitualmente 1L.) se carga inicialmente en el reservorio y se bombea al fotoreactor irradiado, donde tiene lugar la reacción de fotocatalisis. La solución se recircula de nuevo al reservorio donde se agita continuamente, asegurando la correcta suspensión del TiO_2 . La temperatura también se controla desde el reservorio, mediante un baño refrigerador que mantiene la temperatura de la camisa exterior a la temperatura deseada. Al inicio de los experimentos, la solución de trabajo (sin

fotocatalizador y a oscuras) se cargaba en el reservorio y se recirculaba durante 15 minutos para asegurar una correcta homogenización. En el caso de los experimentos de degradación, tras esta primera etapa se cargaba el fotocatalizador. Para asegurar el equilibrio de adsorción, la solución se mantenía una hora a oscuras recirculándose antes de encender la lámpara. Una vez se encendía la lámpara se iniciaba la fotodegradación y se iban tomando muestras periódicas del reservorio para su análisis, sin exceder un total del 10% del volumen inicial.

El caudal fotónico incidente en el reactor se evaluó mediante experimentos actinométricos (ver apartado 3.4). Dado que la lámpara al envejecer va perdiendo intensidad, el caudal y el espectro se evaluó de manera periódica.



Tipo	XOP-15-OF (Libre de ozono)
Potencia	1500 W /1000 W
Voltaje	4 A
Vida Media	2000 h
Temperatura de Color	5600 K
Intensidad	230-240 V
Tensión de lámpara V	105
Tensión de lámpara A	10,5
Picos de arranque	10-15 KV
Posición de funcionamiento	universal
Casquillo Especial	15,8/14,7 cable
Longitud total (C)	394 mm
Diámetro (D)	11 mm
Longitud de arco (O)	312 mm

Figura 3.3. Características principales de la lámpara XOP-15-OF utilizada en el laboratorio (según fabricante): arriba a la izquierda, esquema de la lámpara, abajo a la izquierda espectro de emisión de la lámpara Philips XOP 15-OF (Valores normalizados respecto a la potencia total irradiada para un valor máximo de $\lambda=546$ nm), a la derecha principales características de la lámpara.

En este reactor se realizaron dos tipos de experimentos: de degradación de 2,4-diclorofenol (DCP) y experimentos actinométricos. En las dos ocasiones se operó de manera analoga, variando únicamente el tiempo de cada experimento. Se realizaron experimentos actinométricos de dos tipos: homogéneos y heterogéneos. En los experimentos actinométricos heterogéneos, se cargó en el sistema 1 L de solución actinométrica con diferentes concentraciones de TiO_2 (de 0,1 a 2 g TiO_2/L). Los homogéneos consistieron en actinometrías clásicas de cara únicamente a evaluar el caudal fotónico incidente en el reactor. Dado que la lámpara al envejecer va perdiendo intensidad, el caudal fotónico se fue evaluando de manera periodica.

3.1.2. REACTOR CILÍNDRICO DISCONTINUO AGITADO (I) (Reactor D)

Se utiliza la misma Solarbox descrita en el apartado anterior. En esta ocasión se ubica en su interior un reactor cilíndrico, con agitación magnética y encamisado (ver figura 3.4). Únicamente se mantienen los espejos superiores de la solarbox. Las paredes laterales del reactor están recubiertas por aluminio y únicamente puede entrar luz por la boca superior del reactor, en un recorrido perpendicular a la superficie. En esta boca es posible colocar distintos filtros ópticos, de manera que se puede cortar una franja del espectro y estudiar así el efecto de las distintas longitudes de onda incidentes. Se utilizaron seis filtros distintos, suministrados por Schott: WG 305, WG 320, WG 350, GG 385, GG 420 y GG 435. Cada filtro deja pasar las longitudes de onda superiores al número indicado en su nombre. En la figura 3.5 se muestra la transmitancia de todos los filtros.

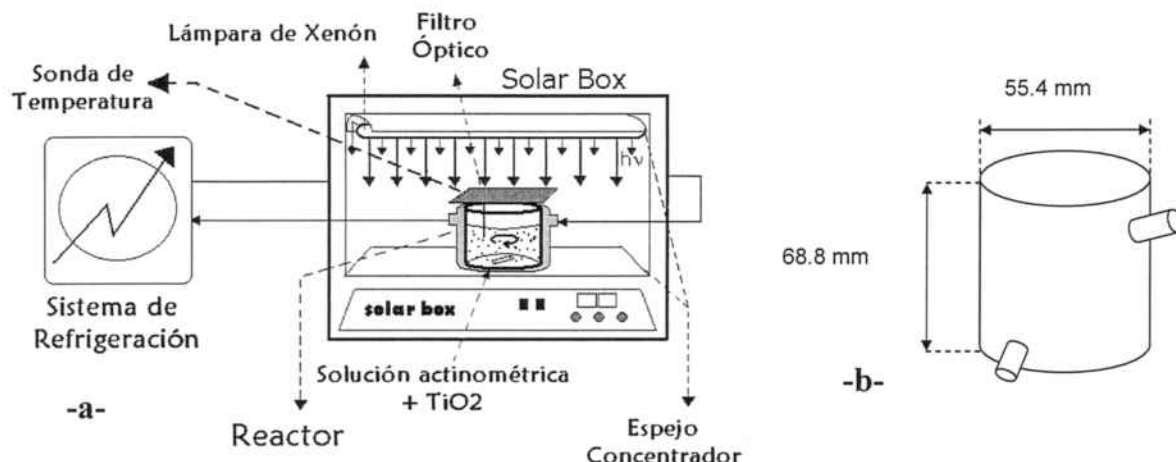


Figura 3.4. (a) Dispositivo experimental para los experimentos actinométricos con filtros ópticos. (b) dimensiones del reactor discontinuo cilíndrico.

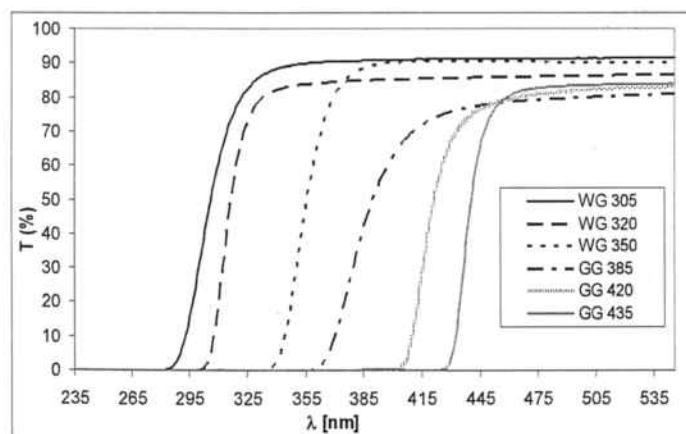


Figura 3.5. Transmitancia de los distintos filtros ópticos utilizados.

En este reactor se llevaron a cabo experimentos actinométricos, con y sin filtros; y con y sin TiO_2 . El reactor se cargaba con solución/suspensión actinométrica (100 mL) y se irradiaba durante un intervalo de tiempo deseado (siempre sin superar un 20% de la conversión de oxálico, ver apartado 3.4). Al final del experimento se apagaba la lámpara y se tomaba una muestra del reactor para su valoración.

El caudal fotónico incidente en el reactor se evaluó mediante experimentos actinométricos (ver apartado 3.4). Dado que la lámpara al envejecer va perdiendo intensidad, el caudal se fue evaluando de manera periódica.

3.1.3. REACTOR TUBULAR ENCAMISADO (Reactor E)

Utilizando de nuevo como la solarbox con lámpara de Xenon como fuente de radiación, se trabajó con un reactor tubular encamisado. Este tercer reactor está hecho de cuarzo y consiste en dos cámaras concéntricas de geometría tubular (figura 3.6). El reactor tubular interior es una réplica del reactor descrito en el apartado 3.1.1: 26 cm de longitud y un diámetro interno de 1,95 cm. La camisa exterior tiene 26,2 cm de longitud y 2,95 cm de diámetro exterior y estaba conectada al mismo reservorio con refrigeración y agitación descrito en el apartado 3.1.1.

Habitualmente, el reactor interior se llenaba con la suspensión de TiO_2 o solución cuyas propiedades ópticas querían ser estudiadas. Por la camisa exterior se hacía recircular 1 L de solución actinométrica desde el reservorio al reactor. Gracias a las pequeñas dimensiones de la camisa (0,5 cm), la mayor parte de la luz incidente conseguía cruzar la camisa e incidir sobre el reactor interno, llegando a la suspensión. Parte de la luz incidente era absorbida por el fotocatalizador, y otra era reflejada o cruzaba el reactor y acaba saliendo de nuevo a través de la camisa. Por lo tanto, la luz no absorbida por la suspensión interna podía ser medida gracias a la solución actinométrica de la camisa exterior. Dada la corta duración del experimento, se verificó que la sedimentación de TiO_2 en el reactor interno era menospreciable, a pesar de no estar agitado.

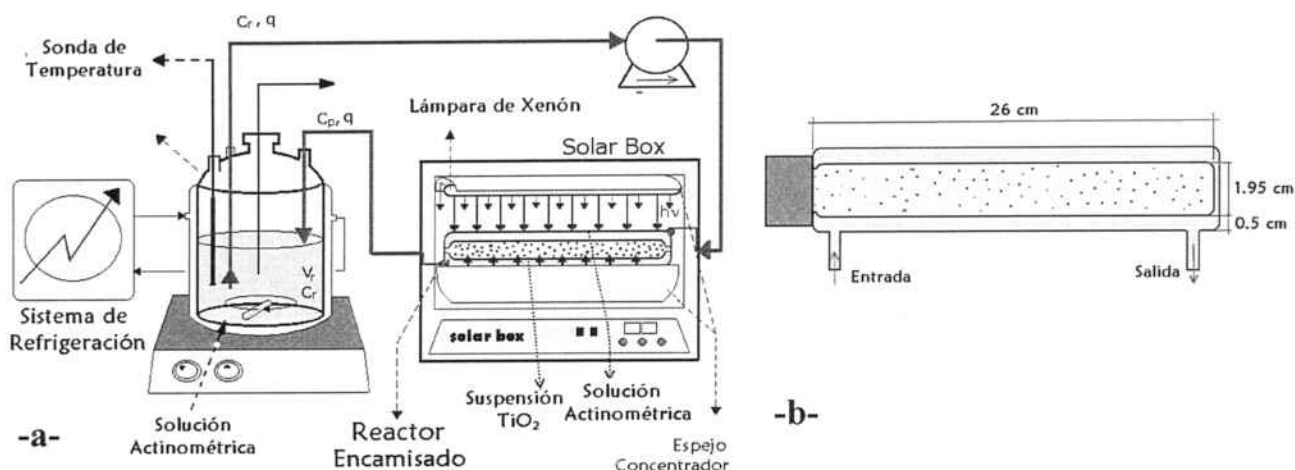


Figura 3.6. (a) Dispositivo experimental para los experimentos con reactor tubular encamisado. (b) Dimensiones del reactor tubular encamisado.

3.1.4. REACTOR CILÍNDRICO DISCONTINUO AGITADO (II) (Università di Palermo) (Reactor F)

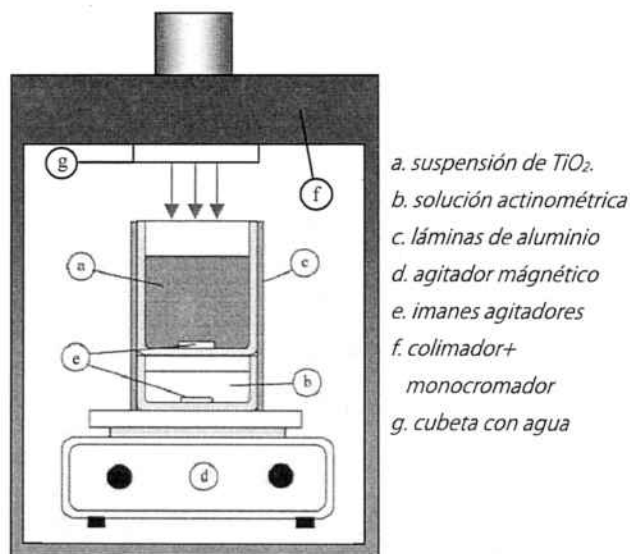


Figura 3.7. Dispositivo experimental para la medida de propiedades ópticas de las suspensiones, utilizado en la Univesità di Palermo

Para los experimentos actinométricos con ferrioxalato y de degradación realizados en la universidad de Palermo se trabajó con la siguiente instalación. Constaba de una fuente de radiación y un fotoreactor. La radiación provenía de un colimador (Oriel Corporation, U.S.A.) que aseguraba un haz de luz perpendicular al reactor, equipado con una lámpara de mercurio de alta presión de 10.000W (L5173 Hanovia). La radiación pasaba a través de un monocromador que permitía seleccionar la longitud de onda de trabajo: 370 nm o 310 nm. Encima del reactor había una cubeta con agua, el primer obstáculo que atravesaba la luz y que servía para cortar la radiación IR. El reactor, como se observa en la figura 3.7, constaba de dos recipientes cilíndricos (diámetro interno de 58 mm) de cuarzo, situados uno encima del otro. El recipiente superior contenía la suspensión fotocatalítica en estudio y el inferior la solución actinométrica.

Externamente, los reactores se cubrían con papel de aluminio.

La suspensión se irradiaba directamente (area de 26,42 cm²). El volumen de actinometría cargado era de 40 cm³. Tanto la suspensión como el actinómetro se agitaban mediante un agitador magnético consiguiendo así mantener la suspensión. La temperatura de los reactores durante los experimentos fue de unos 35°C.

Los experimentos, que buscaban conocer las propiedades ópticas de los distintos fotocatalizadores utilizados a diferentes pHs, consistían en medir el flujo fotónico que atravesaba la suspensión en función de la masa de catalizador en suspensión (la transmitancia de la suspensión). Los experimentos duraban 120s con luz a 370 nm y 180s con luz a 310 nm. Se cargaban 40 cm³ de solución actinométrica en el

reactor inferior y un volumen variable de suspensión de TiO_2 en el reactor superior (entre 50 y 240 mL de concentración fija de 0,065 g TiO_2/L). Se trabajó así en lugar de cambiar la concentración ya que se buscaba estudiar el efecto del pH y no de la concentración. En experimentos previos se comprobó que la transmitancia no es función de la concentración de catalizador sino de la masa total cargada en el reactor: a masas iguales se obtenía el mismo valor de transmitancia [1]. Por lo tanto, y dado que la concentración puede afectar el tamaño de partícula, se escogió mantener la concentración constante y variar el volumen de una suspensión de 0,065 g TiO_2/L . El volumen de suspensión varió entre 40 y 250 mL.

La suspensión se agitaba previamente durante 20 minutos con agitación a oscuras, para asegurar una distribución de tamaño de agregados comparable. Estas series se repitieron a 3 pHs diferentes para 3 fotocatalizadores distintos (Merck, Degussa P25 y Tioxide A).

También se realizaron experimentos de fotodegradación, utilizando fenol como compuesto modelo (concentración inicial de 0,2 mM). Estos experimentos duraron un máximo de 240' y con las mismas condiciones experimentales que para la medición de transmitancias. El volumen de suspensión fue de 100 cm^3 con una concentración de 0,065 g/L.

3.1.5. REACTOR CPC "Brite" (Plataforma Solar de Almería) (Reactor C)

Se realizaron experimentos de degradación y actinométricos con plantas piloto iluminadas con luz solar en la Plataforma Solar de Almería. Para ello se dispuso de 2 colectores CPC con las siguientes características (ver figura 3.8 y tabla 3.1): el dispositivo se componía de una bomba que impulsa la solución contaminante a lo largo del sistema (20 L/min) y la hace pasar por los colectores solares (CPC's), donde reciben la luz del sol y se da la degradación fotocatalítica. Cada CPC presenta una área de 3,09 m^2 , 8 tubos de Duran® conectados en serie y montados sobre una plataforma fija inclinada 37° (latitud local) para maximizar la radiación incidente. En el sistema también hay un reservorio (sin radiación) que se utiliza para poder trabajar con un volumen mayor y para enrasar el volumen de solución añadida al sistema. Los colectores solares se pueden tapar, de forma que la radiación solar que llegue al sistema sea nula. Junto al reactor, hay instalado un radiómetro UV ((KIPP&ZONEN, model CUV3) colocado en el mismo ángulo y dirección que los CPCs (37° en sentido oeste-este). Este radiómetro permite medir la energía solar GLOBAL incidente y estimar la energía total en la franja UV que estaba recibiendo el reactor.

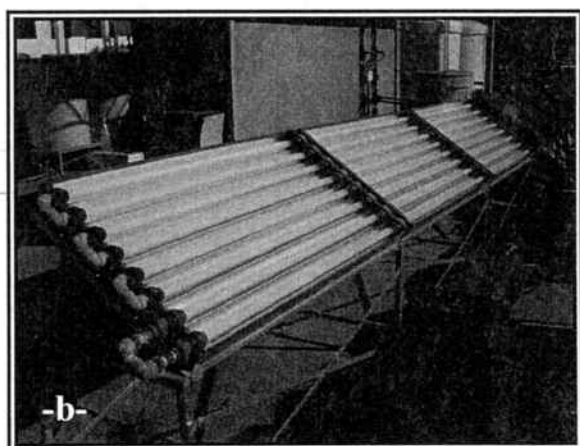
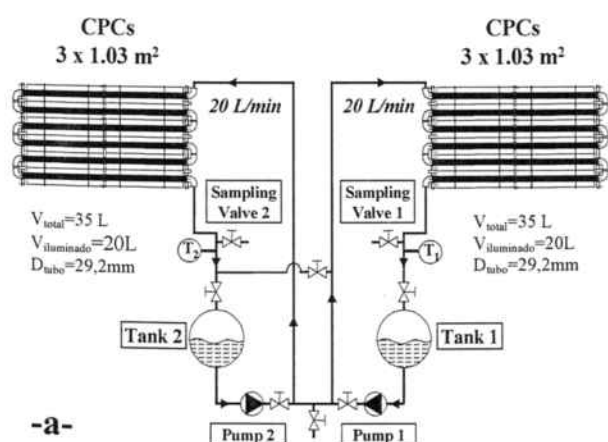


Figura 3.8. (a) Esquema del CPC "Brite" utilizado en la PSA. (b) fotografía de uno de los CPC Brite.

Al principio de los experimentos, con los colectores tapados, se añadía la solución de trabajo (35L) en el reservorio y se recirculaba a oscuras para asegurar la homogeneidad de la solución. Se tomaban muestras

periódicas y una vez la concentración de contaminante se mantenía constante, se destapaba el colector y se iniciaba la fotodegradación, tomando muestras periódicamente.

Reactor CPC "Brite"	
Nº total de tubos	8 tubos/módulo × 3 módulos = 24 tubos
Longitud total de un tubo	1500 mm
Longitud total irradiada de un tubo	1370 mm
Diámetro externo de un tubo	32 mm
Espesor de un tubo	1,4 mm
Transmitancia de u tubo	$0.900 \leq T_{\lambda} \leq 0.915$ ($\lambda \geq 350$ nm)
Reflectividad media (300-390 nm)	0,895
Area Total Irradiada de un módulo	1,0275 m ²
Area Total Irradiada de un reactor	3,0825 m ²

Tabla 3.1. Características principales del reactor CPC "Brite".

En esta instalación se realizaron dos tipos de experimentos: de degradación de DCP y actinométricos. En los experimentos actinométricos se procedió de manera análoga, añadiendo 35L de solución actinométrica con varias concentraciones de TiO₂ (de 0 a 1 g TiO₂/L).

3.2. REACTIVOS QUÍMICOS PRINCIPALES

3.2.1. FOTOCATALIZADOR

Degussa P25:

Como fotocatalizador principal se utilizó el TiO_2 comercial Degussa P25. Como se ha apuntado en el apartado 1.4.5, según el tipo de estructura de TiO_2 utilizado e, incluso según el mecanismo de síntesis empleado, el TiO_2 obtenido presentará una fotoactividad distinta. Por ello, muchos grupos de investigación han tomado como patrón el TiO_2 P25 de la compañía Degussa, una de las variedades de TiO_2 con mayor actividad fotocatalítica [2-4].

El TiO_2 puede sintetizarse por diferentes métodos, principalmente a través del método de "sulfatado" o del método de "clorado". El Degussa P25 se genera a partir del segundo mediante un proceso que Degussa ha denominado como Aerosil®. De manera resumida, consiste en producir TiCl_4 a partir de TiO_2 impuro y cloro gaseoso, y luego se produce la hidrólisis del gas TiCl_4 , dando lugar a ácido clorhídrico y TiO_2 puro.

Dado que es uno de los fotocatalizadores más utilizados, también ha sido uno de los más analizados, como, por ejemplo, en el estudio de Fernández-Ibañez [5]. Las principales conclusiones de este trabajo se mencionan a continuación. Según este estudio, las muestras analizadas contenían un 80% de anatasa y un 20% de rutilo, lo cual concuerda con valores frecuentemente encontrados en la literatura [6]. La cantidad de impurezas presentes en las muestras es siempre menor al 0,1% para N, H y S, según se comprobó en el estudio y garantiza el fabricante. También contiene pequeñas cantidades de otros óxidos ($\text{SiO}_2 < 0,2\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3\%$, Fe_2O_3).

Otro parámetro importante para las aplicaciones como fotocatalizador es el área superficial disponible. Medido mediante el método BET de adsorción de gases, ésta resultó ser de $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ [5]. En cuanto al tamaño de partícula, el fabricante indica un valor de entre 20-40 nm. Estos valores fueron corroborados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) [5], donde se apreció que las muestras presentaban partículas con una alta polidispersión y poco esféricas.

A modo de resumen, la tabla 3.2 muestra las características principales del TiO_2 Degussa P-25:

TiO ₂ Degussa P25	
Energía de Ancho de Banda	$E_g = 3,2 \text{ eV}$
Longitud de onda umbral	388 nm
Densidad	$3,5 \text{ g/cm}^3$
Constante dieléctrica relativa	10
Area Superficial BET (Brunauer Emmett Teller) SSA	$50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$
Índice de Refracción: Rutilo/Anatasa	3,87/2,5-3
Tamaño medio de partícula (TEM)	20-40 nm
Proporción Anatas:Rutilo	80-70:20-30
Densidad de estados extrínsecos (BC)	$5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, T ambiente
Densidad superficial de grupos OH ⁻	$10^{12}-10^{15} \text{ cm}^{-2}$
pH superficial (pHpzc)	6,25

Tabla 3.2. Propiedades físico-químicas del Degussa P 25 [5]]

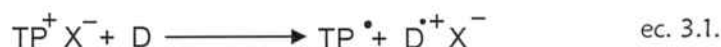
Aunque en la tabla se indica el tamaño de partícula, como se ha comentado anteriormente, el dato importante en las aplicaciones de fotodegradación es el tamaño de agregado. De hecho, como se verá en los trabajos presentados, el tamaño de agregado puede ser muy superior al de la partícula individual.

Otros Catalizadores:

Además del Degussa P-25 se trabajó con otros tipos de TiO_2 : Merck (100% anatasa, SSA 10 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), y Tioxide A (100% anatasa, SSA 8 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

Por último, también se realizaron pruebas de fotodegradación con catalizadores sintetizados en el laboratorio y con propiedades mejoradas respecto al TiO_2 : TP^+ , consistente en soportar 2,4,6-trifenilpirilio sobre sílica (TP/SiO_2) y el $\text{TP}@\beta$, consistente en encapsular 2,4,6-trifenilpirilio en zeolitas.

El **2,4,6-trifenilpirilio** es un fotosensibilizador de transferencia electrónica fotoinducida (TEF). En los procesos en los que participa se induce la reacción de un sustrato, que no absorbe luz, por transferencia electrónica desde un fotosensibilizador excitado.



La síntesis del catalizador $\text{TP}@ \beta$ se realizó en los laboratorios de la Universidad Politécnica de Valencia. La preparación del 2,4,6-trifenilpirilio en el interior de las cavidades de la zeolita Beta se llevó a cabo mediante la estrategia denominada "barco en botella" que consiste en la incorporación de los precursores de tamaño menor (chalcona y acetofenona) que si que pueden difundir a través de los poros de la zeolita formándose la molécula deseada en el interior de las cavidades. En disolución homogénea el 2,4,6-trifenilpirilio se hidroliza produciéndose la apertura del anillo; en cambio, en las cavidades de la zeolita se encuentra protegido del ataque nucleofílico del agua, manteniéndose estable.

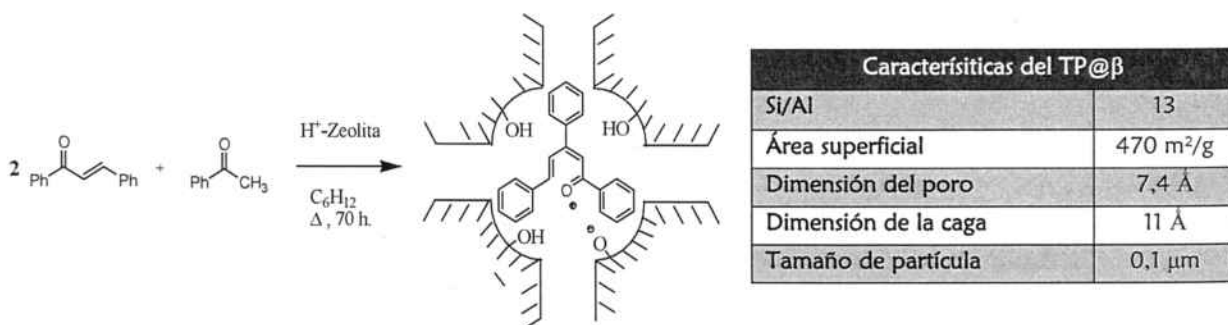


Figura 3.9. Preparación del 2,4,6-trifenilpirilio en el interior de las cavidades de la zeolita Beta. Características físicas de la zeolita beta (datos suministrados por el grupo de investigación de H. García de la UPV)

3.2.2. REACTIVOS QUÍMICOS

2,4-Diclorofenol (DCP):

Como **compuesto modelo** principal se utilizó el DCP (99%) suministrado por Aldrich. Las principales propiedades físico-químicas del DCP son las siguientes:

Propiedades DCP	
Peso molecular	163 g/mol
Punto de fusión	42 – 43 °C (1 bar)
Punto de ebullición	209- 210 °C (1 bar)
Densidad	1,383 g/mL (T = 25 °C)
Solubilidad en agua	0,5 g/100mL a 25 °C
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	5.6
Punto de inflamación	114° C
Presión de vapor	133kPa a 53° C
Volatilidad	1 mm Hg (T = 53 °C)

Tabla 3.3. Propiedades físico-químicas del 2,4-diclorofenol [7, 8]

Otros reactivos

También se trabajó con fenol (99%) y sulfametoxazol (99%) suministrados por Aldrich, se empleó hidróxido sódico (97%) y ácido sulfúrico (98%) de Panreac.

Para realizar las **actinometrías** oxalico/uranilo se trabajó con ácido oxálico (99%), nitrato de uranilo (98%) y permanganato de potasio (99%) suministrados por Panreac. Todos los reactivos se utilizaron sin purificaciones posteriores. En los experimentos en Palermo, los reactivos fueron suministrados por Aldrich.

Como **agua base** se trabajó con agua ultrapura ($18 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) filtrada con un equipo de Millipore.

3.3. EQUIPOS E INSTRUMENTOS ANALÍTICOS

3.3.1. HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

La evolución del DCP y de sus intermedios se realizó en un HPLC Waters Chromatograph dotado con una bomba Controller 600, un detector UV de fotodiodos 717, un tomamuestras 717plus y software Millennium 2.1. El HPLC es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

La detección se llevó a cabo a 287 y 254 nm. La columna empleada fue una TRACER EXTRASIL ODS2.5 mm (25cm de largo x 0,46cm de diámetro interno), con poros de $5 \mu\text{m}$ y suministrada por Teknokroma. La fase móvil se componía de una mezcla de 40% de acetonitrilo y 60% de agua ajustada a pH 3 mediante ácido fosfórico.

La evolución del **fenol** se monitorizó mediante un HPLC Beckman Coulter (System Gold 126 Solvent Module y un detector 168 Diode Array Detector), equipado con una columna Phenyl-Hexyl (25cm de largo x 0,2cm de diámetro interno) de poros de $5 \mu\text{m}$. La fase móvil consistía en una solución de agua, metanol, acetonitrilo y de 40 mM de KH_2PO_4 (sólido) con una proporción volumétrica de 65:17.5:17.5% respectivamente.

3.3.2. TOC (Total Organic Carbon)

El valor de TOC se midió mediante un modelo TOC- V_{CSN} de Shimadzu. El proceso se basa en la oxidación total de todo el carbono presente a CO_2 mediante una reacción a 680°C y catalizada con platino y su posterior medida mediante un analizador infrarrojo de gases.

Para asegurar que se estaba midiendo únicamente el TOC, todas las muestras se inyectaban tras una acidificación previa con H_3PO_4 y borboteo con aire sintético para asegurar el arrastre y eliminación de

CO₂ presente en la muestra (carbono inorgánico que podría falsear el resultado). Cuando se disponía de suficiente muestra, se contrastaba el valor midiendo el IC (carbono inorgánico) y el TC (carbono total) y calculando el TOC como la diferencia de estos dos valores, llegando siempre al mismo resultado.

3.3.3. MEDIDA DE DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Para conocer la distribución de tamaños de partícula en las muestras de TiO₂, se utilizó un equipo de Dynamic Light Scattering que mide el movimiento Browniano de la muestra, modelo Zetasizer Nano de Malvern.

Para determinar el tamaño de agregado, se preparaba una suspensión de TiO₂ en 100 cm³ de agua y se agitaba con un agitador magnético (240 rpm) durante 20 minutos y a continuación se analizaba. Las medidas se realizaron para diferentes tipos de TiO₂, concentraciones de TiO₂ y pHs, ajustados con ácido fosfórico o sosa.

También se midió el tamaño de partícula mediante un equipo de Light Scattering modelo Beckman Coulter LS-13 32. La medición se realizó a diferentes pH pero con el inconveniente que la muestra era diluida por el equipo, por lo que se escogió realizar el grueso de experimentos con el Zetasizer.

3.3.4. MEDIDA DE ESPECTRO DE TRANSMITANCIA

Para conocer el espectro de transmitancia de los compuestos de trabajo, se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 20. Para ello, las muestras se transferían a una cubeta de cuarzo de 1x1x3 cm³ y se procedía a su medida. El equipo es capaz de medir la cantidad de luz de cada longitud de onda que logra atravesar la cubeta y muestra la relación respecto a la cantidad de luz incidente. De esta manera es posible conocer la cantidad de luz transmitida o dispersada por la solución.

Este equipo se utilizó para conocer el espectro de transmisión de las sustancias de trabajo y prever su relación con la absorbancia del TiO₂. También se utilizó para comprobar la integridad de las suspensiones de TiO₂ en nitrato de uranilo y asegurar que no se descomponía perdiendo el uranilo sus propiedades fotoquímicas. Por último, se utilizó para medir la transmitancia de suspensiones de TiO₂ para su posterior ajuste y solución de la RTE mediante el método de Kubelka-Munk [9-11].

Para la medida de absorbancia del ferrioxalato en los experimentos actinométricos realizados en la instalación del apartado 3.1.4 se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV2401.

3.3.5. MEDIDA DE pH Y TEMPERATURA

El pH se medía a lo largo de los experimentos mediante un pHmetro de alta resolución CRISON, micro pH 2002, y un electrodo 52-21. El equipo contaba también con una sonda de temperatura que, introducida en el reservorio, permitía conocer la temperatura del medio reactante.

3.3.6. SONICACIÓN DE SUSPENSIONES

Para las sonicaciones de las suspensiones de TiO₂ se utilizó un equipo de ultrasonidos consistente en un generador GM3400, un convertidor de ultrasonidos UM3400, y una sonda de ultrasonidos SH3425, y 25mm de diámetro.

3.4. SISTEMAS ACTINOMÉTRICOS

Una parte importante de este trabajo se ha basado en la utilización de sistemas actinométricos, no sólo para conocer la radiación incidente sobre el sistema, si no incluso para determinar algunas propiedades ópticas de las suspensiones de TiO_2 , como la absorbancia del catalizador. Por ello, a continuación se detallan las bases generales de los sistemas actinométricos que se han utilizado en el presente trabajo. Su aplicación específica para usos fuera de los habituales como es la medición de radiación incidente sobre un reactor se desarrolla en los artículos pertinentes o en los apartados de presentación de los resultados (ver apartado 4.5)

3.4.1. SISTEMA ACTINOMÉTRICO DE OXÁLICO/URANILO

Para la medición de radiación incidente sobre el sistema y para la estimación de propiedades ópticas del sistema se ha utilizado la conocida actinometría oxálico/uranilo [12-16]. En este sistema actinométrico, el uranilo actúa como fotocatalizador homogéneo. Cuando la solución actinométrica se irradia con la radiación adecuada, el uranilo es capaz de degradar el ácido oxálico presente, según la reacción global:



La degradación de oxálico es de primer orden respecto a la radiación incidente y de orden cero respecto a la concentración de oxálico. Por otro lado, el sistema actinométrico es sensible a radiaciones en el rango UV hasta unos 540 nm.

Aunque las bases teóricas se desarrollan con más detalle en el capítulo 4.4.1, se puede avanzar que la degradación de oxálico se relaciona con la radiación incidente según la ecuación 3.3:

$$F_0 = \frac{V_T \cdot (c_{0,ox} - c_{ox}) / t}{\sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} f_{\lambda} \cdot \varphi_{\lambda} \cdot T_{\lambda} (1 - e^{(-\alpha_{\lambda} \cdot d)})} \quad \text{ec. 3.3}$$

Donde F_0 es el flujo fotónico antes de entrar en el reactor [Einstein/s], V_T es el volumen total de solución actinométrica [L], $C_{0,ox}$ es la concentración inicial de oxálico [mol/L], C_{ox} es la concentración de oxálico en un instante dado [mol/L], φ_{λ} es el rendimiento cuántico de la reacción para la longitud de onda λ [mol/Einstein], f_{λ} es la fracción del espectro de longitud de onda λ [-], T_{λ} es la transmitancia de la pared del reactor que debe cruzar la radiación para llegar al fluido [-], α_{λ} es el coeficiente de atenuación del uranilo [cm^{-1}], d es la distancia que recorre el haz de luz en la solución actinométrica [cm] y t es el tiempo [s].

En esta ecuación, y para el sistema actinométrico de uranilo/oxálico presentado, todos los parámetros ópticos son conocidos y están tabulados (en el anexo I se listan los valores utilizados en el presente trabajo). d es función de la geometría del reactor y fácilmente medible y F_0 se puede considerar constante. Por lo tanto, únicamente es necesario realizar un experimento actinométrico de degradación del ácido oxálico, respetando las condiciones indicadas anteriormente para conocer $C_{0,ox}$ y C_{ox} y el valor F_0 (que se puede considerar constante) se puede obtener fácilmente.

Para llevar a cabo los experimentos, se preparaba la solución acuosa actinométrica ([uranilo]=0,01M y [oxálico]=0,05M), se tomaba una muestra y se cargaba al reactor en estudio. Se recirculaba durante 15 minutos la solución a oscuras para asegurar una buena homogenización del producto, o hasta que la concentración de oxálico era constante. En ese momento se encendía la lámpara y se iniciaba la foto-reacción. Se tomaban muestras periódicas de oxálico (3 muestras cada vez, de 10 mL) sin sobrepasar el 20% de conversión y sin tomar en total más de un 10% de solución. Cada muestra se depositaba en un

erlenmeyer que contenía 200 mL de agua desionizada y acidificada con sulfúrico, para detener la reacción. La determinación de la concentración de oxálico en cada muestra se realizaba mediante una valoración con KMnO_4 0,02M. Para la valoración, se calentaban los erlenmeyer con la solución de oxálico hasta 30°C , se vertía el 95% de KMnO_4 y se aumentaba la temperatura a 60°C . Una vez se llegaba a esta temperatura, se terminaba la valoración. En base al volumen de KMnO_4 gastado, se calculaba la concentración de oxálico presente en la muestra, de acuerdo a la siguiente estequiometría:



Para evitar reacciones paralelas es importante no sobrepasar el 20% de conversión. De todas maneras, para tener una mayor exactitud la degradación de oxálico respecto al tiempo y asegurar su linealidad (orden cero) se ajustaba a una recta y el valor de F_0 se calculaba en base a la pendiente obtenida. En la figura 3.10 se presenta un ejemplo de una actinometría puntual.

	t [min]	VMnO4 [ml]	conc AO [M]	%X AO
	0	10.85	0.0487	0.0
	0	10.85	0.0487	0.0
	0	10.85	0.0487	0.0
Promedio 0	0	10.85	0.0487	0.0
	5.83	10.40	0.0467	4.1
	5.83	10.35	0.0464	4.6
	5.83	10.35	0.0464	4.6
Promedio 5,83	5.83	10.37	0.0465	4.5
	10.29	9.90	0.0444	8.8
	10.29	10.00	0.0449	7.8
	10.29	9.95	0.0447	8.3
Promedio 10,29	10.29	9.95	0.0447	8.3
	15.91	9.55	0.0429	12.0
	15.91	9.40	0.0422	13.4
	15.91	9.50	0.0426	12.4
Promedio 15,91	15.91	9.48	0.0426	12.6
	20.08	9.10	0.0408	16.1
	20.08	9.10	0.0408	16.1
	20.08	9.05	0.0406	16.6
Promedio 20,08	20.08	9.08	0.0408	16.3
	25.29	8.75	0.0393	19.4
	25.29	8.65	0.0388	20.3
	25.29	8.60	0.0386	20.7
Promedio 25,29	25.29	8.67	0.0389	20.1

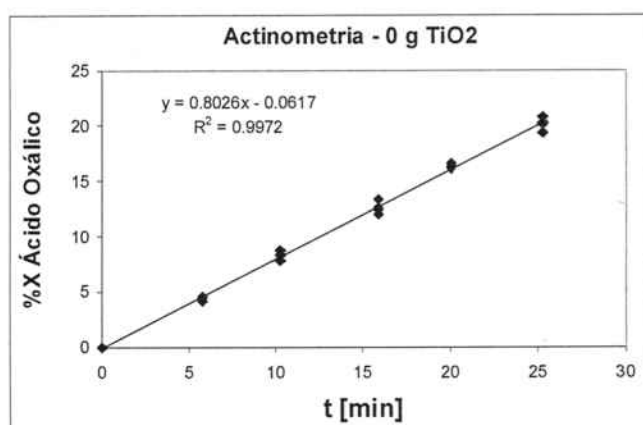
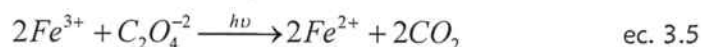


Figura 3.10. Ejemplo de experimento actinométrico homogéneo: conversión de oxálico frente al tiempo. Se incluye el ajuste lineal utilizado para el cálculo de la velocidad de degradación de oxálico. La concentración de oxálico y uranilo fue siempre de 0.05M y 0.01M respectivamente.

3.4.2. SISTEMA ACTINOMÉTRICO DE FERROXALATO

Otra actinometría ampliamente empleada en estudios fotocatalíticos es la actinometría de ferrioxalato, que cuenta como gran inconveniente su sensibilidad a la luz visible, por lo que se debe trabajar en una cámara oscura. En el dispositivo experimental del apartado 3.1.4, para la determinación de la radiación incidente se utilizó el ferrioxalato de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$), cuya reacción fotoquímica es la siguiente (17,18):



En esta reacción los fotones provocan la reducción del ión férrico a ferroso y la oxidación del oxalato a dióxido de carbono. La cantidad de ión ferroso producida puede ser cuantificada espectrofotométricamente a 510 nm, debido a que forma un complejo color rojo con la fenantrolina. La ventaja que presenta este actinómetro respecto a otros es que absorbe en un amplio rango de longitudes de onda, pudiendo abarcar el espectro de emisión de las lámparas comúnmente utilizadas (275-580 nm).

Ecuaciones similares a las descritas para la actinometría de uranilo son aplicables también para la actinometría de ferrioxalato. La única diferencia son las propiedades ópticas, que deben ser las tabuladas para este sistema (ver tabla 3.4).

λ [nm]	φ [mol/Einstein]	ε [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]	α [cm ⁻¹]
310	1,24	4991,50	99,83
370	1,14	1406,10	28,122

Tabla 3.4. Propiedades ópticas del ferrioxalato de potasio [0,02M] [17].

Por lo tanto, la siguiente ecuación final se utiliza para determinar los caudales fotónicos:

$$F_0 = \frac{A.V_2.V_3}{\varepsilon.\varphi.t.l.V_1} \quad \text{ec. 3.6}$$

donde F_0 es el caudal fotónico incidente, A es la absorbancia medida de la muestra, V_1 y V_2 son los volúmenes [cm³] extraídos de muestra y irradiados respectivamente, V_3 el volumen de matraz empleado para diluir V_1 , ε es el coeficiente de extinción del complejo de hierro y fenantrolina a 510 nm (1,11.10⁷ cm²/mol), φ es el rendimiento cuántico de la producción de iones Fe²⁺ (ver tabla 3.4), t es el tiempo de irradiación de la suspensión [s] y l es el camino óptico de la cubeta (1 cm).

Para la medición de flujo incidente se preparaba la solución de ferrioxalato añadiendo 5 mL de Fe₂(SO₄)₃, 5 mL de KCOOH y 90 mL de agua. Se tomaban 40 mL de solución y se añadían en el fotoreactor. Se agitaba durante 20' y se encendía la lámpara. Los experimentos se realizaron sólo a 370 y 310 nm. Para medir la absorbancia, primero había que formar un complejo con fenantrolina. Para ello se tomaba 1 mL de solución, 2 mL de fenantrolina y 0.5 mL de solución tampón (83g CHCOO + 10 mL de H₂SO₄) y se procedía a medir su absorbancia a 510 nm.

3.5. BIBLIOGRAFÍA

- 1- Loddo, V.; Addamo, M.; Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Garrone, E. (2006) "Optical Properties and Quantum Yield Determination in Photocatalytic Suspensions". *AIChE Journal*. 52, 2565.
- 2- Khan, A.; Haque, M.M.; Mir, N.A.; Muneer, M.; Boxall, C. (2010) "Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamiprid in aqueous suspensions of semiconductor". *Desalination*. 261 (1-2) 15, 169-174.
- 3- Swetha, S.; Santhosh, S.M.; Balakrishn, R.G. (2010) "Synthesis and Comparative Study of Nano-TiO₂ Over Degussa P-25 in Disinfection of Water". *Photochemistry and Photobiology*. 86 (3), 628-632.
- 4- Dunlop, P.S.M.; Galdi, A.; McMurray, T.A.; Hamilton, J.W.J.; Rizzo, L.; Byrne, J.A. (2010) "Comparison of Photocatalytic Activities of Commercial Titanium Dioxide Powders Immobilised on Glass Substrates". *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 13 (1), 99-106 (8).
- 5- Fernández Ibáñez, P. (2003) "Propiedades coloidales de partículas de tio₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas". Tesis Doctoral Universidad de Granada.
- 6- Peiró Muñoz, A.M. (2003) "Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde". Tesis Doctoral Universitat Autònoma de Barcelona.
- 7- Ficha de seguridad en Web del Instituto Nacional de Higiene y Seguridad en el Trabajo, <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/401a500/nspn0438.pdf>
- 8- Ficha de seguridad facilitada por Aldrich
- 9- Kortu, M.G. (1969) "Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications". Springer-Verlag: New York.
- 10- McNeil, L.E.; French, R.H. (2000) "Multiple scattering from rutile TiO₂ particles". *Acta Materialia*. 48 (18-19), 4571-4576.
- 11- Kokhanovsky, A.A. (2010) "Light Scattering Reviews 5". Ed. Springer.
- 12- Volman D.H.; Seed J.R. (1964) "The photochemistry of uranyl oxalate". *Journal of the American Chemical Society*. V86, 5095-5098.
- 13- Heidt, L.J.; Tregay, G.W.; Middleton, F.A. (1970) "Influence of pH upon the photolysis of the uranyl oxalate actinometer system". *The Journal of Physical Chemistry*. 74, 1876-1882.
- 14- Curcó, D. S.; Malato, J.; Blanco, J.; Gimenez. (1996) "Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant, *Solar Energy Materials and Solar Cells*". 44 (2), 199-217.
- 15- Rabek, J.F. (1982) "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics". Ed. J Wiley and sons. New York.
- 16- Cassano, A.E. (1968) "Uso de actinómetros en reactores tubulares continuos". *Revista de la Facultad de Ingeniería Química*. 37, 469-501.
- 17- Murov, S.; Carmichael, I.; Hayon, E. (1993) *Handbook of Photochemistry*. 2nd Edition. Marcel Dekker: New York.
- 18- Siegel, R.; Howell, J.R. (2002) *Thermal Radiation Heat Transfer*. 4 Edition. Hemisphere Publishing Corp.: Bristol, PA.

4. RESULTADOS PRINCIPALES

4.1. ORGANIZACIÓN DE LOS RESULTADOS

El presente capítulo se resumen los principales resultados obtenidos en los trabajos ya publicados e incluidos en el capítulo 5 y, además, se presentan también aquellos que todavía no han sido publicados. El trabajo se ha distribuido en dos grandes bloques: degradación y cinética (a) y radiación (b), con los siguientes contenidos.

a) Bloque de degradación y cinética (apartados 4.3 y 4.4):

- ▶ **Apartado 4.3:** se presenta un breve desarrollo de los diferentes modelos cinéticos utilizados en este trabajo para cada tipo de reactor utilizado, desde algunos muy conocidos como el de primer orden a otras nuevas propuestas de modelos. Los ajustes experimentales se llevaron a cabo a lo largo del apartado 4.4.
- ▶ **Apartado 4.4:** incluye los principales resultados de los experimentos de degradación en función de las diferentes variables del sistema.
 - **apartado 4.4.1:** La mayor parte de experimentos de pruebas de degradación se realizaron en el reactor tubular, en el que se estudió el efecto de las siguientes variables: concentración de TiO_2 (4.4.1.1), concentración inicial de DCP (4.4.1.2), intermedios generados (4.4.1.3), pH (4.4.1.4), longitud de onda (4.4.1.5), sonicación (4.4.1.6), temperatura, caudal y volumen de solución (4.4.1.8).
 - Dentro del **apartado 4.4.1.6** se incluye también un método de estimación de parámetros ópticos de suspensiones de TiO_2
 - En el **apartado 4.4.1.7** se compara la eficiencia del TiO_2 P25 con otros fotocatalizadores con base de trifenilpirilio.
 - En el **apartado 4.4.2** se comparan los resultados de los experimentos en el reactor tubular con los obtenidos en un CPC solar en planta piloto al variar la concentración de TiO_2 (4.4.2.1) y la concentración inicial de DCP (4.4.2.2).
 - En el **apartado 4.4.3** se presentan los experimentos de degradación de fenol para varias muestras de TiO_2 comerciales.
 - **Apartado 4.4.4:** se presenta una comparación de la fotocátalisis frente a otras AOPs (foto-Fenton, $\text{O}_3+\text{Fe}^{2+}$, etc.)

b) Bloque de radiación e inclusión en modelos cinéticos (apartado 4.5):

- ▶ **Apartado 4.5.1:** se desarrollan los diferentes modelos de radiación que se utilizarán posteriormente, presentando las bases científicas y matemáticas de los mismos.
- ▶ **Apartado 4.5.2:** se presenta los resultados de uno de los métodos de caracterización de propiedades ópticas de fotocatalizadores, aplicado a diferentes muestras de TiO_2 comercial.
- ▶ **Apartado 4.5.3:** se centra en la aplicación del modelo de radiación PAF, el cual sirve para estimar la Probabilidad de Absorción de un Fotón (PAF) tras chocar con una partícula de TiO_2 . Además incluye la aplicación del modelo a un reactor de geometría distinta en condiciones diferentes.
- ▶ **Apartado 4.5.4:** aplica el modelo BFS (Back+Forward Scattering), el cual, mediante medidas actinométricas permite calcular la radiación absorbida por el sistema y la radiación que se pierde. Además, en este apartado se incluyen los caudales de radiación absorbida en uno de los modelos cinéticos, de cara a mejorar sus prestaciones.
- ▶ **Apartado 4.5.5:** presenta un método para estimar la radiación absorbida aparente por una suspensión de TiO_2 en una solución de uranilo y lo relaciona con las constantes cinéticas de mineralización de TOC, incluyéndolo en la cinética.

Previamente a estos dos bloques, en el apartado 4.2 se incluyen algunos experimentos preliminares orientados a asegurar la validez y correcto funcionamiento de los métodos e instalaciones experimentales posteriormente utilizados y determinar algunos valores que serán necesarios más adelante, como el tamaño de partícula.

Por último, de cara a sintetizar el trabajo experimental realizado a lo largo de esta tesis, se presenta, en las páginas siguientes, una tabla resumen con la mayoría de experimentos realizados (tabla 4.2). La tabla agrupa los experimentos en 5 grandes tipologías (adsorción/volatilidad, degradación, actinometrías, medida de tamaño de partícula, medidas espectrofotométricas). Además, incluye, para cada experimento, las variables y condiciones de proceso principales, como concentración de contaminante, de TiO_2 , conversión conseguida, caudal fotónico, tamaño obtenido, etc. La tabla indica la instalación o equipo en que se realizó el experimento, la nomenclatura utilizada en la tabla y el apartado en que se describe el equipo:

Abrev.	Apartado	INSTALACIÓN
A1	4.2.1	Vaso de Precipitados de vidrio
A2	-	Vaso de precipitados de cerámica
B	3.1.1	Reactor tubular de cuarzo con recirculación
C	3.1.5	CPC Planta Piloto Solar: BRITE (PSA)
D	3.1.2	Reactor cilíndrico discontinuo agitado I
E	3.1.3	Reactor tubular encamisado de cuarzo con recirculación
F	3.1.4	Reactor cilíndrico discontinuo agitado II (Palermo)
Abrev.	Apartado	EQUIPOS DE MEDIDA
LS	3.3.3	Light Scattering, LS 13 320, Universal Liquid Module
ZS	3.3.3	ZetaSizer Nano de Malvern (Dynamic Light Scattering)
SP	3.3.4	Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 20

Tabla 4.1. Nomenclatura utilizada en la tabla 4.2 para referirse a las diferentes instalaciones y equipos utilizados para llevar a cabo los experimentos. También se indica el apartado de la memoria en que se puede encontrar más información.

TABLA 4.2- RESUMEN DE EXPERIMENTOS - 1 -

ADSORCIÓN + VOLATILIDAD DCP																		
Exp	REACTOR	Radiación UV	F ₀ UV medio [μEinstein/s]	C _{DCP inicial} [ppm]	C _p [g TiO ₂ /L]	tiempo [min]	pH ^o	Volumen [L]	Caudal [mL/s]	T [°C]	otras variables	XDCP %	XTOC %	k cinética DCP [min ⁻¹]	comentario	Repeticiones	Artículo 5,X	Apartado Tesis
1	A1	-	0	101	0	320	libre	0.25	0	90	-	88	-	-		2		4.2.1
2	A2	-	0	101	0	320	libre	0.25	0	90	-	90	-	-		2		4.2.1
3	A1	-	0	107	0.2	400	libre	0.25	0	90	-	90	-	-		2		4.2.1
4	A1	-	0	107	2	400	libre	0.25	0	90	-	90	-	-		2		4.2.1
5	A1	-	0	882	0.2	400	libre	0.25	0	90	-	63	-	-		2		4.2.1
6	A2	-	0	125	0	14400	libre	0.25	0	30	-	5	-	-		2		4.2.1
7	A1	-	0	125	0	16000	libre	0.25	0	30	-	5	-	-		2		4.2.1
8	A1	-	0	125	0.1	1680	libre	0.25	0	30	-	12	-	-		2		4.2.1
9	A2	-	0	110	0.1	1680	libre	0.25	0	30	-	24.4	-	-		2		4.2.1
10	B	-	0	125	0	360	libre	1	27.5	23	-	1	-	-		2		4.2.1
11	B	-	0	125	0	360	libre	1	27.5	40	-	9	-	-		2		4.2.1
12	B	-	0	125	0	360	libre	1	27.5	90	-	88	-	-		2		4.2.1
13	B	-	0	125	0.5	360	libre	1	27.5	23	-	3-6	-	-		2		4.2.1
14	B	-	0	125	2	360	libre	1	27.5	23	-	5	-	-		2		4.2.1
15	B	-	0	125	0	1440	libre	1	27.5	23	-	1	-	-		2		4.2.1
16	B	-	0	125	0.1	1440	libre	1	27.5	23	-	3	-	-		2		4.2.1
17	B	-	0	125	0.5	1440	libre	1	27.5	23	-	6	-	-		2		4.2.1
18	B	-	0	125	2	1440	libre	1	27.5	23	-	8	-	-		2		4.2.1
19	B	-	0	125	0.5	360	libre	1	27.5	23	TPTSIO2	7	-	-	catalizador con trifenilpirilio	2		4.2.1
20	B	-	0	125	0.5	330	libre	1	27.5	23	TP@Beta	9	-	-	catalizador con trifenilpirilio	2		4.2.1

TABLA 4.2- RESUMEN DE EXPERIMENTOS - 2 -

DEGRADACIÓN CINÉTICA																		
Exp	REACTOR	Radiación UV	Fo UV [μEinstein/s]	C _{DCP} inicial [ppm]	Cp [g TiO ₂ /L]	tiempo [min]	pH ^o	Volumen [L]	Caudal [mL/s]	T [°C]	otras variables	XDCP %	XTOC %	k cinética DCP [min ⁻¹]	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis
21	B	ABC*	6.5	125	0	410	libre (*)	1	27.5	23	-	17	9	0.0056	comparación P. Piloto en 4.4.2	2	1	4.4.1.1
22	B	ABC*	6.5	125	0.01	380	libre (*)	1	27.5	23	-	19	15	0.0067	comparación P. Piloto en 4.4.2	2	1	4.4.1.1
23	B	ABC*	6.5	125	0.05	360	libre (*)	1	27.5	23	-	45	12	0.0156	comparación P. Piloto en 4.4.2	2	1	4.4.1.1
24	B	ABC*	6.5	125	0.1	360	libre (*)	1	27.5	23	-	70	30	0.0356	comparación P. Piloto en 4.4.2	2	1	4.4.1.1
25	B	ABC*	6.5	125	0.2	360	libre (*)	1	27.5	23	-	81	41	0.0467	comparación P. Piloto en 4.4.2	2	1	4.4.1.1
26	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	90	58	0.0633	comparación P. Piloto en 4.4.2	3	1	4.4.1.1
27	B	ABC*	6.5	125	1	360	libre (*)	1	27.5	23	-	91	70	0.0689	comparación P. Piloto en 4.4.2	2	1	4.4.1.1
28	B	ABC*	6.5	125	2	360	libre (*)	1	27.5	23	-	99	85	0.0789	comparación P. Piloto en 4.4.2	2	1	4.4.1.1
29	B	ABC*	6.0	30	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	100	100		comparación P. Piloto en 4.4.2	2		4.4.1.2
30	B	ABC*	6.0	75	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	100	92		comparación P. Piloto en 4.4.2	2		4.4.1.2
31	B	ABC*	6.0	130	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	85	53		comparación P. Piloto en 4.4.2	2		4.4.1.2
32	B	ABC*	6.0	200	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	62	35		comparación P. Piloto en 4.4.2	2		4.4.1.2
33	B	ABC*	6.0	500	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	27	17		comparación P. Piloto en 4.4.2	2		4.4.1.2
34	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	3	23	-	64	40			2		4.4.1.8
35	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	15	23	-	82	50			2		4.4.1.8
36	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	90	58		valor de exp. 20			4.4.1.8
37	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	38	23	-	91	60			2		4.4.1.8
38	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	2	1	27.5	23	-	92	26			2	1	4.4.1.4
39	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	90	58		valor de exp. 20		1	4.4.1.4
40	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	7	1	27.5	23	-	72	48			2	1	4.4.1.4
41	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	9.5	1	27.5	23	-	67	41			2	1	4.4.1.4
42	B	ABC*	6.5	100	0.5	360	2	1	27.5	23	pH tampon	96	26		t=235, XDCP=84	2		4.4.1.4
43	B	ABC*	6.5	100	0.5	360	5.6	1	27.5	23	pH tampon	99	35		t=235, XDCP=90	2		4.4.1.4
44	B	ABC*	6.5	100	0.5	360	7.5	1	27.5	23	pH tampon	99	20		t=235, XDCP=86	2		4.4.1.4
45	B	ABC*	6.5	100	0.5	360	10.5	1	27.5	23	pH tampon	97	12		t=235, XDCP=86	2		4.4.1.4
46	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	0.5	27.5	23	-	100	92			2		4.4.1.8
47	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	0.75	27.5	23	-	99	78			2		4.4.1.8
48	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	88	56			2		4.4.1.8
49	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1.25	27.5	23	-	75	38.5			2		4.4.1.8
50	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1.5	27.5	23	-	48.6	26			2		4.4.1.8
51	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	59.4	36		medio reactor tapado	2		4.4.1.8
52	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	-	90	58		valor de exp. 20	2		4.4.1.8
53	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	40	-	93	68			2		4.4.1.8
54	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	aireacion adicional	75	72			2		
55	B	ABC*	6.5	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	aireacion adicional	100	98			2		
56	B	ABC	6.3	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	sin filtro	97	65	0.075		2	2	4.4.1.5
57	B	A	4.4	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	con filtro	76	44	0.042		2	2	4.4.1.5
58	B	ABC	6.3	125	0	360	libre (*)	1	27.5	23	sin filtro	61	11	0.033		2	2	4.4.1.5
59	B	A	4.4	125	0	360	libre (*)	1	27.5	23	con filtro	13	5	0.003		2	2	4.4.1.5
60	B	ABC	6.3	125#	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	sin filtro	93	23	0.007	#contaminante: SMOX	2	2	4.4.1.5
61	B	A	4.4	125#	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	con filtro	70	16	0.037	#contaminante: SMOX	2	2	4.4.1.5
62	B	ABC	6.3	125#	0	360	libre (*)	1	27.5	23	sin filtro	99	11	0.16	#contaminante: SMOX	2	2	4.4.1.5
63	B	A	4.4	125#	0	360	libre (*)	1	27.5	23	con filtro	36	3	0.015	#contaminante: SMOX	2	2	4.4.1.5

Tabla 4.2 - Resumen de Experimentos

DEGRADACIÓN CINÉTICA																		
Exp	REACTOR	Radiación UV	Fo UV [μEinsteins/s]	C _{DCP} inicial [ppm]	Cp [g TiO ₂ /L]	tiempo [min]	pH ^o	Volumen [L]	Caudal [mL/s]	T [°C]	otras variables	XDCP %	XTOC %	k cinética DCP [min ⁻¹]	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis
64	B	ABC	6.7	125	0.2	360	libre (*)	35	27.5	23	TPTSIO2	16	9	0.007		2		4.4.1.7
65	D	ABC	0.9	125	0.5	130	libre (*)	35	-	23	TPTSIO2	70	62	0.092		2		4.4.1.7
66	B	ABC	6.7	125	0.2	330	libre (*)	35	27.5	23	TP@Beta	25	9	0.011		2		4.4.1.7
67	D	ABC	0.9	125	0.5	130	libre (*)	35	-	23	TP@Beta	87	56	0.016		2		4.4.1.7
68	B	ABC	6.7	125	0.2	360	libre (*)	35	27.5	23	TiO2	80	38	0.051		2		4.4.1.7
69	D	ABC	0.9	125	0.5	130	libre (*)	35	-	23	TiO2	90	77	0.018		2		4.4.1.7
70	B	ABC*	5.8	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	sin sonicar	91	50	0.07	k decae proporcional a F0 (8%)	2		4.4.1.6
71	B	ABC*	5.8	125	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	sonicado	98	71	0.11		2		4.4.1.6
72	B	ABC*	5.8	125	0	360	libre (*)	1	27.5	23		12	8			1		
73	B	A	4.8	100	0.5	360	libre (*)	1	27.5	23	con filtro	90	60			1	6	4.4.4
Exp	REACTOR	Radiación UV	Radiación media [W/m ²]	C _{DCP} inicial [ppm]	Cp [g TiO ₂ /L]	Energía total incidente [kJ/L]	pH ^o	Volumen [L]	Caudal [mL/s]	T [°C]	otras variables	XDCP %	XTOC %	k cinética [L/kJ]	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis
74	C	SOL	12-30	125	0	= 40	libre (*)	35	333	= 30	-	17	7	0.02		1		4.4.2.1
75	C	SOL	15-30	125	0.05	= 40	libre (*)	35	333	= 30	-	39	29	0.026		2		4.4.2.1
76	C	SOL	5-30	125	0.1	= 40	libre (*)	35	333	= 30	-	50	36	0.017		4		4.4.2.1
77	C	SOL	15-32	125	0.2	= 40	libre (*)	35	333	= 30	-	59	45	0.045		2		4.4.2.1
78	C	SOL	20-30	125	0.5	= 40	libre (*)	35	333	= 30	-	73	62	0.05		2	6	4.4.2.1
79	C	SOL	20-30	125	1	= 40	libre (*)	35	333	= 30	-	76	60	0.05		1		4.4.2.1
80	C	SOL	15-30	5	0.5	= 30	libre (*)	35	333	= 30	-	100	100			1		4.4.2.2
81	C	SOL	20-30	30	0.5	= 30	libre (*)	35	333	= 30	-	100	100			2		4.4.2.2
82	C	SOL	5-25	75	0.5	= 30	libre (*)	35	333	= 30	-	92	87			1		4.4.2.2
83	C	SOL	5-30	125	0.5	= 30	libre (*)	35	333	= 30	-	59	45		valor de exp. 77			4.4.2.2
84	C	SOL	7-28	250	0.5	= 30	libre (*)	35	333	= 30	-	40	35			1		4.4.2.2
85	C	SOL	0-30	500	0.5	= 30	libre (*)	35	333	= 30	-	23	17			1		4.4.2.2
Exp	REACTOR	Radiación UV	Fo UV [μEinsteins/s]	C _{fenol} inicial [ppm]	Cp [g TiO ₂ /L]	tiempo [min]	pH ^o	Volumen [L]	Caudal [mL/s]	T [°C]	otras variables	X _{fenol} %	k cinética Fen.10 ⁶ [m.s ⁻¹]	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis	
86	F	310	3.6	18	0.0650	240	3	0.1	-	amb	Merck	50	12.2		2	3	4.4.3	
87	F	310	3.6	18	0.0650	210	6.5	0.1	-	amb	Merck	48	8.09		2	3	4.4.3	
88	F	310	3.6	18	0.0650	240	8	0.1	-	amb	Merck	41	6.15		2	3	4.4.3	
89	F	310	3.6	18	0.0650	240	3	0.1	-	amb	Tioxide A	56	12.56		2	3	4.4.3	
90	F	310	3.6	18	0.0650	240	6.5	0.1	-	amb	Tioxide A	53	8.74		2	3	4.4.3	
91	F	310	3.6	18	0.0650	240	8	0.1	-	amb	Tioxide A	40	8.08		2	3	4.4.3	
92	F	310	3.6	18	0.0650	250	3	0.1	-	amb	P 25	75	2.77		2	3	4.4.3	
93	F	310	3.6	18	0.0650	240	6.5	0.1	-	amb	P 25	58	1.47		2	3	4.4.3	
94	F	310	3.6	18	0.0650	240	8	0.1	-	amb	P 25	69	2.34		2	3	4.4.3	
95	F	370	3.6	18	0.0650	210	6.5	0.1	-	amb	Merck	48	5.95		2	3	4.4.3	
96	F	370	3.6	19	0.0650	270	6.5	0.1	-	amb	Tioxide A	43	7.92		2	3	4.4.3	
97	F	370	3.6	18	0.0650	240	6.5	0.1	-	amb	P 25	46	2.28		2	3	4.4.3	
98	F	370	3.6	18	0.0650	240	3	0.1	-	amb	Merck		7.73	(**)		3	4.4.3	
99	F	370	3.6	18	0.0650	240	3	0.1	-	amb	Tioxide A		11.12	(**)		3	4.4.3	
100	F	370	3.6	18	0.0650	240	3	0.1	-	amb	P 25		3.02	(**)		3	4.4.3	
101	F	370	3.6	18	0.0650	240	8	0.1	-	amb	Merck		5.65	(**)		3	4.4.3	
102	F	370	3.6	18	0.0650	240	8	0.1	-	amb	Tioxide A		7.18	(**)		3	4.4.3	
103	F	370	3.6	18	0.0650	240	8	0.1	-	amb	P 25		2.66	(**)		3	4.4.3	

* pH libre = 5.5 aprox.

** valores cedidos por la Universidad de Palermo

ABC*: lámpara de más de 600h de uso, espectro muy recortado en radiación UV-C

TABLA 4.2- RESUMEN DE EXPERIMENTOS - 3 -

ACTINOMETRÍAS																
Exp	REACTOR	Radiación UV	Fo UV [μEinsteins/s]	C _{oxa} inicial [M]	Cp [g TiO ₂ /L]	tiempo [min]	pH ^o	Volumen [L]	Caudal [mL/s]	T [°C]	otras variables	Roxálico.10 ⁶ [mol/s]	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis
104	B	ABC*	6.5	0.049	0	= 30	= 3	1	27.5	23	-	6.5		3	1,4	4.5.3/5
105	B	ABC*	6.5	0.050	0.1	= 30	= 3	1	27.5	23	-	5.8		1	1,4	4.5.3/5
106	B	ABC*	6.5	0.050	0.2	= 30	= 3	1	27.5	23	-	4.9		1	1,4	4.5.3/5
107	B	ABC*	6.5	0.051	0.5	= 30	= 3	1	27.5	23	-	4.3		3	1,4	4.5.3/5
108	B	ABC*	6.5	0.047	1	= 34	= 3	1	27.5	23	-	3.4		2	1,4	4.5.3/5
109	B	ABC*	6.5	0.051	2	= 34	= 3	1	27.5	23	-	2.4		1	1,4	4.5.3/5
110	E	ABC	22	0.049	0	12	= 3	1	27.5	23	Int: H ₂ O	12.2	Fo UV en camisa exterior	2		4.5.4
111	E	ABC	22	0.050	0.05	15	= 3	1	27.5	23	Int: H ₂ O	11.8	Fo UV en camisa exterior	1		4.5.4
112	E	ABC	22	0.050	0.1	15	= 3	1	27.5	23	Int: H ₂ O	11.7	Fo UV en camisa exterior	1		4.5.4
113	E	ABC	22	0.046	0.2	15	= 3	1	27.5	23	Int: H ₂ O	11.3	Fo UV en camisa exterior	1		4.5.4
114	E	ABC	22	0.051	0.5	15	= 3	1	27.5	23	Int: H ₂ O	11.2	Fo UV en camisa exterior	3		4.5.4
115	E	ABC	22	0.051	1	15	= 3	1	27.5	23	Int: H ₂ O	11.2	Fo UV en camisa exterior	2		4.5.4
116	E	ABC	22	0.050	2	15	= 3	1	27.5	23	Int: H ₂ O	11.2	Fo UV en camisa exterior	1		4.5.4
117	E	ABC	22	0.051	0	17	= 3	1	27.5	23	Int: KMnO ₄	8.7	Fo UV en camisa exterior	1		4.5.4
118	E	ABC	21	0.051	0.5	15	= 3	1	27.5	23	sin filtro	7.5	interior reactor con suspensión acuosa: 125ppmDCP+TiO ₂	1	2	4.4.1.5
119	E	AB	13	0.051	0.5	15	= 3	1	27.5	23	con filtro	3.4	interior reactor con suspensión acuosa: 125ppmDCP+TiO ₃	1	2	4.4.1.5
120	E	ABC	21	0.051	0.5	15	= 3	1	27.5	23	sin filtro	7.5	interior reactor con suspensión acuosa: 125ppmDCP+TiO ₄	1	2	4.4.1.5
121	E	AB	13	0.051	0.5	15	= 3	1	27.5	23	con filtro	3.4	interior reactor con suspensión acuosa: 125ppmDCP+TiO ₅	1	2	4.4.1.5
122	D	ABC	1.4	0.049	0	6-8	= 3	0.085	-	23	posición I	1.9		2		
123	D	ABC	1.2	0.049	0	6-8	= 3	0.085	-	23	posición II	1.7		2		
124	D	ABC	1.1	0.049	0	6-8	= 3	0.085	-	23	posición III	1.6		2		
125	D	ABC	1.4	0.049	0	6-8	= 3	0.085	-	23	posición IV	1.9		2		
126	D	ABC	1.9	0.049	0	6-8	= 3	0.085	-	23	central	2.6		2		
127	D	ABC*	0.9	0.050	0	14	= 3	0.1	-	23	y=0	1.4	reactor sobre el suelo	2		
128	D	ABC*	1.0	0.050	0	14	= 3	0.1	-	23	y=6 cm	1.4	reactor a 6cm suelo	2		
129	D	ABC	1.6	0.050	0	6-8	= 3	0.085	-	23	luz superior luz	2.2		2		
130	D	ABC	2.6	0.050	0	6-8	= 3	0.085	-	23	superior+lateral	3.6	paredes sin recubrir con papel aluminio	2		
131	D	ABC	1.27	0.05	0	6-8	= 3	0.055	-	23	-	1.4		2		
132	D	ABC	1.41	0.05	0	6-8	= 3	0.07	-	23	-	1.8		2		
133	D	ABC	1.6	0.05	0	6-8	= 3	0.085	-	23	-	2.2		2		
134	D	ABC	1.9	-	0.1	6-8	= 3	0.085	-	23	-	2.0		3		
135	D	ABC	1.9	-	0.2	6-8	= 3	0.085	-	23	-	1.9		3		
136	D	ABC	1.9	-	0.5	6-8	= 3	0.085	-	23	-	1.2		3		
137	D	ABC	1.9	-	1	6-8	= 3	0.085	-	23	-	0.9		3		
138	D	ABC	1.9	-	2	6-8	= 3	0.085	-	23	-	1.0		3		
139	D	ABC*	1.0	-	0	14	= 3	0.1	-	23	-	1.5		2	4	4.5.3
140	D	ABC*	1.0	-	0	13	= 3	0.1	-	23	WG 305	1.2		2	4	4.5.3
141	D	ABC*	1.0	-	0	12	= 3	0.1	-	23	WG 320	1.1		2	4	4.5.3
142	D	ABC*	1.0	-	0	15	= 3	0.1	-	23	WG 350	1.0		2	4	4.5.3
143	D	ABC*	1.0	-	0	15	= 3	0.1	-	23	GG 385	0.7		2	4	4.5.3
144	D	ABC*	1.0	-	0	20	= 3	0.1	-	23	GG 420	0.5		2	4	4.5.3
145	D	ABC*	1.0	-	0	20	= 3	0.1	-	23	GG 435	0.4		2	4	4.5.3
146	D	ABC*	1.0	-	0.5	10	= 3	0.1	-	23	-	1.0		2	4	4.5.3
147	D	ABC*	1.0	-	0.5	10	= 3	0.1	-	23	WG 305	0.8		2	4	4.5.3
148	D	ABC*	1.0	-	0.5	10	= 3	0.1	-	23	WG 320	0.8		2	4	4.5.3
149	D	ABC*	1.0	-	0.5	10	= 3	0.1	-	23	WG 350	0.8		2	4	4.5.3
150	D	ABC*	1.0	-	0.5	10	= 3	0.1	-	23	GG 385	0.6		2	4	4.5.3
151	D	ABC*	1.0	-	0.5	10	= 3	0.1	-	23	GG 420	0.5		2	4	4.5.3
151	D	ABC*	1.0	-	0.5	10	= 3	0.1	-	23	GG 420	0.5		2	4	4.5.3
151	D	ABC*	1.0	-	0.5	10	= 3	0.1	-	23	GG 435	0.3		2	4	4.5.3
151	D	ABC*	1.0	-	0.5	10	= 3	0.1	-	23	GG 435	0.3		2	4	4.5.3
Exp	REACTOR	Radiación UV	Radiación media [W/m ²]	C _{oxa} inicial [M]	Cp [g TiO ₂ /L]	tiempo [min]	pH ^o	Volu m [L]	Cauda l [mL/s]	T [°C]	otras variables	Roxálico.10 ⁶ [mol/s50W]	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis
132	C	SOL	7-30	-	0	90-50	= 3	35	333	= 30	-	276		4		4.5.5
133	C	SOL	22-32	-	0	90-50	= 3	35	333	= 30	sin espejo	140	se cubrió el CPC	2		
134	C	SOL	18-30	-	0.05	40-90	= 3	35	333	= 30	-	250		2		4.5.5
135	C	SOL	7-10	-	0.1	80-110	= 3	35	333	= 30	-	219		2		4.5.5
136	C	SOL	9-12	-	0.2	75-90	= 3	35	333	= 30	-	180		2		4.5.5
137	C	SOL	28	-	0.2	70	= 3	35	333	= 30	sin espejo	99	se cubrió el CPC	1		
138	C	SOL	13-17	-	0.5	80-125	= 3	35	333	= 30	-	126		2		4.5.5
139	C	SOL	17	-	0.5	80	= 3	35	333	= 30	sin espejo	154	se cubrió el CPC	1		
140	C	SOL	17-21	-	1	90-115	= 3	35	333	= 30	-	155		3		4.5.5

Tabla 4.2 - Resumen de Experimentos

ACTINOMETRÍAS																	
Exp	REACTOR	Radiación [nm]	FO UV medio [Einstein/s.10 ²⁰]	C _{DCP} inicial [ppm]	CP [g TiO ₂ /L]	tiempo [min]	pH ^o	Volu men [L]	Cauda l [mL/s]	T [°C]	otras variables	Absorbancia	F _{transmitida} [μEinstein/s]	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis
141	F	310	3.6	-	0.0000	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.022	0.034	TiO2 en suspension sobre actinómetro	2	3	4.5.2
142	F	310	3.6	-	0.0012	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.018	0.028	"	2	3	4.5.2
143	F	310	3.6	-	0.0025	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.016	0.024	"	2	3	4.5.2
144	F	310	3.6	-	0.0037	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.013	0.021	"	2	3	4.5.2
145	F	310	3.6	-	0.0060	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.011	0.017	"	2	3	4.5.2
146	F	310	3.6	-	0.0095	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.007	0.010	"	2	3	4.5.2
147	F	310	3.6	-	0.0080	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.008	0.013	"	2	3	4.5.2
148	F	310	3.6	-	0.0000	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.029	0.044	"	2	3	4.5.2
149	F	310	3.6	-	0.0010	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.027	0.041	"	2	3	4.5.2
150	F	310	3.6	-	0.0021	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.023	0.035	"	2	3	4.5.2
151	F	310	3.6	-	0.0031	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.020	0.031	"	2	3	4.5.2
152	F	310	3.6	-	0.0040	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.016	0.024	"	2	3	4.5.2
153	F	310	3.6	-	0.0050	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.011	0.018	"	2	3	4.5.2
154	F	310	3.6	-	0.0062	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.011	0.017	"	2	3	4.5.2
155	F	310	3.6	-	0.0071	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.008	0.012	"	2	3	4.5.2
156	F	310	3.6	-	0.0083	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.008	0.012	"	2	3	4.5.2
157	F	310	3.6	-	0.0090	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.007	0.010	"	2	3	4.5.2
158	F	310	3.6	-	0.0000	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.022	0.034	"	2	3	4.5.2
159	F	310	3.6	-	0.0011	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.016	0.025	"	2	3	4.5.2
160	F	310	3.6	-	0.0050	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.003	0.004	"	2	3	4.5.2
161	F	310	3.6	-	0.0031	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.008	0.012	"	2	3	4.5.2
162	F	310	3.6	-	0.0019	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.009	0.014	"	2	3	4.5.2
163	F	310	3.6	-	0.0040	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.004	0.006	"	2	3	4.5.2
164	F	310	3.6	-	0.0060	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.002	0.003	"	2	3	4.5.2
165	F	310	3.6	-	0.0000	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.022	0.034	TiO2 en suspension sobre actinómetro	2	3	4.5.2
166	F	310	3.6	-	0.0013	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.018	0.028	"	2	3	4.5.2
167	F	310	3.6	-	0.0024	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.014	0.022	"	2	3	4.5.2
168	F	310	3.6	-	0.0052	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.009	0.013	"	2	3	4.5.2
169	F	310	3.6	-	0.0074	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.007	0.010	"	2	3	4.5.2
170	F	310	3.6	-	0.0062	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.008	0.012	"	2	3	4.5.2
171	F	310	3.6	-	0.0039	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.011	0.017	"	2	3	4.5.2
172	F	310	3.6	-	0.0000	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.029	0.044	"	2	3	4.5.2
173	F	310	3.6	-	0.0010	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.022	0.033	"	2	3	4.5.2
174	F	310	3.6	-	0.0020	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.016	0.024	"	2	3	4.5.2
175	F	310	3.6	-	0.0030	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.012	0.019	"	2	3	4.5.2
176	F	310	3.6	-	0.0039	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.008	0.013	"	2	3	4.5.2
177	F	310	3.6	-	0.0049	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.006	0.010	"	2	3	4.5.2
178	F	310	3.6	-	0.0060	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.004	0.006	"	2	3	4.5.2
179	F	310	3.6	-	0.0073	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.002	0.003	"	2	3	4.5.2
180	F	310	3.6	-	0.0000	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.022	0.034	"	2	3	4.5.2
181	F	310	3.6	-	0.0019	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.011	0.017	"	2	3	4.5.2
182	F	310	3.6	-	0.0006	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.018	0.027	"	2	3	4.5.2
183	F	310	3.6	-	0.0032	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.006	0.009	"	2	3	4.5.2
184	F	310	3.6	-	0.0042	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.004	0.007	"	2	3	4.5.2
185	F	310	3.6	-	0.0065	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.002	0.002	"	2	3	4.5.2
186	F	310	3.6	-	0.0009	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.015	0.023	"	2	3	4.5.2
187	F	310	3.6	-	0.0000	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.022	0.034	TiO2 en suspension sobre actinómetro	2	3	4.5.2
188	F	310	3.6	-	0.0010	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.013	0.019	"	2	3	4.5.2
189	F	310	3.6	-	0.0019	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.006	0.010	"	2	3	4.5.2
190	F	310	3.6	-	0.0005	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.017	0.026	"	2	3	4.5.2
191	F	310	3.6	-	0.0029	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.004	0.006	"	2	3	4.5.2
192	F	310	3.6	-	0.0064	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.000	0.001	"	2	3	4.5.2
193	F	310	3.6	-	0.0040	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.002	0.003	"	2	3	4.5.2
194	F	310	3.6	-	0.0000	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.022	0.034	"	2	3	4.5.2
195	F	310	3.6	-	0.0013	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.003	0.005	"	2	3	4.5.2
196	F	310	3.6	-	0.0005	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.012	0.019	"	2	3	4.5.2
197	F	310	3.6	-	0.0021	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.001	0.001	"	2	3	4.5.2
198	F	310	3.6	-	0.0009	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.005	0.008	"	2	3	4.5.2
199	F	310	3.6	-	0.0003	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.014	0.022	"	2	3	4.5.2
200	F	310	3.6	-	0.0037	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.000	0.000	"	2	3	4.5.2
201	F	310	3.6	-	0.0000	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.022	0.034	"	2	3	4.5.2
202	F	310	3.6	-	0.0005	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.013	0.020	"	2	3	4.5.2
203	F	310	3.6	-	0.0036	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.001	0.001	"	2	3	4.5.2
204	F	310	3.6	-	0.0016	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.004	0.006	"	2	3	4.5.2
205	F	310	3.6	-	0.0011	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.008	0.012	"	2	3	4.5.2
206	F	310	3.6	-	0.0020	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.003	0.004	"	2	3	4.5.2

Tabla 4.2 - Resumen de Experimentos

ACTINOMETRÍAS														Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis	
Exp	REACTOR	Radiación [nm]	FO UV medio [Einstein/s.10 ⁴]	C _{DCP} inicial [ppm]	C _p [g TiO ₂ /L]	tiempo [min]	pH ^o	Volumen [L]	Caudal [mL/s]	T [°C]	otras variables	Absorbancia	F _{transmitida} [μEinstein/s]				comentario
207	F	370	8.6	-	0.0000	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.036	0.090	TiO2 en suspension sobre actinómetro	2	4	4.5.2
208	F	370	8.6	-	0.0012	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.033	0.083	"	2	4	4.5.2
209	F	370	8.6	-	0.0025	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.029	0.071	"	2	4	4.5.2
210	F	370	8.6	-	0.0050	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.023	0.058	"	2	4	4.5.2
211	F	370	8.6	-	0.0089	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.015	0.038	"	2	4	4.5.2
212	F	370	8.6	-	0.0108	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.014	0.035	"	2	4	4.5.2
213	F	370	8.6	-	0.0131	2	3	0.05	-	amb	Merck	0.011	0.027	"	2	4	4.5.2
214	F	370	8.6	-	0.0000	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.032	0.078	"	2	4	4.5.2
215	F	370	8.6	-	0.0011	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.027	0.067	"	2	4	4.5.2
216	F	370	8.6	-	0.0022	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.021	0.052	"	2	4	4.5.2
217	F	370	8.6	-	0.0032	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.017	0.042	"	2	4	4.5.2
218	F	370	8.6	-	0.0047	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.013	0.033	"	2	4	4.5.2
219	F	370	8.6	-	0.0063	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.012	0.029	"	2	4	4.5.2
220	F	370	8.6	-	0.0070	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.008	0.021	"	2	4	4.5.2
221	F	370	8.6	-	0.0086	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.006	0.015	"	2	4	4.5.2
222	F	370	8.6	-	0.0104	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.003	0.007	"	2	4	4.5.2
223	F	370	8.6	-	0.0125	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.002	0.005	"	2	4	4.5.2
224	F	370	8.6	-	0.0154	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.003	0.008	"	2	4	4.5.2
225	F	370	8.6	-	0.0000	2	6.5	0.05	-	amb	Merck	0.034	0.085	"	2	4	4.5.2
226	F	370	8.6	-	0.0012	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.021	0.052	"	2	4	4.5.2
227	F	370	8.6	-	0.0022	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.016	0.039	"	2	4	4.5.2
228	F	370	8.6	-	0.0042	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.008	0.019	"	2	4	4.5.2
229	F	370	8.6	-	0.0062	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.005	0.013	"	2	4	4.5.2
230	F	370	8.6	-	0.0005	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.027	0.066	"	2	4	4.5.2
231	F	370	8.6	-	0.0079	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.002	0.005	"	2	4	4.5.2
232	F	370	8.6	-	0.0032	2	8.5	0.05	-	amb	Merck	0.011	0.028	"	2	4	4.5.2
233	F	370	8.6	-	0.0000	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.036	0.090	TiO2 en suspension sobre actinómetro	2	4	4.5.2
234	F	370	8.6	-	0.0009	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.032	0.080	"	2	4	4.5.2
235	F	370	8.6	-	0.0022	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.028	0.070	"	2	4	4.5.2
236	F	370	8.6	-	0.0031	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.027	0.066	"	2	4	4.5.2
237	F	370	8.6	-	0.0041	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.024	0.060	"	2	4	4.5.2
238	F	370	8.6	-	0.0064	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.020	0.050	"	2	4	4.5.2
239	F	370	8.6	-	0.0078	2	3	0.05	-	amb	Tioxide A	0.018	0.044	"	2	4	4.5.2
240	F	370	8.6	-	0.0000	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.032	0.078	"	2	4	4.5.2
241	F	370	8.6	-	0.0011	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.022	0.054	"	2	4	4.5.2
242	F	370	8.6	-	0.0016	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.019	0.047	"	2	4	4.5.2
243	F	370	8.6	-	0.0023	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.015	0.036	"	2	4	4.5.2
244	F	370	8.6	-	0.0032	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.012	0.029	"	2	4	4.5.2
245	F	370	8.6	-	0.0041	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.008	0.019	"	2	4	4.5.2
246	F	370	8.6	-	0.0051	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.006	0.015	"	2	4	4.5.2
247	F	370	8.6	-	0.0064	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.004	0.010	"	2	4	4.5.2
248	F	370	8.6	-	0.0076	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.003	0.006	"	2	4	4.5.2
249	F	370	8.6	-	0.0092	2	6.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.001	0.003	"	2	4	4.5.2
250	F	370	8.6	-	0.0000	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.034	0.085	"	2	4	4.5.2
251	F	370	8.6	-	0.0012	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.021	0.051	"	2	4	4.5.2
252	F	370	8.6	-	0.0023	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.014	0.036	"	2	4	4.5.2
253	F	370	8.6	-	0.0042	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.008	0.019	"	2	4	4.5.2
254	F	370	8.6	-	0.0060	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.005	0.012	"	2	4	4.5.2
255	F	370	8.6	-	0.0073	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.003	0.008	"	2	4	4.5.2
256	F	370	8.6	-	0.0097	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.001	0.003	"	2	4	4.5.2
257	F	370	8.6	-	0.0032	2	8.5	0.05	-	amb	Tioxide A	0.011	0.028	"	2	4	4.5.2
258	F	370	8.6	-	0.0000	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.036	0.090	TiO2 en suspension sobre actinómetro	2	4	4.5.2
259	F	370	8.6	-	0.0009	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.024	0.059	"	2	4	4.5.2
260	F	370	8.6	-	0.0014	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.020	0.049	"	2	4	4.5.2
261	F	370	8.6	-	0.0019	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.016	0.040	"	2	4	4.5.2
262	F	370	8.6	-	0.0030	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.010	0.026	"	2	4	4.5.2
263	F	370	8.6	-	0.0041	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.007	0.018	"	2	4	4.5.2
264	F	370	8.6	-	0.0051	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.005	0.012	"	2	4	4.5.2
265	F	370	8.6	-	0.0064	2	3	0.05	-	amb	P 25	0.002	0.006	"	2	4	4.5.2
266	F	370	8.6	-	0.0000	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.032	0.078	"	2	4	4.5.2

Tabla 4.2 - Resumen de Experimentos

ACTINOMETRÍAS																	
Exp	REACTOR	Radiación [nm]	F ₀ UV medio [Einsteins/s.10 ⁶]	C _{DCP} inicial [ppm]	C _P [g TiO ₂ /L]	tiempo [min]	pH ^o	Volumen [L]	Caudal [mL/s]	T [°C]	otras variables	Absorbancia	F _{transmitida} [μEinstein/s]	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis
267	F	370	8.6	-	0.0010	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.017	0.042	"	2	4	4.5.2
268	F	370	8.6	-	0.0015	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.015	0.038	"	2	4	4.5.2
269	F	370	8.6	-	0.0020	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.010	0.025	"	2	4	4.5.2
270	F	370	8.6	-	0.0025	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.007	0.017	"	2	4	4.5.2
271	F	370	8.6	-	0.0031	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.006	0.014	"	2	4	4.5.2
272	F	370	8.6	-	0.0041	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.003	0.008	"	2	4	4.5.2
273	F	370	8.6	-	0.0052	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.002	0.005	"	2	4	4.5.2
274	F	370	8.6	-	0.0062	2	6.5	0.05	-	amb	P 25	0.001	0.003	"	2	4	4.5.2
275	F	370	8.6	-	0.0000	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.034	0.085	"	2	4	4.5.2
276	F	370	8.6	-	0.0011	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.016	0.040	"	2	4	4.5.2
277	F	370	8.6	-	0.0022	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.008	0.020	"	2	4	4.5.2
278	F	370	8.6	-	0.0005	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.024	0.059	"	2	4	4.5.2
279	F	370	8.6	-	0.0031	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.006	0.015	"	2	4	4.5.2
280	F	370	8.6	-	0.0042	2	8.5	0.05	-	amb	P 25	0.004	0.010	"	2	4	4.5.2

ABC*: lámpara de más de 600h de uso, espectro muy recortado en radiación UV-C

TABLA 4.2- RESUMEN DE EXPERIMENTOS - 4 -

TAMAÑO DE PARTÍCULA														
Exp	EQUIPO	Cp [g TiO ₂ /L]	tiempo agitación[min]	pH°	Volumen suspension [mL]	T [°C]	catalizador	otras variables	tamaño medio según Equipo. [nm]	tamaño medio en base n° part/área [nm]	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis
281	ZS	0	20	libre**	50.0	amb	P 25 L1		0	0		3		4.2.3
282	ZS	0.05	20	libre**	50.0	amb	P 25 L1		795	220	2º pico en >1000nm	3		4.2.3
283	ZS	0.1	20	libre**	50.0	amb	P 25 L1		726	280	2º pico en >1000nm	3		4.2.3
284	ZS	0.2	20	libre**	50.0	amb	P 25 L1		523	250	doble pico importante en zona <1000nm	3		4.2.3
285	ZS	0.5	20	libre**	50.0	amb	P 25 L1		469	220	2º pico en >1000nm	3	4	4.2.3
286	ZS	1	20	libre**	50.0	amb	P 25 L1		498	200	doble pico importante en zona <1000nm	3		4.2.3
287	ZS	2	20	libre**	50.0	amb	P 25 L1		503	250	doble pico importante en zona <1000nm	3		4.2.3
288	ZS	0.5	20	2.0	50.0	amb	P 25 L1		5600	-	solo 2º pico en >1000nm	3		4.2.3
289	ZS	0.5	20	4.0	51.0	amb	P 25 L1		493	175	2º pico en >1000nm	3		4.2.3
290	ZS	0.5	20	10.0	52.0	amb	P 25 L1		447	275	2º pico en >1000nm	3		4.2.3
291	ZS	0.5	60	libre	50.0	amb	P 25 L1		480	210	2º pico en >1000nm	3		4.2.3
292	ZS	0.04	20	2	50.0	amb	MERCK		1310	1083		2	3*	4.2.3
293	ZS	0.08	20	2	50.0	amb	MERCK		1880	1607	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
294	ZS	0.12	20	2	50.0	amb	MERCK		1953	1937		2	3*	4.2.3
295	ZS	0.20	20	2	50.0	amb	MERCK		2017	2043		2	3*	4.2.3
296	ZS	0.40	20	2	50.0	amb	MERCK		2080	2007		2	3*	4.2.3
297	ZS	0.04	20	4	50.0	amb	MERCK		1497	1097		2	3*	4.2.3
298	ZS	0.08	20	4	50.0	amb	MERCK		1860	951		2	3*	4.2.3
299	ZS	0.12	20	4	50.0	amb	MERCK		1680	1597		2	3*	4.2.3
300	ZS	0.20	20	4	50.0	amb	MERCK		1703	1663		2	3*	4.2.3
301	ZS	0.40	20	4	50.0	amb	MERCK		2170	2203		2	3*	4.2.3
302	ZS	0.04	20	8	50.0	amb	MERCK		970	808	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
303	ZS	0.08	20	8	50.0	amb	MERCK		1340	1109		2	3*	4.2.3
304	ZS	0.12	20	8	50.0	amb	MERCK		1063	860	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
305	ZS	0.20	20	8	50.0	amb	MERCK		1577	988	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
306	ZS	0.40	20	8	50.0	amb	MERCK		1160	1290	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
307	ZS	0.04	20	10	50.0	amb	MERCK		798	689		2	3*	4.2.3
308	ZS	0.08	20	10	50.0	amb	MERCK		889	874	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
309	ZS	0.12	20	10	50.0	amb	MERCK		1250	943	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
310	ZS	0.20	20	10	50.0	amb	MERCK		1233	1137	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
311	ZS	0.40	20	10	50.0	amb	MERCK		1267	1473	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
312	ZS	0.04	20	2	50.0	amb	Tioxide A		818	655		2	3*	4.2.3
313	ZS	0.08	20	2	50.0	amb	Tioxide A		1820	1457	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
314	ZS	0.12	20	2	50.0	amb	Tioxide A		2100	1643		2	3*	4.2.3
315	ZS	0.20	20	2	50.0	amb	Tioxide A		2553	1907	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
316	ZS	0.40	20	2	50.0	amb	Tioxide A		2633	1997	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
317	ZS	0.04	20	4	50.0	amb	Tioxide A		964	486		2	3*	4.2.3
318	ZS	0.08	20	4	50.0	amb	Tioxide A		1200	1351		2	3*	4.2.3
319	ZS	0.12	20	4	50.0	amb	Tioxide A		952	860	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
320	ZS	0.20	20	4	50.0	amb	Tioxide A		1403	1300		2	3*	4.2.3
321	ZS	0.40	20	4	50.0	amb	Tioxide A		1010	1333		2	3*	4.2.3
322	ZS	0.04	20	8	50.0	amb	Tioxide A		819	857	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
323	ZS	0.08	20	8	50.0	amb	Tioxide A		630	627	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
324	ZS	0.12	20	8	50.0	amb	Tioxide A		762	681	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
325	ZS	0.20	20	8	50.0	amb	Tioxide A		683	740	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
326	ZS	0.40	20	8	50.0	amb	Tioxide A		687	639	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
327	ZS	0.04	20	10	50.0	amb	Tioxide A		589	477	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
328	ZS	0.08	20	10	50.0	amb	Tioxide A		602	460		2	3*	4.2.3
329	ZS	0.12	20	10	50.0	amb	Tioxide A		543	597	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
330	ZS	0.20	20	10	50.0	amb	Tioxide A		568	589	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3
331	ZS	0.40	20	10	50.0	amb	Tioxide A		557	638	en ocasiones 2º pico	2	3*	4.2.3

Tabla 4.2 - Resumen de Experimentos

TAMAÑO DE PARTÍCULA														
Exp	EQUIPO	Cp [g TiO ₂ /L]	tiempo agitación[<i>min</i>]	pH°	Volumen suspension [mL]	T [°C]	catalizador	otras variables	tamaño medio según Equipo. [nm]	tamaño medio en base n° part/área [nm]	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis
332	ZS	0.04	20	2	50.0	amb	P 25 L2		4073	2003		2	3*	4.2.3
333	ZS	0.08	20	2	50.0	amb	P 25 L2		1850	1980		2	3*	4.2.3
334	ZS	0.12	20	2	50.0	amb	P 25 L2		3347	3330		2	3*	4.2.3
335	ZS	0.20	20	2	50.0	amb	P 25 L2		2967	2727		2	3*	4.2.3
336	ZS	0.40	20	2	50.0	amb	P 25 L2		3610	3915		2	3*	4.2.3
337	ZS	0.04	20	4	50.0	amb	P 25 L2		2750	1062		2	3*	4.2.3
338	ZS	0.08	20	4	50.0	amb	P 25 L2		2983	2390		2	3*	4.2.3
339	ZS	0.12	20	4	50.0	amb	P 25 L2		3597	2597		2	3*	4.2.3
340	ZS	0.20	20	4	50.0	amb	P 25 L2		3893	3467		2	3*	4.2.3
341	ZS	0.40	20	4	50.0	amb	P 25 L2		3863	3353		2	3*	4.2.3
342	ZS	0.04	20	8	50.0	amb	P 25 L2		1353	596		2	3*	4.2.3
343	ZS	0.08	20	8	50.0	amb	P 25 L2		2200	2150		2	3*	4.2.3
344	ZS	0.12	20	8	50.0	amb	P 25 L2		3047	2800		2	3*	4.2.3
345	ZS	0.20	20	8	50.0	amb	P 25 L2		3627	3253		2	3*	4.2.3
346	ZS	0.40	20	8	50.0	amb	P 25 L2		4900	4310		2	3*	4.2.3
347	ZS	0.04	20	10	50.0	amb	P 25 L2		1780	642		2	3*	4.2.3
348	ZS	0.08	20	10	50.0	amb	P 25 L2		3030	2853		2	3*	4.2.3
349	ZS	0.12	20	10	50.0	amb	P 25 L2		3187	3273		2	3*	4.2.3
350	ZS	0.20	20	10	50.0	amb	P 25 L2		3627	3953		2	3*	4.2.3
351	ZS	0.40	20	10	50.0	amb	P 25 L2		5010	4077		2	3*	4.2.3
352	LS	-	20	2.5	50.0	amb	P 25 L2		329.0	-		9		4.2.3
353	LS	-	20	4.7	50.0	amb	P 25 L2		402.0	-		9		4.2.3
354	LS	-	20	7.3	50.0	amb	P 25 L2		395.0	-		9		4.2.3
355	LS	-	20	9.5	50.0	amb	P 25 L2		434.0	-		9		4.2.3
356	LS	-	20	Libre	50.0	amb	P 25 L2		340.0	-		5		4.2.3

⁴ valores aprovechados parcialmente en artículo 5.3

** pH libre = 5.5 aprox.

TABLA 4.2- RESUMEN DE EXPERIMENTOS - 5 -

MEDICIÓN ABSORCIÓN SUSPENSIONES TiO ₂ sonicado vs. sin sonicar														
Exp	EQUIPO	Cp [g TiO ₂ /L]	tiempo agitación[<i>min</i>]	pH°	Volumen suspension [mL]	T [°C]	catalizador	otras variables	Coef Extinción Experimental a 300 nm	Coef Extinción Experimental a 360 nm	comentario	Repeticiones	Artículo 5.X	Apartado Tesis
357	SP	0.005	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sin sonicar	0.11	0.08		1		4.4.1.6
358	SP	0.01	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sin sonicar	0.18	0.14		1		4.4.1.6
359	SP	0.02	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sin sonicar	0.19	0.17		1		4.4.1.6
360	SP	0.03	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sin sonicar	0.28	0.27		3		4.4.1.6
361	SP	0.04	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sin sonicar	0.49	0.41		1		4.4.1.6
362	SP	0.05	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sin sonicar	0.72	0.60		1		4.4.1.6
363	SP	0.07	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sin sonicar	0.68	0.67		1		4.4.1.6
364	SP	0.1	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sin sonicar	0.93	0.92		1		4.4.1.6
365	SP	0.15	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sin sonicar	0.97	1.00		1		4.4.1.6
366	SP	0.005	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sonicado	0.08	0.07		1		4.4.1.6
367	SP	0.01	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sonicado	0.17	0.14		1		4.4.1.6
368	SP	0.02	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sonicado	0.41	0.31		1		4.4.1.6
369	SP	0.03	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sonicado	0.32	0.32		3		4.4.1.6
370	SP	0.04	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sonicado	0.39	0.40		1		4.4.1.6
371	SP	0.05	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sonicado	0.50	0.52		1		4.4.1.6
372	SP	0.07	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sonicado	0.56	0.59		1		4.4.1.6
373	SP	0.1	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sonicado	0.91	0.92		1		4.4.1.6
374	SP	0.15	15.0	libre	cubeta	amb	P 25	TiO2 sonicado	0.93	0.97		1		4.4.1.6

** pH libre = 5.5 aprox.

4.2. ESTUDIOS PRELIMINARES

Como primer bloque de trabajo se presentan aquellos experimentos preliminares realizados con el objeto de conocer el funcionamiento del sistema y determinar las condiciones óptimas de operación, además de encontrar posibles fuentes de error. Para ello se realizaron diferentes experimentos para valorar la volatilidad del DCP y se estudió su adsorbancia sobre el TiO_2 . También se llevaron a cabo algunos experimentos actinométricos para definir la distribución de radiación en la solarbox y para confirmar la estabilidad de la suspensión de TiO_2 en nitrato de uranilo.

4.2.1. ESTUDIOS DE VOLATILIDAD Y ADSORCIÓN DEL DCP.

Se realizaron una serie de experimentos para conocer la volatilidad del DCP y estimar las posibles pérdidas por este fenómeno que se podían dar durante experimentos normales de fotodegradación. En primer lugar, se realizó un estudio preliminar, en vasos de precipitados de vidrio. Se mantuvo durante un tiempo determinado una solución de DCP y se fueron tomando muestras periódicas. A modo de resumen, se presentan los valores obtenidos en la tabla 4.3.

$C_{\text{DCP Inicial}}$ [ppm]	C_p [g TiO_2 /L]	Tiempo [min]	pH ₀	Volumen [L]	T [°C]	X_{DCP} %
101	0	320	libre	0,25	90	88
107	0,2	400	libre	0,25	90	90
107	2	400	libre	0,25	90	90
882	0,2	400	libre	0,25	90	63
125	0	16000	libre	0,25	30	5
125	0,1	1680	libre	0,25	30	12

Tabla 4.3. Volatilidad y adsorción del DCP para distintos tiempos y concentraciones de TiO_2 . Soluciones mantenidas en agitación y a oscuras en vasos de precipitados.

Como se observa, a temperaturas de 90°C , el DCP presenta una importante volatilidad que enmascararía cualquier experimento de fotodegradación. A temperatura moderada (30°C), este fenómeno es mucho más suave. Tras 11 de días de agitación de una solución de DCP, sólo desapareció un 5% del producto. Añadiendo 0,1 g/L de TiO_2 , en 28h de agitación, un 12% de DCP desapareció de la solución. Dado que el vaso estaba a oscuras, se debió a un efecto combinado de volatilidad y adsorción.

Con estos primeros apuntes, se realizaron diferentes pruebas de volatilidad en el dispositivo experimental de trabajo, el fotorreactor tubular de laboratorio (reactor B, ver 3.1.1). Se hizo circular por el sistema, a oscuras, una solución de 125 ppm de DCP durante el tiempo habitual de trabajo (6 horas). Se repitió este estudio a tres temperaturas, con los resultados mostrados en la figura 4.1. Se aprecia claramente como a temperaturas cercanas a la ambiente, la volatilidad del DCP es insignificante, aunque al aumentar la temperatura, las pérdidas por volatilidad aumentan de manera importante. A 40°C el sistema pierde cerca de un 9% del DCP por este fenómeno, y a 90°C prácticamente un 90% del DCP desaparece del sistema en el tiempo de trabajo. En base a estos resultados, y dado que la fotocatalisis se suele operar a condiciones ambiente, se escogió la temperatura de 23°C como valor habitual de trabajo.

A continuación, se realizó un estudio específico para valorar el alcance de la adsorción del DCP en el TiO_2 . Se dejó recircular a oscuras una suspensión de 125 ppm de DCP y dos concentraciones de TiO_2 (0,1 y 2 g/L) durante tres horas. En la figura 4.1 se presentan los resultados. Se observa como, a pesar de la diferencia entre las dos concentraciones, la adsorción medida es muy pequeña, menor del 5%. Además, se llega al equilibrio de adsorción de manera bastante rápida: en una hora siempre se había conseguido.

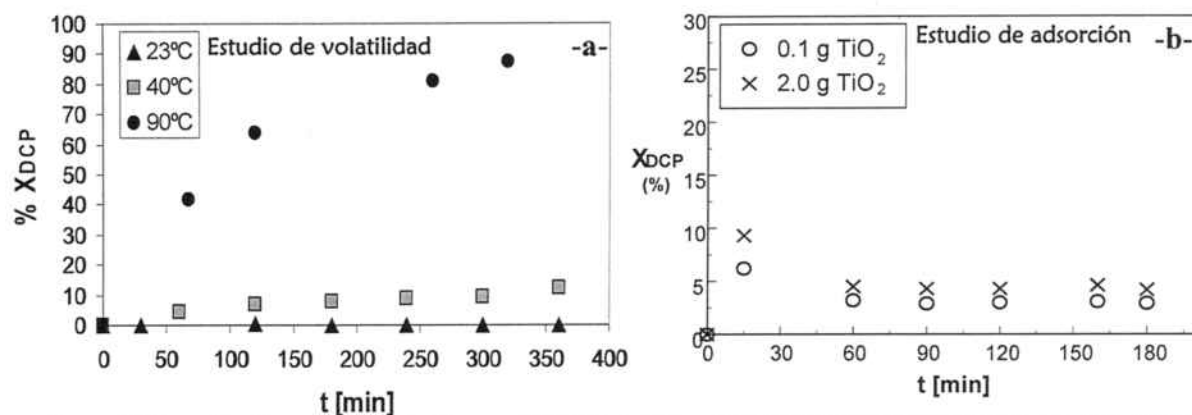


Figura 4.1. Experimentos realizados con $C_{DCP,0} = 125$ ppm, caudal = 27,5 mL/s, pH libre (inicialmente pH=5,5), lámpara apagada, 1L de solución, reactor B a) Experimento de volatilidad del DCP: desaparición del DCP con el tiempo para tres temperaturas. b) Experimentos de adsorción, desaparición de DCP i TOC con el tiempo para dos c_p diferentes.

Como se presenta en el resumen de experimentos realizados, se hicieron otras pruebas a tiempos más largos, realizando varias repeticiones y nunca se superó el 8% de adsorción para ninguna de las concentraciones probadas.

En base a los resultados obtenidos, se dejó siempre recircular la suspensión de trabajo durante una hora sin encender la lámpara. De cara a tener en cuenta el efecto de adsorción, se tomo como concentración inicial el valor de DCP medido en la solución tras esa hora de recirculación a oscuras.

4.2.2. ESTUDIOS DE ESTABILIDAD DE LA SOLUCIÓN ACTINOMÉTRICA FRENTE EL TiO₂.

Una de las variantes aportadas por este trabajo en relación a las actinometrías con uranilo fue añadir TiO₂ al sistema actinométrico homogéneo tradicional. Antes de realizar los experimentos principales, se llevaron a cabo una serie de pruebas para estudiar la estabilidad de la suspensión y asegurar que el TiO₂ no afectaba al uranilo ni adsorbía fuertemente el ácido oxálico o el uranilo.

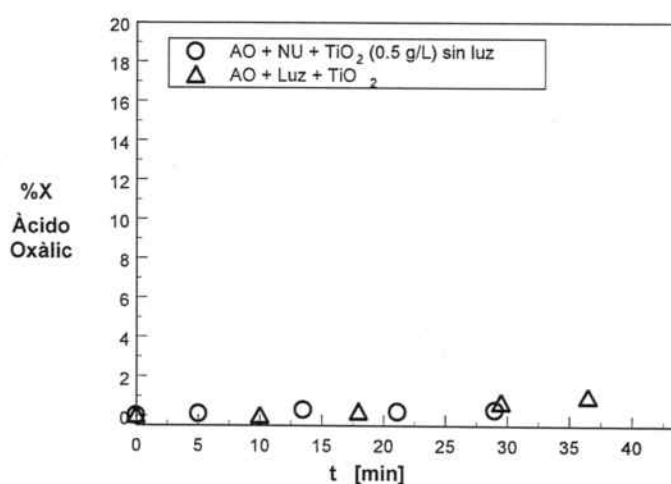


Figura 4.2. Experimento actinométrico: estudio de la interacción entre el TiO₂ y la disolución actinométrica de ácido oxálico (AO) y nitrato de uranilo (NU). $C_{0,oxálico} = 0,05$ M, $C_{0,uranilo} = 0,01$ M, caudal = 27,5 mL/s, pH libre, 1L de solución, reactor B

En primer lugar, se recirculó, a oscuras, la suspensión actinométrica con TiO₂ durante 35 minutos (las actinometrías no se alargaban más de ese tiempo) y se midió la variación de oxálico con el tiempo. Tal y como refleja la figura 4.2, la cantidad de oxálico adsorbida fue prácticamente inapreciable, inferior al 2%. A continuación, en una suspensión de 0,5 g/L y 0,05 M de ácido oxálico (sin uranilo), se encendió la

lámpara para estudiar la extensión de la degradación del oxálico debido a la acción del TiO_2 . Como se observa en la misma figura, la conversión final en tan corto periodo de tiempo fue también inferior al 2%.

Por último, se estudió la estabilidad del uranilo frente al TiO_2 . Se recirculó durante 35 minutos una suspensión iluminada de 0,5 g/L de TiO_2 y 0,01M de uranilo. Pasado ese tiempo, se filtró y se midió el espectro de absorbancia del uranilo. Se corroboró que éste era exactamente el mismo que antes de añadir el TiO_2 (ver figura 4.3, -a-) De cara a asegurar la estabilidad de la suspensión actinométrica, después de cada experimento se medía su espectro de absorbancia. Se comprobó como, a pesar de ser reutilizada hasta en 5 ocasiones consecutivas (reajustando las concentraciones tras cada experimento), el espectro de absorbancia se veía muy poco alterado, confirmando la estabilidad de la suspensión actinométrica con TiO_2 .

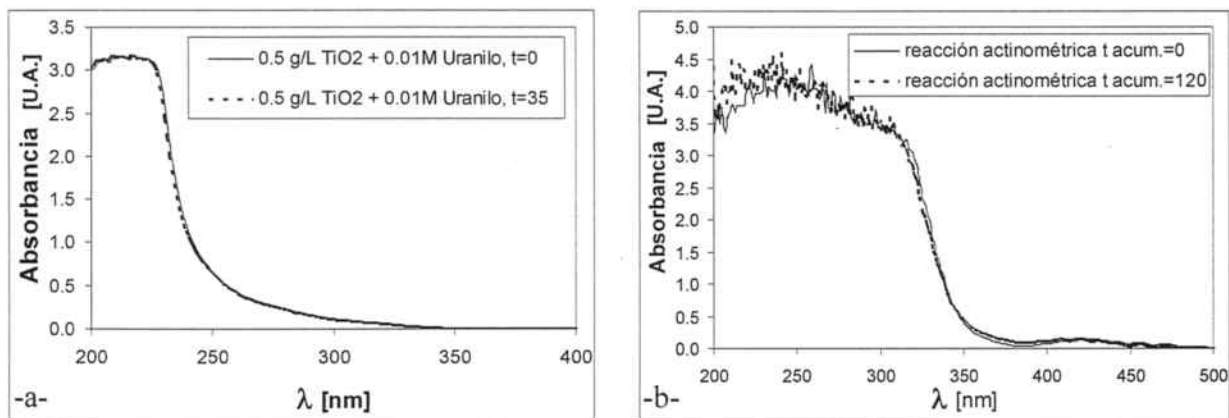


Figura 4.3. a) estudio de la interacción entre el TiO_2 y nitrato de uranilo. $C_p = 0,5$ g TiO_2/L , $C_{0, \text{uranilo}} = 0,01$ M, caudal = 27,5 mL/s, pH libre, 1L de solución recirculada a oscuras. b) espectro de absorción de solución actinométrica "fresca" $t=0$) y tras haber sido reutilizada en varios experimentos actinométricos ($t=120$ minutos). Todos los tiempos en minutos.

4.2.3. ESTUDIOS DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE TiO_2 .

Un parámetro importante en el estudio de los sistemas de fotocatalisis heterogénea es el tamaño de las partículas en suspensión. De este valor depende directamente el área total disponible para la adsorción de especies, afectando de manera importante también en la difusión y absorción de luz en el sistema. Aunque en la literatura existen abundantes datos acerca del tamaño de partícula del TiO_2 en suspensión [1, 2, 4, 45], se optó por realizar mediciones específicas del catalizador utilizado en cada sistema.

Las partículas que aparecen en una difusión coloidal de TiO_2 no son partículas simples, sino aglomerados o agregados de partículas más pequeñas que son a su vez irregulares y muy diferentes unas de las otras, muy alejadas de la forma esférica ideal utilizada por el equipo para calcular el tamaño. Por ello, se deben considerar las medidas de tamaño medio como una mera aproximación al promedio (de toda la población de la muestra) de la sección geométrica más grande que presenta la partícula. En adelante se llamará a dicho parámetro, tamaño medio de partícula (d_p). En la figura 4.4 se muestra un esquema que ilustra las diferencias.

El tamaño medio de partícula que presentan las suspensiones de TiO_2 en medio acuoso, depende en general del modo en que se preparan, de su concentración, del tratamiento preliminar que reciben y de la carga iónica de la suspensión y del pH. Por ello, se realizaron las medidas experimentales siguiendo un protocolo estricto y similar al practicado en los experimentos de degradación: se preparó la suspensión y se mantuvo en agitación magnética a 240 rpm durante 60 minutos. A continuación se realizó la medida en el equipo analítico. Dado que se comprobó que el tamaño de partícula era el mismo que para tiempos de 20 minutos, en el resto de experimentos la agitación fue de 20 minutos.

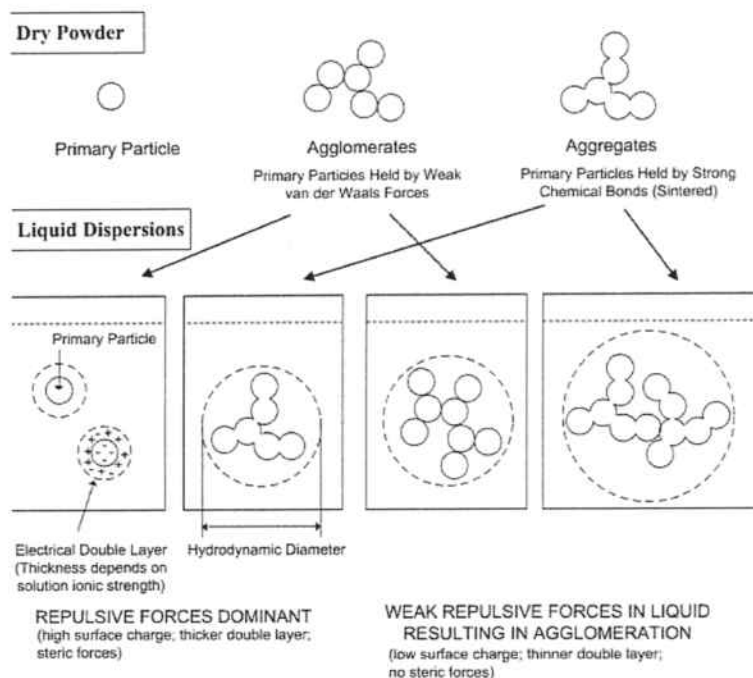


Figura 4.4 Configuraciones de partículas secas y su variación con el entorno cuando se suspenden en un medio líquido [3].

En primer lugar, se realizaron distintas medidas utilizando un equipo de Light Scattering modelo Beckman Coulter LS-13 32. Las pruebas se realizaron a diferentes pHs y los resultados se muestran en la tabla 4.4. Aunque el valor medio coincide con el encontrado en la literatura, no se aprecia una tendencia con el pH. Finalmente, estos valores se descartaron puesto que no era posible controlar la concentración de catalizador o pH de la muestra: el equipo diluía la muestra, automáticamente y de manera desconocida, hasta lograr una difusión de luz óptima para la medida, con lo que se desvirtuaba cualquier posible control y comparación.

pH ₀	tiempo agitación [min]	Volumen suspensión [mL]	d ₀ [nm]
2,5	20	50	329
4,7	20	50	402
7,3	20	50	395
9,5	20	50	434
5,5	20	50	340

Tabla 4.4. tamaños de partícula de suspensiones de TiO₂ P25 (lote L1) a diferentes valores de pH inicial, medidos con un Beckman Coulter LS-13 3.

Por este motivo, se repitieron las pruebas en un Zetasizer de Malvern. Este equipo permite medir directamente el tamaño medio de la suspensión inyectada, sin realizarle ninguna modificación posterior. Con el mismo protocolo se realizaron medidas para diferentes concentraciones de catalizador, pH y tipo de catalizador (se hicieron pruebas para dos muestras distintas de Degussa P25, Merck y Tioxide A). Aunque las tendencias generales se presentan en el artículo 5.3, se discuten a continuación ciertas controversias y puntos de atención detectados durante la experimentación.

Degussa P 25 – Lote L1

En la primera serie de tamaños de partícula, únicamente se estudió el fotocatalizador que se empleó en la mayoría de experimentos, el Degussa P25, lote L1. En la figura 4.5 se presentan los distintos valores encontrados para diferentes concentraciones de catalizador. Se incluye el valor medio directamente

determinado por el equipo (ponderado en base a la intensidad de la señal y que es similar a una ponderación respecto al volumen) y el valor de d_p si se pondera respecto al número de partículas. En los valores directos, se puede apreciar como, al aumentar la concentración, el tamaño medio estimado por el equipo decrece hasta llegar a un valor constante e independiente de la concentración de catalizador (C_p), al contrario de lo que se podría esperar. Una explicación es la formación de agregados de gran tamaño en estas suspensiones. En la mayoría de las ocasiones, se detectaba un doble pico en la medida: uno situado alrededor de los 200-300 nm y otro alrededor de los 2000-3000 nm. Al aumentar C_p , el peso específico del segundo tiende a decrecer y, por lo tanto, el tamaño medio también.

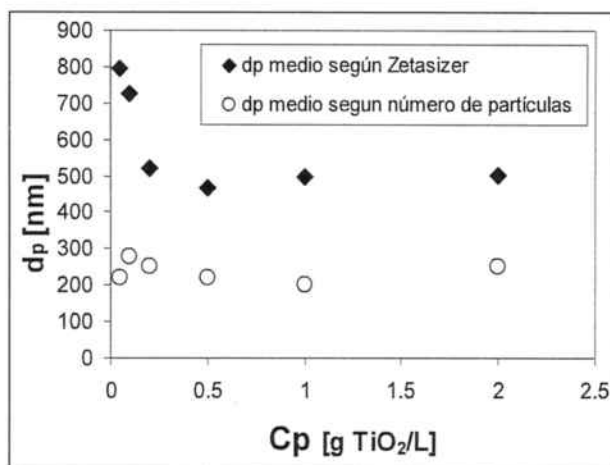


Figura 4.5. tamaño medio de partícula medido con Zetasizer para suspensiones a diferentes concentración de TiO_2 . Se indica el diámetro medio facilitado por el equipo y en base al número de partículas. Suspensiones a pH libre (≈ 5.5), medidas tras 20 minutos de agitación magnética. TiO_2 Degussa P25 (lote L1)

De hecho, el número de aglomerados de gran tamaño es muy pequeño sobre el total, pero tiene una gran influencia sobre la difusión de luz. Así se comprueba en la figura 4.6 donde se muestran los resultados directamente obtenidos del Zetasizer. Se representa la fracción de tamaño de partícula responsable de (a) la **difusión de luz**, (b) **número de partículas** y (c) **volumen total**. Se comprueba como el pico correspondiente a 2500 nm no aparece en la representación del tamaño en función del número de partículas. Ello es debido a que menos del 1% de partículas tiene un tamaño de ese rango. A pesar de ello, su tamaño diez veces mayor hace que tengan un peso muy importante tanto en la fracción de volumen total de catalizador en suspensión como en la difusión de la luz en la suspensión, que de hecho es lo que mide el Zetasizer. Esto es fácilmente comprensible: si las partículas fueran esféricas, tal y como considera el Zetasizer, un partícula de tamaño 2500 nm tendría el volumen y masa de 1000 partículas de tamaño 250 nm. Este hecho explica que un pequeño número de partículas sea responsable de casi la mitad de la difusión de luz de la suspensión y contenga casi la mitad del volumen de TiO_2 . Aunque el ejemplo incluido aquí contiene uno de los experimentos en que el doble pico tuvo más importancia, se evidencia la criticidad que tiene la formación de agregados en un sistema coloidal.

Algunos autores ya han estudiado el efecto del protocolo de preparación de suspensiones en el tamaño final de agregado. Fernández-Ibañez y Jiang encontraron que las suspensiones preparadas con agitación presentaban un tamaño mayor a las sonicadas [2,3]. Jiang diferencia entre **agregado** (partículas primarias cohesionadas por fuerzas suficientemente fuertes como para no romperse por ultrasonidos) y **aglomerado** (se trata de "macroagregados": cohesión de agregados que se pueden romper mediante ultrasonidos). Las diferencias se presentaron en la figura 4.4. Jiang determinó que, para el Degussa P-25, no era posible conseguir un tamaño medio de partícula inferior a 155 nm mediante sonicación debido a las resistencia de las fuerzas cohesionantes.

En el caso presentado hasta ahora, si se desprecia la fracción debida a los aglomerados y únicamente se considera el primer pico (99% de partículas), el comportamiento del tamaño de partícula con la concentración de TiO_2 cambia substancialmente. En este caso, el tamaño medio de partícula es aproximadamente el mismo para todas las concentraciones: 236 nm (ver figura 4.4), el cual es un valor parecido al encontrado en el estudio de Ibañez-Fernández y Jiang para muestras sonicadas y al determinado con el Beckman Coulter.

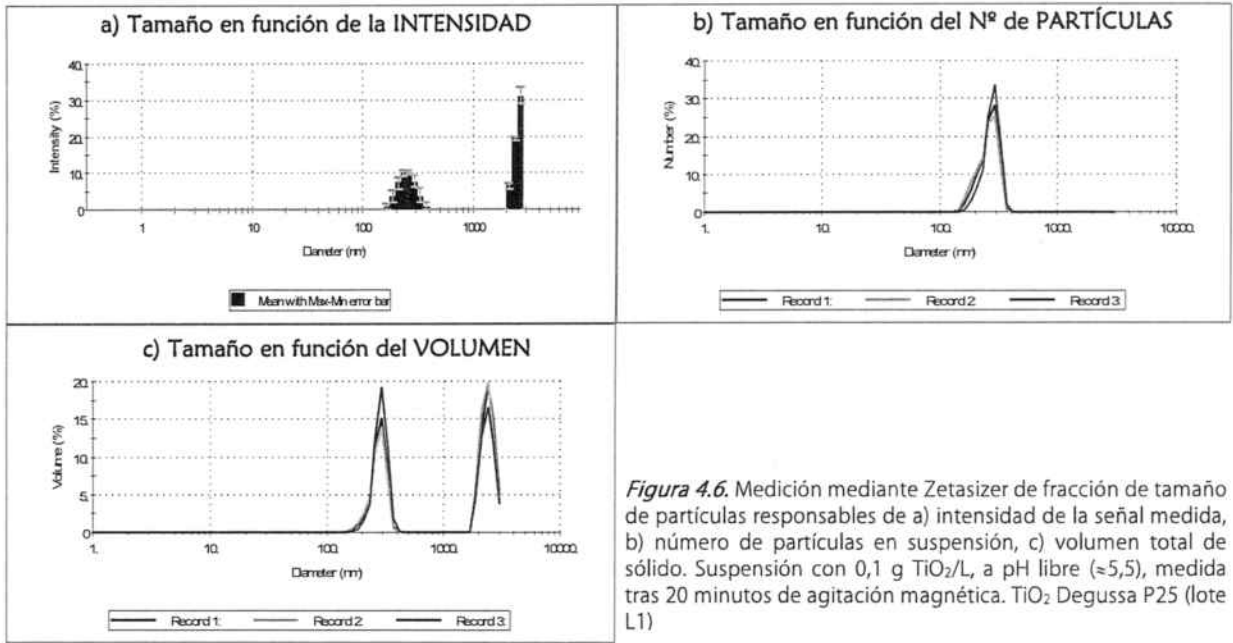


Figura 4.6. Medición mediante Zetasizer de fracción de tamaño de partículas responsables de a) intensidad de la señal medida, b) número de partículas en suspensión, c) volumen total de sólido. Suspensión con 0,1 g TiO_2/L , a pH libre ($\approx 5,5$), medida tras 20 minutos de agitación magnética. TiO_2 Degussa P25 (lote L1)

Se desprende de estos resultados que al aumentar la concentración, el peso de los aglomerados pierde importancia respecto al total de la suspensión, lo cual justifica la tendencia decreciente del tamaño de partícula medido por el Zetasizer con la concentración de TiO_2 en suspensión. También se corrobora como el tamaño de la mayoría de partículas no se ve afectado por la concentración, lo cual concuerda con el estudio de Fernández-Ibañez en el que el tamaño de las partículas sonicadas era constante con la concentración de TiO_2 .

En base a lo expuesto, se escogió como tamaño medio de partícula el indicado por el Zetasizer, ya que se considera el más completo y el que tiene en cuenta la formación de aglomerados. Para la mayoría de experimentos, realizados a 0,5 g TiO_2/L , se considera un $d_p = 469$ nm. Este valor está en línea con el encontrado en la literatura anteriormente citada. De todos modos, se realiza la importancia de seguir una preparación de los experimentos lo más metódica y repetitiva posible, de cara a no tener variaciones importantes en el tamaño de agregado.

Degussa P 25 – Lote L2 / Merck / Tioxide A

De cara a caracterizar los catalizadores utilizados en los experimentos realizados en la instalación del reactor cilíndrico discontinuo II (reactor F, ver apartado 3.1.4), se realizó una segunda tanda de mediciones de tamaños de partícula con el Zetasizer de todos los catalizadores utilizados: TiO_2 de Merck, Degussa P25 (lote L2) y Tioxide A. Los resultados principales se pueden encontrar en la tabla 4.2 (experimentos del 281 a 350) y en el artículo 5.3.

Es importante resaltar la diferencia obtenida en el tamaño medio de partícula obtenido con respecto a los experimentos presentados anteriormente. En todos los casos se obtuvieron tamaños de partícula mucho mayores. De especial relevancia es la diferencia encontrada para el Degussa P25. Aunque se trata del mismo producto comercial con la única diferencia de ser de lotes distintos, el tamaño medido pasa de 469 nm a pH libre a 3863 nm para las condiciones más parecidas con el segundo lote. Además, en esta serie, únicamente se observó un solo pico, denotando que el tamaño de partícula era bastante homogéneo. Dado que la preparación de las muestras fue la misma para las dos series, es difícil explicar una diferencia tan substancial.

De cara a confrontar los resultados del P25, en la figura 4.7 se resumen los valores obtenidos.

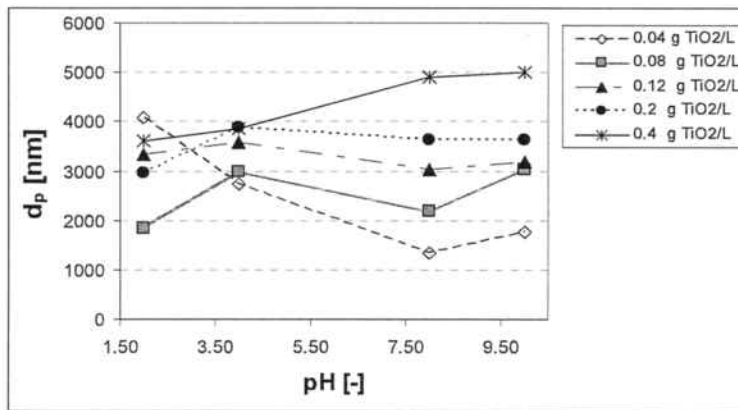


Figura 4.7. tamaño medio de partícula medido con Zetasizer para suspensiones a diferentes concentración de TiO₂ Degussa P25 (lote L2). medido tras 20 minutos de agitación magnética.

Se observa como, para las concentraciones intermedias, hay una tendencia poco clara, siendo el tamaño medio de partícula relativamente constante. Únicamente para los valores más extremos de concentración (0,04 y 0,4 g TiO₂/L) se observa una variación de tamaño con el pH. Y curiosamente, es opuesta: para la cantidad más pequeña de TiO₂, el tamaño disminuye al aumentar el pH. Para la cantidad mayor, el tamaño medio aumenta al aumentar el pH. De hecho, en base a las propiedades del TiO₂, sería lógico encontrar valores similares para pHs altos y bajos y además bastante pequeños, ya que, en esos extremos, las partículas estarán muy cargadas con lo que se darán fuerzas de repulsión entre ellas. Tal y como se describe en la literaturas [2], los tamaños medios de partícula de TiO₂ se disparan aumentando de manera importante a valores de pH cercanos al pzc ($\approx 6,5$). A ese pH la partícula no está cargada por lo que no existen fuerzas de repulsión que alejen las partículas, pudiéndose formar agregados de gran tamaño, llegando a medirse agregados de 3000-4000 nm.

En la figura 4.7 también se aprecia como el tamaño de partícula a pH 4 tiene una tendencia inversa al observado en la figura 4.5. En esta ocasión, el tamaño medio aumenta al aumentar la cantidad de TiO₂ en suspensión. Una posible explicación es que, en esta ocasión, únicamente se detecta un pico en las mediciones. Por lo tanto, al haber una homogeneidad en los tamaños de partícula no se produce el mismo efecto "dilución" descrito anteriormente con un doble pico y con gran cantidad de partículas en un tamaño constante para todas las concentraciones. En esta serie el aumento de concentración de catalizador se traduce en un mayor choque entre partículas individuales con la consecuente formación de agregados de mayor tamaño.

El resto de resultados de tamaño de partícula realizados en este trabajo se recogen y completan con mediciones adicionales en el artículo 5.3. Las tendencias generales que se han encontrado son las siguientes:

- Para todos los catalizadores, se observa un aumento de tamaño medio de partícula con la concentración, siendo el Degussa P25 el más sensible a esta variable.
- Para Merck y Tioxide A, el aumento de pH provoca una disminución del tamaño de partícula. Para el Degussa P25, esta tendencia no se observa y, como se ha visto anteriormente, la tendencia puede variar en función de la concentración de catalizador utilizada.
- Se confirma que el tamaño de partícula es una variable que depende de múltiples factores, por lo que su medida no es trivial, ya que, desde el proceso de preparación de las suspensiones hasta la presencia de iones, pH, etc puede afectarle.

Como apunte final, remarcar la dispersión en los resultados presentados para las mediciones del tamaño para el TiO₂ P25. Aunque se trata de dos lotes diferentes, no parece suficiente justificación para presentar tamaños de partícula tan diferentes. A tenor de los valores más frecuentemente encontrados en la literatura, el tamaño medio definido para el lote L1 está dentro los diámetros habituales. En cambio, el diámetro del lote L2 es mucho mayor de lo que normalmente se acostumbra a reportar para suspensiones de TiO₂ P25. El lote L2 pertenece a las muestras de la Universidad de Palermo y, que sea conocido, no recibió ningún tratamiento, aunque tampoco se discutió este punto. Por lo tanto, es un punto que deberá ser aclarado.

4.2.4. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO

La presencia de oxígeno es imprescindible para la fotocatalisis heterogénea ya que el oxígeno molecular disuelto es muy electrofílico y reacciona con facilidad con los electrones generados en la superficie del catalizador. De esta manera su presencia reduce la recombinación de huecos y electrones tan indeseada en el proceso fotocatalítico.

Además de su función convencional de “secuestrador de electrones” algunos autores han concluido que el oxígeno disuelto juega un papel importante en la degradación de compuestos orgánicos dándose una dependencia lineal entre la formación de $\cdot\text{OH}$ y la presión parcial de oxígeno [4, 5].

Por todo ello, antes de realizar las diferentes series de experimentos de degradación, se hizo un experimento para asegurar la presencia de O_2 disuelto en la solución de trabajo. Se midió la cantidad de O_2 presente en la solución mediante un medidor de oxígeno disuelto equipado con una sonda de oxígeno. Las medidas se realizaron a lo largo del tiempo durante un experimento de degradación de una solución de DCP de 100 ppm y los resultados se muestran en la figura 4.8.

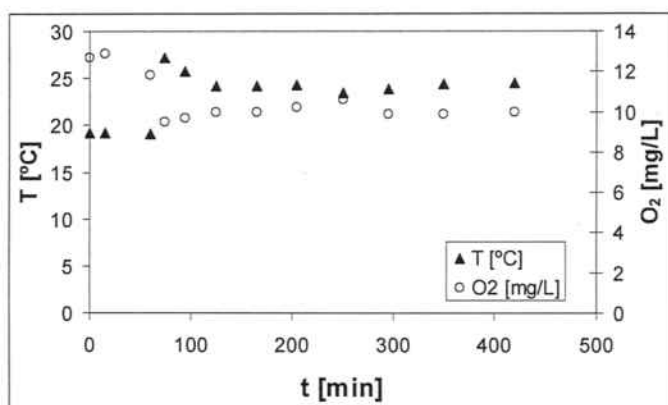


Figura 4.8. Evolución de la concentración de oxígeno disuelto durante el tiempo del experimento. Volumen=1L, T entre 20-30 °C, caudal de recirculación 27,5 mL/s, $C_p=0,5$ g TiO_2/L y tiempo de reacción 6 horas [DCP] $_0=125$ ppm. reactor B.

A tenor de la figura 4.8, parece que el oxígeno disuelto en la solución disminuye ligeramente durante la primera hora del experimento y luego se mantiene aproximadamente constante. Esta tendencia coincide con el comportamiento esperado para el oxígeno disuelto [6] y, en base a lo observado, puede deberse a la temperatura. Por ello, en la figura 4.8 se puede observar también la evolución de los valores de temperatura durante el experimento.

El aumento de temperatura que se produce pasada la primera hora (debido a encender la lámpara) se traduce en un descenso del oxígeno disuelto. A partir de aquí como la temperatura disminuye lentamente por efecto de la camisa de refrigeración, el oxígeno disuelto aumenta también sutilmente, de manera paralela a la oscilación de la temperatura.

En el rango de temperaturas de trabajo, aproximadamente 25°C, se ha demostrado que el oxígeno disuelto es suficiente para destruir el DCP ya que en el experimento realizado se alcanzó una conversión del DCP de, aproximadamente, el 90%.

4.2.5. ESTUDIO DEL ESPECTRO DE LA LÁMPARA DE XENÓN

Una de las partes más importantes de la instalación es la fuente de radiación. La mayoría de experimentos realizados en el laboratorio se llevaron a cabo en una solarbox, equipada con una lámpara de 1500W de xenón. Esta lámpara emite un espectro continuo similar al solar y por ello se utiliza frecuentemente en estudios fotocatalíticos. Con las horas de uso, la lámpara va envejeciendo, principalmente a causa del ensuciamiento de la vaina, por lo que, tanto la potencia que irradia, como el espectro se ven modificados. Estudios anteriores [7] han demostrado que, en este tipo de lámparas, la potencia irradiada puede decaer hasta un 40% tras 1000 horas de uso. Además, se observó que la pérdida de potencia era mayor para aquellas longitudes de onda menores, precisamente las más útiles para la fotocatalisis. Estos resultados coinciden con los encontrados en la literatura. Searle et al hicieron un estudio pormenorizado del envejecimiento de diferentes tipos de lámparas de Xenón [8]. También observaron que, debido a la solarización de la vaina, se absorbían en mayor medida las longitudes de onda mayores. Tras determinarlo experimentalmente, concluyeron que el decaimiento de la potencia era aproximadamente exponencial con la longitud de onda.

En base a lo explicado, y ante la imposibilidad de contar con un espectroradiómetro, periódicamente se realizaron mediciones para contrastar que el espectro de la lámpara era el suministrado por el fabricante. Para ello, se realizaron diferentes experimentos actinométricos en el reactor cilíndrico, envuelto en papel de aluminio (reactor D). Toda la luz entraba por la boca del reactor. En dicha boca se colocaron diferentes filtros que cortaban el tramo inferior del espectro de la lámpara. Los filtros utilizados cortaban las longitudes por debajo de las indicadas: 305, 320, 350, 385, 420, 435 nm. Se realizaba un experimento con cada filtro, y uno sin filtro, midiéndose la degradación de oxálico presente en la solución actinométrica homogénea. Esta degradación debe seguir la ecuación 4.36 (se desarrollará más adelante, ver apartado 4.5.1.1), y es función directa del espectro incidente. Por lo tanto, si el espectro es correcto, dado que la transmitancia de los filtros es conocida y está incorporada en el modelo, en todos los experimentos la radiación incidente (F_0) debería ser la misma.

Para las lámparas más viejas, se comprobó como esto no era así, y el valor de F_0 variaba en cada experimento, probándose que el espectro del fabricante no era válido y que, de utilizarse, se cometerían errores importantes en la estimación de la radiación incidente en el sistema. Para ajustar el espectro de la lámpara, y en base a la información que indica un envejecimiento exponencial con la longitud de onda, se supuso que el espectro variaba según la siguiente ecuación

$$(f_{\lambda})_{correcta} = \exp(-Z \cdot (f_{\lambda})_{desfasada}) \quad \text{ec. 4.1}$$

donde $(f_{\lambda})_{correcta}$ es la fracción real del espectro para determinada longitud de onda λ y $(f_{\lambda})_{desfasada}$ es la fracción del espectro antiguo y ya no válido. Z es una constante de proporcionalidad. De cara a conocer el nuevo espectro válido, se asignó un valor a Z y, el espectro resultante, tras normalizarlo, se introdujo en la ecuación 4.36, de manera que se pudo calcular la radiación incidente con el nuevo espectro. El valor de Z se iteró hasta que los valores de F_0 obtenidos para todos los filtros, coincidieron. Dado el elevado número de filtros utilizados y que los valores obtenidos fueron bastante constantes, el método parece que respondió muy bien, consiguiendo estimar el nuevo espectro válido para la lámpara. Estas pruebas se realizaron periódicamente. De cara a ilustrar el método, en la figura 4.9, se presenta un ejemplo de serie experimental en que se muestran los valores de F_0 obtenidos si se aplica el espectro del fabricante con los valores obtenidos tras la modificación del espectro. Como se aprecia, el error mayor se produce para las longitudes de onda menores. De hecho, en el experimento sin filtro y con el espectro desfasado, hay un error de estimación de F_0 superior al 30%.

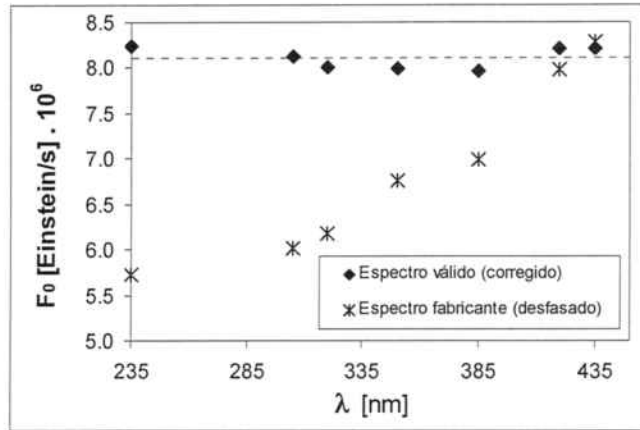


Figura 4.9. Cálculo de la radiación incidente (F_0) en el reactor D, tras colocar varios filtros en el camino de la radiación, utilizando en el modelo el espectro del fabricante o el espectro actualizado considerando el envejecimiento de la lámpara según ec. 4.1. $[\text{oxálico}]_0=0.05\text{M}$, $[\text{uranilo}]_0=0.01\text{M}$, pH libre, $T=30^\circ\text{C}$, $V=100\text{mL}$

4.3. MODELOS CINÉTICOS

A continuación se describen brevemente los modelos cinéticos a los que se han ajustado los resultados de los experimentos de degradación. En este apartado se describen únicamente aquellos modelos cinéticos que no tienen en cuenta el efecto de la radiación. En el bloque de trabajo referido a la parte experimental actinométrica se incluye un capítulo describiendo los modelos que incluyen el tratamiento de la radiación (ver apartado 4.5.1). En la nomenclatura utilizada, los modelos se aplican normalmente a la degradación de DCP, pero son igualmente válidos para explicar la degradación de fenol o del SMOX.

4.3.1. MODELOS CINÉTICOS APLICADOS EN EL REACTORES TUBULARES (LABORATORIO y PLANTA PILOTO, B y C).

4.3.1.1. Balance de Materia.

Tal y como se ha indicado en el apartado 3.1.1 y 3.1.5, estos dispositivos experimentales constan básicamente de un reactor tubular iluminado y un reservorio a oscuras. Ambos están conectados y la suspensión se recircula continuamente. El reactor tubular es pequeño y ancho. Se comprobó que el fluido no tenía tiempo de desarrollar un comportamiento de flujo en pistón. Por lo tanto, se acepta que en ambas partes se sigue un flujo de mezcla perfecta. También se asume que la reacción sólo tiene lugar en el fotorreactor [9]. La velocidad de reacción es muy lenta y, debido al pequeño tamaño del fotorreactor en relación al caudal recirculado, se considera que las concentraciones de contaminante en el fotorreactor son prácticamente las mismas que en el reservorio. De hecho, en el tiempo de residencia del fotorreactor de laboratorio, sólo se logra un 0,035% de conversión en condiciones normales de operación. Para las condiciones más desfavorables (caudal de 3 mL/s y considerando las máximas velocidades de degradación obtenidas) la conversión en el fotorreactor aumenta hasta únicamente el 0,45% de conversión. Por lo tanto, la variación de concentración en el reactor respecto al reservorio en cada paso es despreciable.

Por lo tanto, el balance de materia viene dado por:

$$-V_T \frac{dc_{r,DCP}}{dt} = r \cdot V_p \quad \text{ec. 4.2}$$

donde V_T es el volumen total del sistema [L], V_p es el volumen del fotorreactor [L], $c_{r,DCP}$ es la concentración de contaminante (en este caso DCP) en el reservorio [M], r es la velocidad intensiva de degradación [M/min] y t es el tiempo [min]. Esta expresión es muy similar a la aplicada habitualmente a un reactor discontinuo. La diferencia radica en que la ecuación 4.2 tiene en cuenta que la reacción sólo tiene lugar en una pequeña parte del volumen total (aproximadamente 1/10 del volumen total)

4.3.1.2. Modelo cinético de primer orden y orden cero.

En cuanto a la velocidad de degradación r , se ajustaron los resultados experimentales a varios modelos. En primer lugar se aplicó para el DCP y el fenol un modelo cinético de degradación homogénea de primer orden, el más sencillo posible, según la ecuación siguiente:

$$r = k_t \cdot c_{r,DCP} = - \frac{dc_{r,DCP}}{dt} \quad \text{ec. 4.3}$$

donde k_t es la constante cinética [min^{-1}]. Introduciendo la ecuación 4.3 en la 4.2 e integrando, se obtiene la siguiente ecuación que relaciona la concentración con el tiempo:

$$c_{r,DCP} = c_{r0,DCP} \cdot \exp\left(-\frac{V_p}{V_T} \cdot k_1 \cdot t\right) \quad \text{ec. 4.4}$$

donde $c_{r0,DCP}$ es la concentración inicial de DCP cargada en el sistema. Este modelo, aunque se sabe que no se ajusta mecanísticamente al proceso, es muy sencillo y a menudo predice muy bien los valores experimentales para los tiempos iniciales de reacción, por lo que es una simplificación bastante recurrida en la literatura [10].

Para la desaparición de TOC, los valores experimentales se ajustaron a un primer orden de manera puntual, pero en general su ajuste era mucho más satisfactorio a un modelo cinético de degradación homogénea de orden cero, según la ecuaciones siguientes:

$$r = k_{t,TOC} = -\frac{dc_{r,TOC}}{dt} \quad \text{ec. 4.5}$$

$$c_{r,TOC} = c_{r0,TOC} - k_{t,TOC} \cdot t \quad \text{ec. 4.6}$$

donde $k_{t,TOC}$ es la constante cinética de orden cero para la degradación de TOC [M/L], $c_{r0,TOC}$ es la concentración inicial de TOC y $c_{r,TOC}$ la concentración de TOC en un instante t .

4.3.1.3. Modelo cinético de primer orden con intermedios.

El modelo anterior es de uso generalizado y en muchos casos ajusta muy correctamente para tiempos iniciales pero su ajuste no es tan bueno para tiempos largos de reacción, siendo la degradación teórica más rápida que la experimental. Esta divergencia puede deberse a la presencia de intermedios que compiten por los centros reactivos en la superficie del catalizador, hecho que disminuye la velocidad de degradación del contaminante inicial.

Con el fin de mejorar el modelo cinético de primer orden y no complicarlo en exceso, se propuso en el artículo 5.1 una modificación empírica. Dado que en el tratamiento de aguas es difícil determinar y seguir la variedad y concentración de intermedios presentes en el proceso, se propuso incluirlas en el modelo, considerando la concentración de intermedios de manera indirecta mediante la cantidad de contaminante primario consumido:

$$r = k_1 \cdot c_{r,DCP} - k_2 \cdot (c_{r0,DCP} - c_{r,DCP}) \quad \text{ec. 4.7}$$

donde k_1 es la constante aparente de degradación de DCP [min^{-1}] y k_2 la constante aparente de degradación de los intermedios [min^{-1}]. Incluyendo esta ecuación en la ecuación 4.2 e integrando se llega a la siguiente expresión:

$$c_{DCP} = \frac{k_2 \cdot c_{r0}^{DCP} + k_1 \cdot c_{r0}^{DCP} \cdot \exp\left(-\frac{V_p}{V_T} \cdot (k_1 + k_2) \cdot t\right)}{k_1 + k_2} \quad \text{ec. 4.8}$$

Esta ecuación debería ser más útil que un modelo tradicional de primer orden, especialmente para tiempos de reacción largos, ya que tiene en cuenta la generación de intermedios.

4.3.1.4. Modelo cinético de Proporcionalidad de Orden Cero.

El último modelo cinético presentado considera de un modo distinto la competencia por los sitios activos disponibles entre el DCP y los intermedios generados por la reacción:

$$r = k_p \cdot \frac{C_{C,DCP}}{C_{TOC}} = k_p \cdot \frac{C_{C,DCP}}{C_{C,DCP} + C_{C,I}} \quad \text{ec. 4.9}$$

donde k_p es la constante cinética del modelo de proporcionalidad de orden cero [M/min] y $C_{C,DCP}$ es la concentración de carbonos contenidos en el DCP [M], $C_{C,I}$ es la concentración de carbonos contenida en los intermedios [M] y C_{TOC} es la concentración de TOC [M]. Este modelo semiempírico asume que la velocidad de degradación del DCP es función del cociente entre la concentración de carbono presente como DCP y la concentración total de TOC (que es la suma de la concentración de DCP y concentración de los intermedios). Al principio de la reacción este cociente será igual a 1, es decir, de orden cero para el DCP, y a medida que avance irá disminuyendo. Este modelo se diferencia del de primer orden tradicional en que no relaciona la velocidad de reacción directamente con la concentración de DCP sino con la proporción de DCP presente en el medio de reacción, incluyendo de esta manera el efecto de los intermedios. Podría decirse que se trata de un modelo equivalente a un sistema de orden 0 no selectivo. Es decir, la velocidad de degradación es independiente de la concentración de contaminante y, al ser no selectivo, la degradación de un compuesto sólo depende de la proporción de éste respecto al total de compuestos susceptibles de ser atacados. Se escogió un orden cero ya que para el TOC, una medida directa de la descomposición simultánea de **todos** los compuestos, se observó que su variación con el tiempo era lineal. De hecho, muchos sistemas actinométricos son de orden cero respecto a la concentración de contaminantes.

Dado que esta ecuación diferencial contiene dos variables (la concentración de DCP y la concentración de intermedios), no se resolvió analíticamente si no aplicando el *método de Heun*. Este método numérico es una mejora del método de Euler que estima la pendiente de la función con dos derivadas para el intervalo h evaluado, uno en el punto inicial y otra en el final.

4.3.2. MODELOS CINÉTICOS APLICADOS EN LOS REACTORES CILÍNDRICOS (D y F)

Los reactores cilíndricos agitados pueden considerarse reactores de mezcla perfecta. En estos dispositivos se realizaron los experimentos de degradación de DCP y de fenol.

Para los experimentos con DCP los valores se ajustaron a un primer orden. De manera análoga al reactor tubular (ec. 4.4), combinando la ecuación cinética con el balance de materia se obtiene la siguiente ecuación (en este caso no existe un volumen oscuro):

$$c_{r,DCP} = c_{r0,DCP} \cdot \exp(-k_i t) \quad \text{ec. 4.10}$$

En el caso del fenol, la cinética se ajustó al modelo de Langmuir-Hinshelwood de primer orden, también muy utilizado en artículos de fotocatalisis (ver apartado 1.4.9.1). En este modelo la ecuación cinética se ajusta a:

$$r_s = -\frac{V}{S} \frac{dc_{fen}}{dt} = k_{LH} \frac{K_{fen} \cdot c_{fen}}{1 + K_{fen} \cdot c_{fen}} \quad \text{ec. 4.11}$$

donde c_{fen} es la concentración de fenol [M], S es el área superficial de catalizador [m^2], k_{LH} es la pseudoconstante de velocidad de primer orden en este modelo [min^{-1}] y k_{fen} la constante de adsorción del fenol [mol^{-1}].

4.4. DEGRADACIÓN DE DICLOROFENOL, SMOX y FENOL.. ESTUDIO DE VARIABLES DEL SISTEMA

Una parte importante de este trabajo se centró en estudiar el efecto de las distintas variables de proceso sobre el sistema. Tomando el 2,4-diclorofenol (DCP) como compuesto modelo, se estudió el efecto de la concentración de catalizador, concentración inicial de DCP, temperatura, pH, caudal de recirculación, etc. Estos estudios se llevaron a cabo principalmente en el reactor tubular de laboratorio (reactor B, ver 3.1.1) y en el reactor CPC Planta Piloto (reactor C, ver 3.1.5) Los resultados más relevantes fueron publicados en el artículo 5.1. En la presente sección se resumirá aquello ya presentado y se completará con la información pendiente de ser publicada.

4.4.1. DEGRADACIÓN DE DCP EN EL REACTOR TUBULAR DE LABORATORIO.

4.4.1.1. Efecto de la variación de concentración de TiO_2 . Ajustes cinéticos

Esta es una de las primeras variables a estudiar en cualquier sistema fotocatalítico, ya que, en función de la geometría, intensidad de radiación, etc., existirá un valor óptimo de C_p para el sistema que maximizará el rendimiento. Para el reactor tubular de laboratorio se llevaron a cabo diferentes experimentos variando la concentración de catalizador y obteniendo los resultados presentados en la figura 4.10, donde se presentan tanto un curva típica de degradación (conversión de DCP y TOC cargando 1 g TiO_2/L) como un resumen gráfico de todas las concentraciones de TiO_2 probadas.

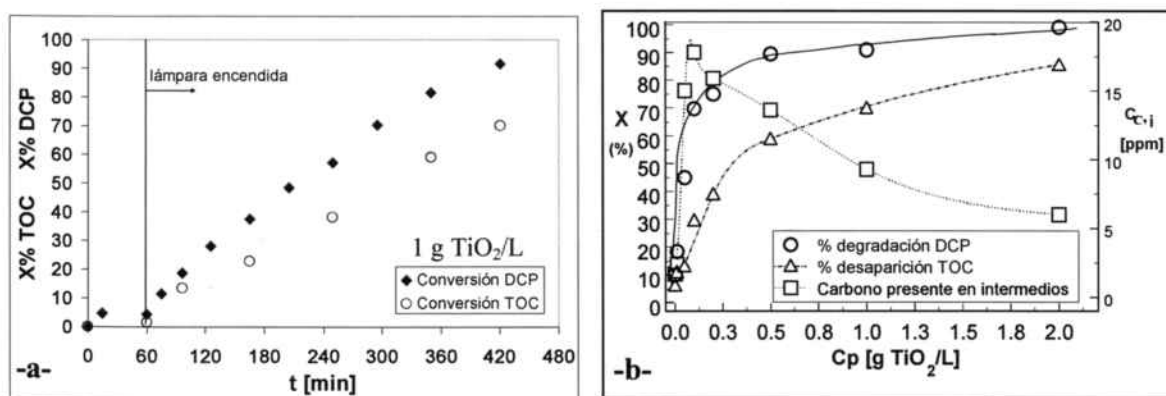


Figura 4.10. Experimentos de degradación de DCP variando C_p : [DCP]₀ = 125 ppm, caudal = 27,5 mL/s, pH libre (inicialmente pH=5,5), T=23°C, 1L de solución, reactor B. a) experimento tipo de degradación, mostrando conversión de DCP y TOC con el tiempo. $C_p = 1$ g TiO_2/L . b) Conversión final de DCP, TOC y concentración de carbono presente en compuestos intermedios orgánicos, después de seis horas de irradiación y para diferentes cantidades de C_p cargadas. C_i se refiere a concentración de intermedios

Las curvas de degradación obtenidas siguen las tendencias habituales en estos sistemas [11]. El DCP presenta una cinética de degradación de primer orden mientras la degradación de TOC se ajusta mejor a un orden 0. En cuanto al efecto de la concentración de TiO_2 , se aprecia también una curva bastante habitual. A concentraciones bajas de TiO_2 hay un exceso de radiación y todo el catalizador está iluminado (ver figura 1.12 en el capítulo 1). Por eso, al aumentar C_p también la conversión final de DCP y TOC crece rápidamente, ya que el aumento de catalizador se traduce en un incremento de radicales $\cdot\text{OH}$ generados. A medida que aumenta C_p , el sistema se va saturando de catalizador, se crean zonas sin iluminar, aumentan los fenómenos de difusión de luz y por más que se añada TiO_2 , no se traduce en un aumento claro de conversión. De todos modos, aunque la conversión final de DCP es bastante constante para $C_p > 0,5$ g TiO_2/L , la conversión de TOC para $C_p > 0,5$ g TiO_2/L sigue aumentando, aunque lentamente, al añadir más catalizador.

Se representan también los intermedios presentes en la solución, como diferencia entre el DCP y TOC. Se aprecia como su concentración es máxima para 0,2 g TiO_2/L , valor a partir del cual su presencia al final del experimento decrece. Conocer este dato es importante ya que alguno de estos intermedios puede ser incluso más tóxico que el propio DCP.

Ajustes Cinéticos

Se realizó un ajuste cinético de los experimentos presentados en este apartado, según los modelos desarrollados en el apartado 4.3.1. Tal y como es habitual en este tipo de sistemas, la cinética de primer orden tradicional (ec. 4.4.) explica bastante bien el comportamiento del sistema para conversiones bajas del contaminante principal. Sin embargo, cuando la degradación avanza, no consiguen predecir la desaparición de contaminante ya que no tienen en cuenta los intermedios. Por lo tanto, se testaron los modelos semiempíricos propuestos anteriormente: aparte del tradicional modelo de primer orden, se ajustaron los valores al **modelo de primer orden con intermedios** (ec. 4.8.) y al **modelo de proporcionalidad de orden cero** (ec. 4.9.). Una vez vistos los resultados, y como primera aproximación, los tres modelos pueden servir como modelo cinético ya que ajustan bastante satisfactoriamente. De todos modos, a conversiones elevadas, tanto el modelo de primer orden como el de primer orden con intermedios presentaban cierta desviación respecto a los valores experimentales. En el caso del modelo de primer orden con intermedios puede ser debido a que, a pesar de tener en cuenta la generación de intermedios, no tiene en cuenta la mineralización de los mismos, por lo que el factor de velocidad relativo a los intermedios a tiempos largos está subestimado.

DCP modelo 1 ^o orden (ec. 4.4)		DCP - modelo 1 ^o orden con intermedios (ec. 4.8)			DCP - Mod. Proporcionalidad de Orden Cero (ec. 4.9)		TOC Orden cero (ec. 4.6)
$c_r = c_{r0} \cdot \exp\left(-\frac{V_p}{V_T} k t\right)$		$c_{DCP} = \frac{k_2 c_{r0}^{DCP} + k_1 c_{r0}^{DCP} \cdot \exp\left(-\frac{V_p}{V_T} (k_1 + k_2) t\right)}{k_1 + k_2}$			$r = k_p \cdot \frac{C_{C,DCP}}{C_{C,DCP} + C_{C,I}}$		$c_r = c_{r0} - k_{TOC} \cdot t$
C_p [g TiO ₂ /L]	k_t [min ⁻¹] error cuadrático medio.10 ⁶	k_1 [min ⁻¹]	k_2 [min ⁻¹] error cuadrático medio.10 ⁶	$k_p \cdot 10^5$ [mol.L ⁻¹ .s ⁻¹] error cuadrático medio.10 ⁶	$k_{t,TOC} \cdot 10^5$ [mol.L ⁻¹ .s ⁻¹]		
0	0,0056 6.2	0,012	0,045 19,4	-	1,13		
0,01	0,0067 9.2	0,008	0,014 5,2	2.9 5,21	1,62		
0,05	0,0156 26.3	0,016	0,005 25.7	6.2 22,61	1,48		
0,1	0,0356 23.2	0,035	0,005 24,1	10,1 10,83	4,12		
0,2	0,0467 16.5	0,045	0,005 25,5	17.5 11,47	4,77		
0,5	0,0633 18.8	0,062	0,005 30,4	19,1 15,04	7,55		
1	0,0689 61.9	0,053	0,005 41,2	18,5 12,02	9,58		
2	0,0789 40.8	0,061	0,005 65,1	18,9 19,13	11,26		

Tabla 4.5. Diferentes modelos cinéticos ajustados a los experimentos de degradación de DCP con diferentes c_p .

En la tabla 4.5 se indican los valores de las constantes cinéticas obtenidas para los experimentos variando las concentraciones de TiO₂ así como el error cuadrático medio del ajuste, el cual da una orientación sobre la bondad del ajuste. Este error se define como:

$$E_{cm} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (e_k)^2}{n}} \quad \text{ec. 4.12}$$

donde e_k es la diferencia entre el valor estimado y el experimental y n el número de valores experimentales. La tabla también incluye las constantes cinéticas para el ajuste de TOC, que seguía un orden cero.

El modelo que exhibió mejor respuesta y presentó una desviación menor y más aleatoria con respecto a los puntos experimentales fue el de **proporcionalidad de orden cero**, ya que, al incorporar el valor del TOC en su formulación, es el que mejor tiene en cuenta la generación de intermedios y la desaparición del DCP a tiempos largos. Además, es un modelo sencillo y de fácil resolución numérica, por lo que es

una herramienta útil en este trabajo para realizar comparaciones, etc. Por todo ello, fue el modelo más empleado para los ajustes realizados a lo largo del estudio.

A modo de ejemplo, en la figura 4.11 se incluye el ajuste para uno de los experimento con conversión más elevada y, por lo tanto, más exigente para los modelos cinéticos: 1g TiO_2/L . Se aprecia como, aunque los tres modelos predicen la tendencia de la degradación, el modelo que mejor se ajusta a los valores experimentales es el modelo de proporcionalidad de orden cero.

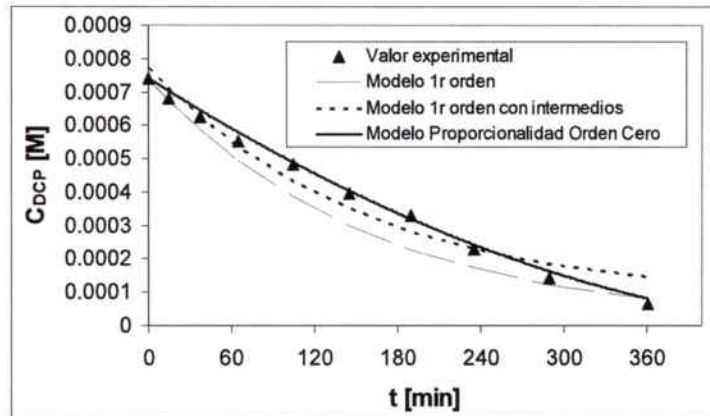


Figura 4.11. Degradación de DCP para 1 g TiO_2/L cargado en el sistema. Valores experimentales frente a los estimados mediante distintos modelos cinéticos. Cond. Experimentales: $[\text{DCP}]_0 = 125$ ppm, 1 g TiO_2/L , caudal = 27,5 mL/s, pH libre (inicialmente pH=5,5), $T=23^\circ\text{C}$, 1L de solución, reactor B

4.4.1.2. Efecto de la variación de concentración inicial de DCP.

En esta serie de experimentos se estudió el efecto de la variación de concentración inicial de DCP. Se trabajó con valores entre 30 y 500 ppm de DCP. El resto de variables se mantuvieron constantes. En la figura 4.12 se presentan los resultados obtenidos para la conversión de DCP y TOC

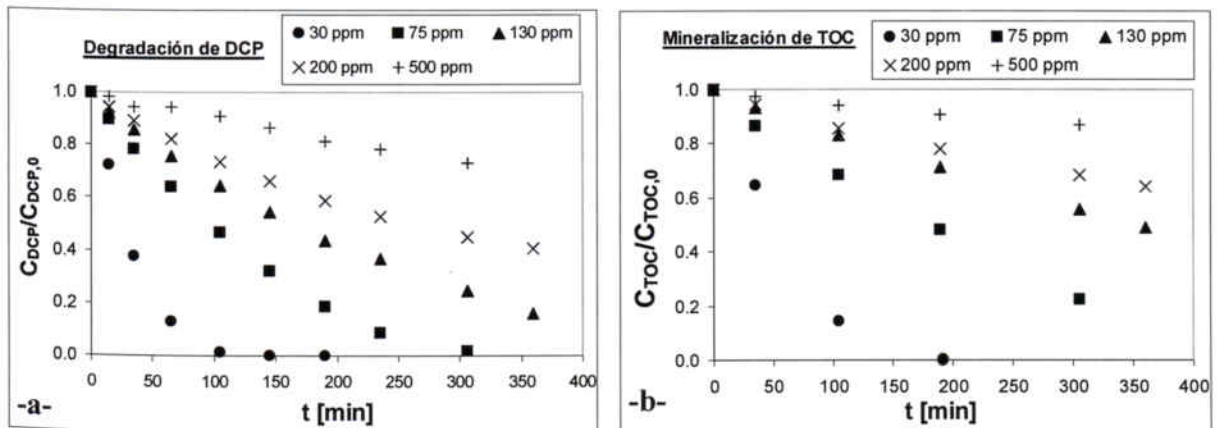


Figura 4.12. Concentración normalizada de DCP (a) y TOC (b) a lo largo del tiempo de reacción para diferentes concentraciones iniciales de DCP. 1 L de solución, $T=20-30^\circ\text{C}$, caudal de recirculación = 27,5 mL/s, $[\text{TiO}_2]=0,5$ g/L, pH libre, reactor B

Los resultados reflejan como, a medida que aumenta la concentración de DCP, aumenta el tiempo necesario para llegar a la misma conversión. De cara a poder realizar una mejor comparativa entre las velocidades de degradación, en la figura 4.13 se incluye la velocidad inicial de degradación del DCP (primeros 15 minutos) y del TOC. Así se obtiene una comparativa directa de la velocidad real de desaparición del DCP, minimizando el efecto de los intermedios que se generan en la mineralización del contaminante y que tienen peso a conversiones más elevadas. Obviamente, la velocidad de degradación

inicial del TOC es mucho más pequeña que la de DCP. A tiempos iniciales prácticamente no se han generado intermedios, por lo que no se puede dar mineralización. De todos modos, aunque pequeña, es apreciable ya en los primeros 15 minutos de reacción, por lo que no se puede menospreciar.

En ambos casos (DCP y TOC) se observa un comportamiento de saturación para la velocidad de degradación al aumentar la concentración inicial de DCP. Este hecho se asocia a la ocupación de sitios activos en la superficie del catalizador (ya sea por la molécula de contaminante o por la especie radicalaria obtenida y que acaba reaccionando con el DCP). Así, al aumentar la concentración inicial de DCP parece que el sistema es capaz de generar suficientes radicales para atacar el exceso de moléculas de DCP. Sin embargo, llega un momento en que el sistema toda la producción de radicales está copado, por lo que al aumentar la concentración de DCP, la velocidad global de degradación no aumenta y se mantiene constante. Tanto en el seguimiento de concentración de TOC como en el de DCP se observa como esta saturación se produce para una concentración inicial de DCP de entre 100 y 200 ppm de contaminante. El hecho de que ambas curvas tengan formas tan similares parece indicar que el sistema es bastante poco selectivo en cuanto a la adsorción de especies disueltas.

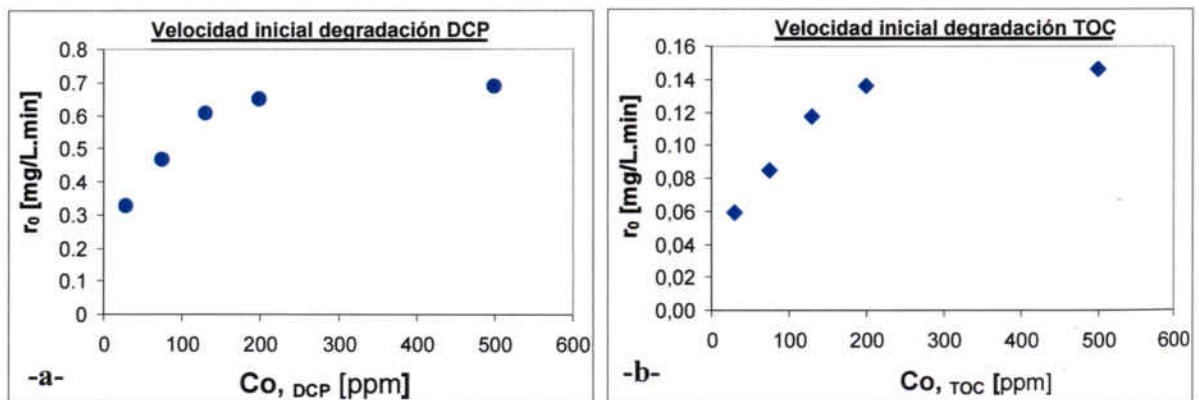


Figura 4.13. Velocidad de degradación inicial del DCP (a) y del TOC (b) para diferentes concentraciones iniciales de DCP. 1L de solución, $T=20-30^\circ\text{C}$, caudal de recirculación = 27.5 mL/s, $[\text{TiO}_2]=0.5\text{ g/L}$, pH libre, reactor B.

4.4.1.3. Estudio de los intermedios generados.

La degradación del DCP se da a través de una serie de reacciones en serie/paralelo en las que se generan varios intermedios antes de conseguir la mineralización final (agua, CO_2 y aniones). Este hecho es el responsable de las diferencias presentadas entre la concentración de DCP y TOC a lo largo de los experimentos. También se corroboró la presencia de intermedios por el color de la solución, que iba cambiando a medida que avanzaba la reacción (ver figura 4.14).

De cara a conocer mejor los intermedios generados en la reacción de degradación, se presentan a continuación las conclusiones más importantes que se pueden extraer del análisis de los cromatogramas obtenidos mediante HPLC (extraídos a 254 y 287 nm). Los cromatogramas revelan la presencia clara de unos siete compuestos intermedios. Todos ellos aparecen a un tiempo de retención (t_{ret}) inferior al del DCP. Ello indica que presentan una estructura más hidrofílica que el DCP. Este resultado concuerda con los encontrados por otros autores indicando que los productos de degradación de la oxidación fotocatalítica normalmente presentan un estructura más hidroxilada que la molécula original [12].



Figura 4.14. muestras tomadas al cabo de las horas indicadas en cada vial. Se observa la diferencia de color. $[\text{DCP}]_0 = 125\text{ ppm}$, caudal = 27.5 mL/s, pH libre (inicialmente $\text{pH}=5.5$), $T=23^\circ\text{C}$, $c_p = 0,5\text{ g TiO}_2/\text{L}$.

Dado que el mecanismo de degradación del DCP mediante fotocatalisis ha sido ampliamente estudiado [13-18], se procedió a confirmar la información encontrada en la literatura. En general se acepta que la ruta más factible es el ataque directo del radical $\cdot\text{OH}$ al enlace C-Cl del anillo de DCP, lo cual justifica la rápida producción de Cl^- que se suele detectar en la degradación de DCP. De los dos enlaces posibles, parece que el más habitual es el ataque a la posición C4. Así, D'Oliveira encontró que el ataque a la posición C4 se daba con una frecuencia de 1 a 8 respecto a la posición C2 [17], seguramente por motivos estéricos.

Uno de los estudios tomados como punto de partida para determinar los intermediarios generados en el trabajo actual es el de Chen et al [13]. Chen estudió la degradación de DCP mediante fotocatalisis con TiO_2 y con TiO_2 recubierto con un polioxometalato, el cual actúa como cocatalizador y ayuda a disminuir la recombinación de huecos con electrones. En su trabajo y en base a los intermediarios detectados, Chen propone las siguientes rutas iniciales de degradación del DCP (ver figura 4.15):

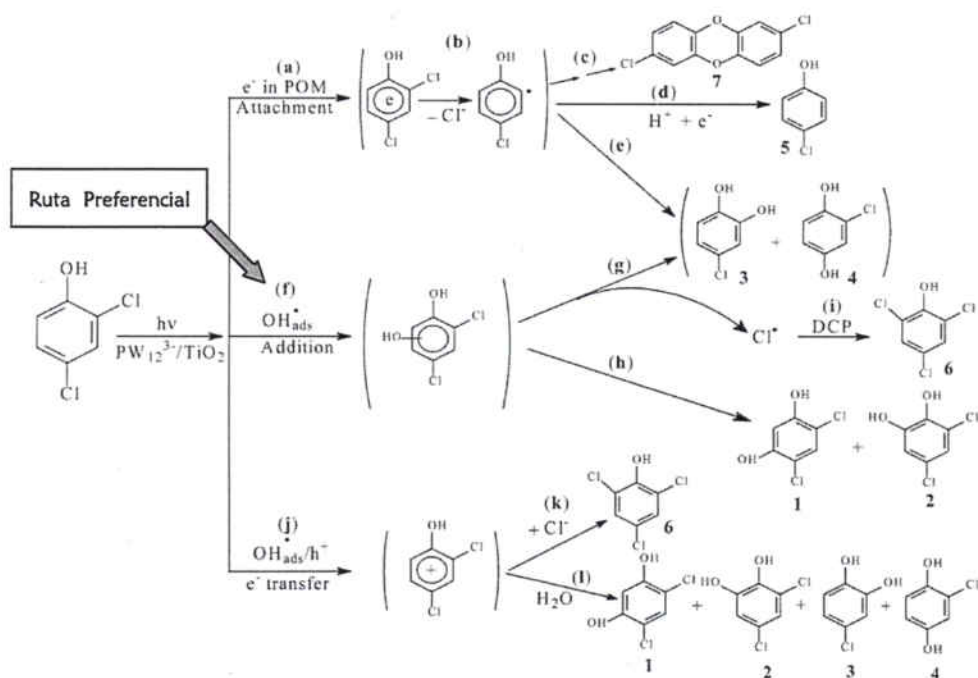


Figura 4.15. Propuesta de mecanismo de degradación del DCP mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 [13]

El esquema muestra como compiten múltiples etapas posibles en la degradación del DCP. Como se ha indicado anteriormente, la ruta generalmente aceptada como más frecuente es la que se asocia a las reacciones (f) y (g).

De cara a desarrollar la que parece ser la ruta principal de degradación del DCP y completarla hasta la ruptura del anillo y la posterior formación de ácidos, en la figura 4.16 se reproduce el mecanismo de degradación propuesto por Vinu et al [18] el cual, además, se generaliza para la degradación de fenol, monoclórofenol, DCP, triclorofenol y pentaclórofenol. Vinu propone que el DCP se descompone en clorocatecol y clorohidroquinona (equivalente a la ruta (g) de Chen) y a continuación se da la apertura del anillo, formándose diferentes ácidos orgánicos que van rompiéndose en otros ácidos de menor peso molecular. Como se explica a continuación, alguno de los ácidos finales identificados por Vinu han sido detectados también en el presente trabajo.

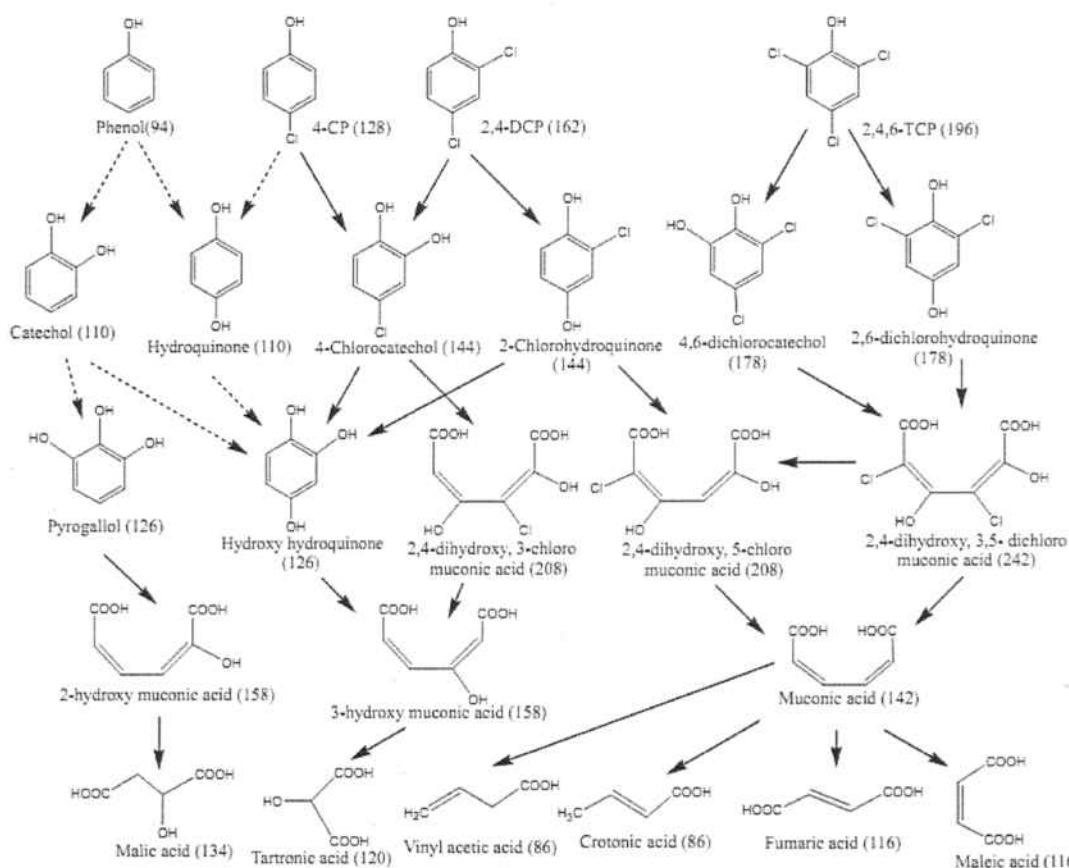


Figura 4.16: Mecanismo de degradación de la familia de clorofenoles y apertura del anillo durante la degradación mediante fotocatalisis heterogénea. Entre paréntesis, pesos moleculares de los compuestos. Compuestos identificados mediante LC-MS [18].

La propuesta de los mecanismos encontrados en la literatura se ha validado mediante la identificación de los intermedios generados. En la figura 4.17 se muestra un cromatograma tipo obtenido durante la degradación de DCP a pH libre. En general, era habitual detectar hasta ocho picos, lo cual indica la presencia de cómo mínimo siete intermedios. Se comprobó si se trataba de los mismos intermedios representados en la figura 4.15 (1 a 6) mediante el análisis por HPLC de una muestra patrón de dichas sustancias y la comparación de los espectros de absorbancia.

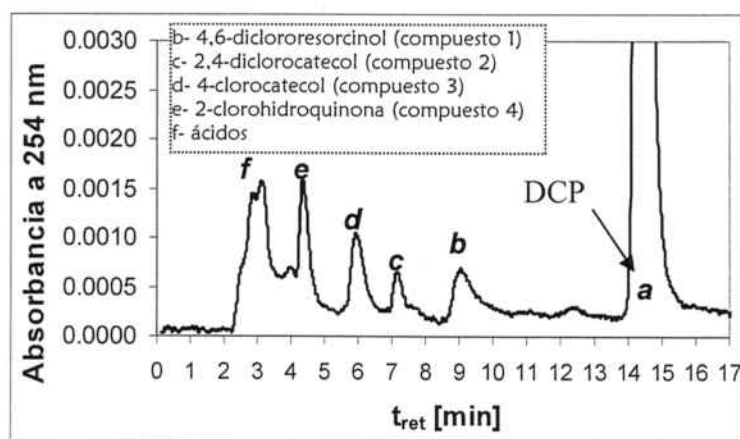


Figura 4.17: cromatograma de HPLC típico obtenido en la degradación de DCP mediante TiO_2 a pH libre. Absorbancia medida a 254 nm para el tiempo de retención (t_{ret}) indicado.

En base a esta comparación se confirmó la presencia de los siguientes compuestos intermedios en la degradación del DCP (las letras corresponden a las indicadas en el cromatograma):

- b- 4,6-diclororesorcinol (compuesto 1 en la figura 4.15)
- c- 2,4-diclorocatecol (compuesto 2 en la figura 4.15)
- d- 4-clorocatecol (compuesto 3 en la figura 4.15)
- e- 2-clorohidroquinona (compuesto 4 en la figura 4.15)

De acuerdo a los intermedios detectados, parece confirmarse que la ruta preferencial de degradación es la que se basa en un ataque del radical $\cdot\text{OH}$ sobre el DCP. Cabe destacar que no se detectó la presencia de los compuestos 5, 6 y 7 de la figura 4.15, aunque también se inyectaron patrones. Tampoco se identificó el 1,2,4-fentriol, aunque es un compuesto detectado por otros autores antes de la ruptura del anillo [19, 20]. Es posible que estos compuestos estén fuera del rango de medida del equipo utilizado.

En general, a medida que avanzaba la degradación de DCP, se observó la acumulación de intermedios hasta llegar a un máximo, para entonces empezar a decrecer. Este hecho se muestra en la figura 4.18, en la que se presenta el balance de carbono calculado para el sistema, en base a las ecuaciones siguientes:

$$C_{C,DCP} = C_{DCP-HPLC} \cdot (PM_{DCP} / (PM_C \cdot N_C^{DCP})) = C_{DCP-HPLC} \cdot 0,4417 \quad \text{ec. 4.13}$$

$$C_{C,CO_2} = C_{C,0,DCP} - C_{TOC} \quad \text{ec. 4.14}$$

$$C_{C,I} = C_{TOC} - C_{C,DCP} \quad \text{ec. 4.15}$$

donde $C_{C,DCP}$ es la concentración de carbono contenida en el DCP [M], $C_{DCP-HPLC}$ es la concentración de DCP calculada a partir de los resultados del HPLC [M], PM_{DCP} es el peso molecular del DCP [g/mol], PM_C es el peso molecular del carbono [g/mol], N_C^{DCP} es el número de carbonos presentes en una molécula de DCP, C_{C,CO_2} es la concentración de carbono como CO_2 [M], $C_{C,0,DCP}$ es la concentración inicial de $C_{C,DCP}$ [M], C_{TOC} es la concentración de carbono orgánico total [M] y $C_{C,I}$ es la concentración de carbono presente como intermedios orgánicos [M].

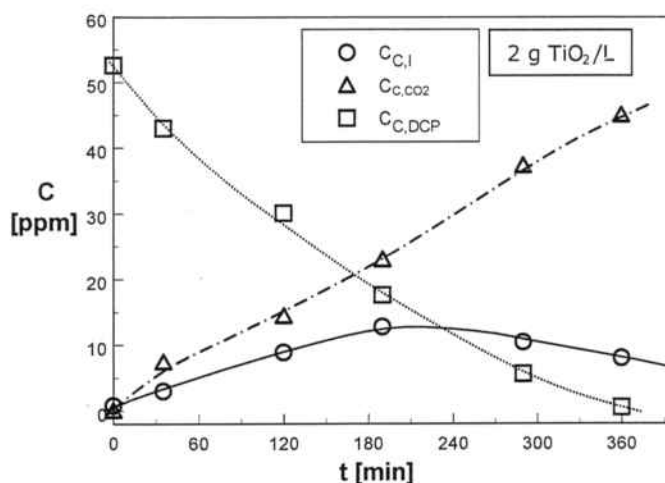


Figura 4.18: Balance de materia para el carbono. Presencia de carbono a lo largo del experimento en forma de DCP, intermedios de degradación y CO_2 . 2 g TiO_2/L , $[\text{DCP}]_0 = 125$ ppm, caudal = 27.5 mL/s, pH libre (inicialmente pH=5.5), $T=23^\circ\text{C}$, 1L de solución, reactor B

En la figura 4.18 se aprecia como la desaparición de C en DCP es aproximadamente exponencial, de acuerdo con una pseudo cinética de primer orden. Por otra parte, la formación de CO_2 , que corresponde a la mineralización final de los compuestos, sigue una tendencia bastante lineal (orden cero), lo cual suele

ser propio de sistemas catalíticos poco selectivos. En cuanto al C presente en intermedios, se alcanza un máximo de concentración a los 180 minutos de degradación, no superando las 10 ppm. Es interesante remarcar como, hasta degradaciones cercanas al 80% de DCP, éste es el compuesto mayoritario, lo cual parece indicar que el resto de intermedios (la mayoría al menos) presentan una gran afinidad por el TiO_2 y son degradables por este método, ya que no se produce una acumulación de C en forma de intermedios.

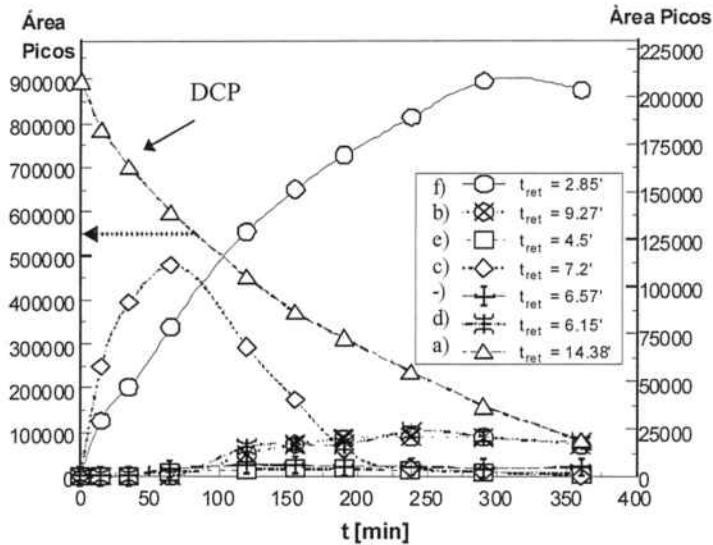


Figura 4.19: Variación de las áreas de un cromatograma con el tiempo. Solo área de DCP se representa sobre el eje de la izquierda. $[\text{DCP}]_0 = 125$ ppm, caudal = 27.5 mL/s, pH libre (inicialmente pH=5.5), $T=23^\circ\text{C}$, 0.5 g TiO_2/L , 1L de solución, reactor B. Intermedios asociados a los representados en figura 4.15

En la figura 4.19 se complementa la figura 4.18, mostrando las áreas finales para los picos más habituales en todos los experimentos con TiO_2 y pH libre.

El pico a tiempos de retención más bajos (entre 2-3 minutos) consistía en una mezcla de varios intermedios y mostraba varios picos superpuestos. Con los métodos utilizados no fue posible separar dichos productos para su correcta identificación (hubiera sido necesario el uso de una columna específica), pero se compararon sus tiempos de retención con el de patrones de ácido maleico y acético y estos coincidían. Ello lleva a suponer que los compuestos contenidos en esta zona del cromatograma son ácidos. Esta conclusión explica el descenso habitual del pH con el tiempo en los experimentos de degradación. Una constante en todos los experimentos fue la acumulación de estos ácidos al final del experimento, demostrando que, de todos los intermedios generados, presentan la afinidad más baja por el TiO_2 . De todos modos, una vez se degradaban el resto de intermedios, también estos ácidos se descomponían, logrando una mineralización completa.

4.4.1.4. Efecto de la variación del pH inicial.

a) pH inicial libre

Como se explicó en la introducción, el pH es un parámetro muy importante en la fotocatalisis heterogénea. Por un lado, el TiO_2 presenta propiedades anfóteras, por lo que puede estar superficialmente cargado positiva, negativamente o con carga neutra principalmente en función del pH de la solución en que se halla disperso. También los contaminantes como el DCP pueden presentar formas catiónicas o aniónicas en función del pH. Por lo tanto, dependiendo del pH se pueden dar interacciones complejas entre la solución y la superficie del catalizador que faciliten o compliquen la absorción de compuestos y su posterior degradación, alterando, por tanto, la velocidad y rutas de degradación de los contaminantes. Por ello, una de las variables que se estudió en la degradación del DCP fue la influencia del pH sobre el proceso. Para ello, se llevaron a cabo una serie de experimentos de degradación con diferentes pHs iniciales (2, 5.5, 7.5, 10.5) sin tamponar. En el artículo 5.1 se desarrollan los principales resultados obtenidos. A modo de resumen, se presenta la figura 4.20 que muestra la

conversión final lograda para el DCP y el TOC tras 360 minutos de irradiación, variando únicamente el pH inicial.

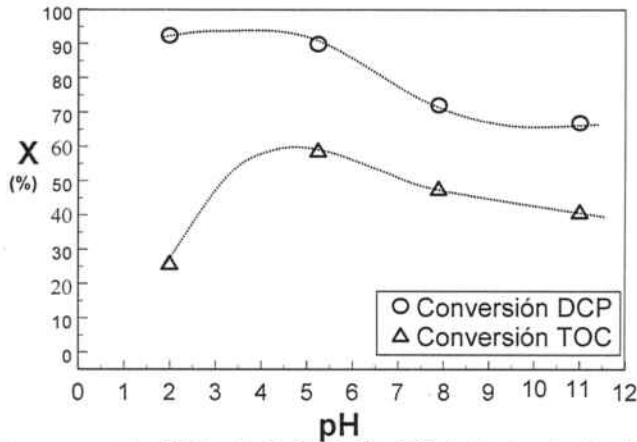


Figura 4.20. $[DCP]_0 = 125$ ppm, caudal = 27,5 mL/s, $T=23^\circ\text{C}$, 0,5 g TiO_2/L , 1L de solución, 360 minutos de irradiación. Conversión de DCP y TOC final en función del pH inicial, reactor B.

Se observa como el pH inicial influye sobre el resultado final de degradación. El óptimo de degradación del DCP se da a pHs ácidos, posiblemente porque, en estas condiciones, el TiO_2 está superficialmente cargado positivamente y el DCP en una forma no ionizada por lo que no existe repulsión de cargas. Al aumentar el pH, tanto el TiO_2 como el DCP se encuentran en su forma aniónica, por lo que se dan repulsiones entre las cargas negativas y se complica la absorción del DCP sobre el catalizador. Además, en estas condiciones se puede dar la existencia de iones carbonatos los cuales pueden secuestrar los radicales $\cdot\text{OH}$ o los huecos generados en la superficie del TiO_2 , para producir radicales $\text{CO}_3^{\cdot-}$, mucho menos reactivos [21,22].

En cuanto al TOC, serviría lo comentado para el DCP a pHs básicos, que se puede extrapolar a muchos de los intermedios habituales. Muchos de estos intermedios presentan estructuras carboxiladas que, a pH alcalino, estarán cargadas negativamente, por lo que también se dará una repulsión entre especies y bajará la velocidad de mineralización. En condiciones muy ácidas se aprecia como el TOC muestra la peor desaparición. Una posible explicación está relacionada con el hecho de que, en estas condiciones, muchos de los ácidos formados como intermedios están protonados y según parece estas estructuras son difícilmente atacadas mediante este proceso, por lo que se acumulaban y así el TOC decrecía muy lentamente. Además, a estos pHs, los iones Cl^- se pueden absorber fácilmente sobre el TiO_2 , saturando el sistema y produciendo un efecto inhibitorio [23]. Por lo tanto, se concluye que las condiciones óptimas para la degradación del DCP se encuentran cerca al pH 5,5, que es muy próximo a su punto de carga cero. Aunque esta conclusión ha sido ratificada por algunos autores [10, 14, 24, 25], se contradice con estudios de otros autores [2, 3] en que se concluye que en el pzc, al no estar cargado el fotocatalizador, éste se aglomera fácilmente por lo que el tamaño medio de partícula crece de manera importante. Una posible explicación se relaciona con que el pH decrece hacia valores más ácidos por lo que las partículas de TiO_2 se cargan y los aglomerados pueden romperse.

Por último, hay que destacar que en todos los pHs estudiados se obtuvieron los mismos intermedios. Sólo a pH 11, apareció algún pico a tiempos de retención distinta, hecho que indica la aparición de distintos intermedios y posiblemente de diferentes rutas de degradación. A pHs alcalinos es posible que, dado que el DCP es difícilmente adsorbible en las cercanías de la superficie del TiO_2 , la reacción se tenga que llevar a cabo por difusión de radicales al seno de la solución lo cual es mucho más lento y de menor rendimiento.

b) pH inicial tamponado

Dado que en los experimentos anteriores el pH no se controlaba, en todos los casos las muestras se iban acidificando con el tiempo, por lo que los efectos por el pH inicial se diluían. Por ello, se realizó una segunda tanda de experimentos tamponando la suspensión a pH 2; 5,6; 7,5 y 10 y degradando una solución de 125 ppm de DCP con 0,5 g TiO_2/L . El resultado se presenta en la figura 4.21.

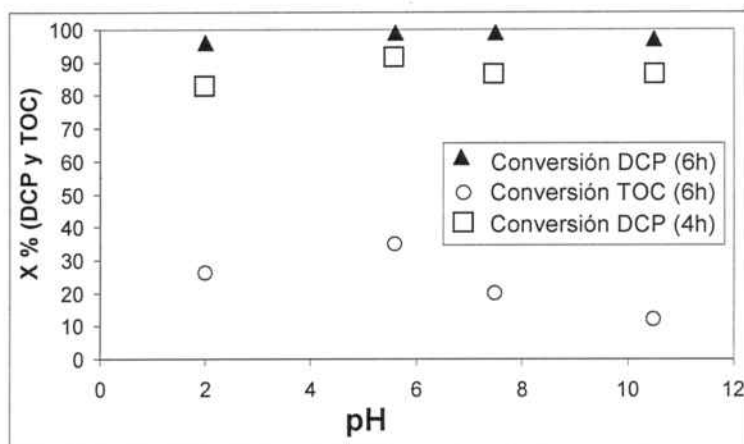


Figura 4.21. Conversión de DCP y TOC en función del pH. Volumen = 1L, [DCP]₀=100 ppm, caudal = 27,5 mL/s, T alrededor de 25 °C, C_p = 0,5 g/L, tiempo de reacción = 6 horas, reactor B.

En el tiempo de experimento (6 horas de irradiación), el DCP prácticamente desaparece. De todos modos, si se tenía en cuenta el valor de conversión a las 4 horas de degradación, la velocidad de degradación es ligeramente superior para el pH 5,5 (90% de degradación de DCP) aunque nunca más de un 6% respecto al resto. Por lo tanto, aunque el pH 5,5 es algo más favorable, no se detectan grandes diferencias.

En cuanto al TOC, la conversión es mucho menor que en el caso de pHs libres. Esto indica que, con el pH tamponado, aunque la degradación de DCP se ve incluso favorecida, se ralentiza de manera importante la mineralización de la muestra, ya que las velocidades de degradación del TOC decrecen a prácticamente a la mitad. Una posible explicación es que al tamponar la suspensión es necesario añadir una cantidad más importante de electrólito que con el pH libre. Es conocido que, a mayor concentración de electrólito en la solución, el proceso fotocatalítico se ralentiza debido a la competencia por los sitios libres en la superficies del catalizador, además de aumentar el tamaño medio de partícula [2].

En cuanto al efecto del pH, de nuevo se observa que se logra la mayor mineralización con el pH 5,5, con un 35% de mineralización. Para pHs ácidos, la conversión de TOC es de un 26% mientras que para pHs alcalinos, la conversión es de un 12% para pH 10. La justificación del pH óptimo cercano al pzc es la misma que la expuesta en la serie de experimentos con pH libre.

Otro motivo que explicaría la pobre mineralización conseguida es que a pHs alcalinos se generan intermedios distintos más difícilmente degradables. Mediante los cromatogramas y espectros de absorción se ratificó que, efectivamente, a pH 11 se generaban intermedios que no aparecían a pH 5,5, lo cual denota un mecanismo de degradación distinto. Éste es un punto importante ya que, en función del pH, se pueden estar creando compuestos más o menos tóxicos y recalcitrantes.

4.4.1.5. Efecto de la longitud de onda en el sistema.

Como se ha comentado en la introducción, la fotocatalisis presenta un ciclo de vida mucho más favorable cuando se utiliza luz solar como fuente de radiación. A pesar de ello, la mayoría de estudios se realizan en laboratorios y utilizan lámparas artificiales. Uno de los parámetros que influye sobre la efectividad de la fotocatalisis heterogénea es el espectro de radiación incidente. Es bien sabido que para iniciar el proceso fotocatalítico con TiO₂ se requiere radiación suficientemente energética, con longitudes de onda inferiores a los 388 nm. No obstante, dentro del rango útil de radiación, no queda claro en qué franja se obtienen los mejores rendimientos. En la literatura predominan las publicaciones que afirman haber obtenido mejores rendimientos cuánticos con las longitudes de onda más bajas [26.-29], aunque un número apreciable de autores han obtenido resultados en sentido opuesto [30.-33]. Además, en muchas ocasiones no se tiene en cuenta el flujo fotónico incidente y el envejecimiento de la lámpara para realizar los estudios, por lo que los resultados son poco claros. Por lo tanto, existe cierta disparidad en los resultados sobre el efecto de la longitud de onda en el proceso y, por ello, se creyó conveniente trabajar

este aspecto. Dado que este tema se desarrolla ampliamente en el artículo 5.2, en este capítulo se presentarán únicamente los principales resultados obtenidos.

Se estudió el efecto de la longitud de onda sobre la degradación fotocatalítica de dos compuestos modelo: DCP y sulfametoxazol (SMOX). La razón es que los dos compuestos absorben radiación en una zona del espectro en competencia con el TiO_2 pero el SMOX es mucho más ávido por la radiación (absorbe unas cinco veces más radiación UV que el DCP). Aparte de estudiar el efecto de la longitud de onda, se pretendía valorar el alcance de las reacciones de fotólisis en una suspensión con TiO_2 .

Para realizar el estudio se llevaron a cabo los siguientes experimentos en el reactor tubular de laboratorio (reactor B):

- Experimentos con una solución de cada compuesto modelo, iluminada con radiación UV-A y UV-ABC para estudiar la degradación fotolítica
- Experimentos con una suspensión de cada compuesto modelo con 0,5 g TiO_2/L , iluminada con radiación UV-A y UV-ABC para estudiar la degradación fotocatalítica.
- Experimentos actinométricos clásicos con el sistema oxálico/uranilo para determinar el flujo fotónico incidente en el reactor (F'_0), según el apartado 3.4.1 y 4.5.1.1.
- Experimentos actinométricos para determinar el flujo fotónico absorbido por cada suspensión de compuesto modelo ($F_{\lambda < 388}^{\text{abs TiO}_2}$), según el método explicado en el apartado 4.5.1.4.

La irradiación del reactor con luz UV-A y UV-ABC se logró con la instalación opcional de un filtro óptico que cortaba la luz incidente de la lámpara de Xenón con una radiación inferior a 300 nm. En la figura 4.22 se presenta los espectros de luz incidentes así como los de absorbancia del DCP y del SMOX.

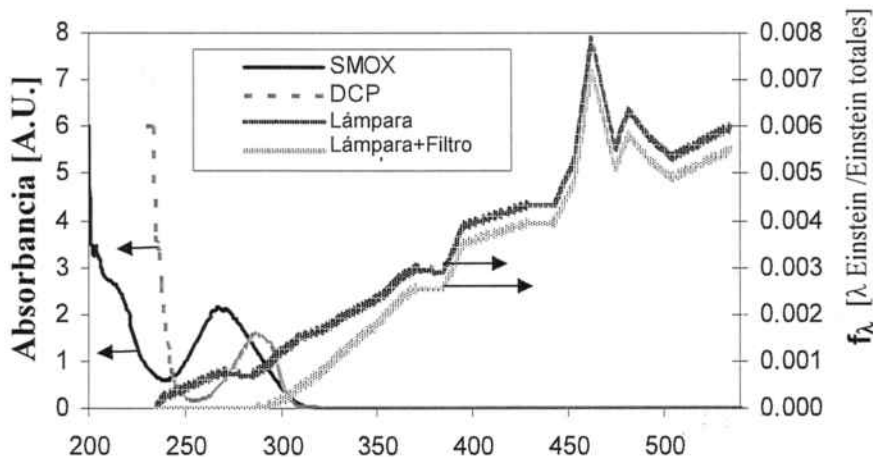


Figura 4.22. Espectro de absorción de DCP y SMOX (eje derecho) y espectro de incidente de la lámpara con filtro (UV-A) y sin filtro (UV-ABC) (eje izquierdo). [DCP]= 120 ppm [SMOX] = 30 ppm

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.6 Se detallan las conversiones finales para los experimentos de degradación con DCP y SMOX, así como las constantes cinéticas asociadas, calculadas según un modelo de primer orden para el contaminante modelo y orden cero para el TOC k_t y $k_{t, \text{TOC}}$ respectivamente. También se incluyen el caudal fotónico incidente (F'_0) calculado mediante experimentos actinométricos. Las constantes cinéticas se calcularon de nuevo utilizando F'_0 en lugar del tiempo, obteniendo k_r y $k_{r, \text{TOC}}$, también en la tabla. Por último, mediante experimentos actinométricos en el reactor E, se estimó la radiación absorbida por las suspensiones de SMOX y DCP, valores que también están en la tabla y que permitieron calcular los rendimientos cuánticos ϕ , como se explicará a continuación. La determinación de la radiación absorbida por las suspensiones se desarrolla ampliamente en el apartado 4.5.1.4.

	Radiación UV-ABC				Radiación UV-A			
	0 g TiO ₂ /L + sol DCP	0,5 g TiO ₂ /L + sol DCP	0 g TiO ₂ /L + sol SMOX	0,5 g TiO ₂ /L + sol SMOX	0 g TiO ₂ /L + sol DCP	0,5 g TiO ₂ /L + sol DCP	0 g TiO ₂ /L + sol SMOX	0,5 g TiO ₂ /L + sol SMOX
F ₀ · 10 ⁶ UV Incidente [Einstein/s]	6,30	6,30	6,30	6,30	4,41	4,41	4,41	4,41
F _{λ<388} ^{abs TiO₂} · 10 ⁶ UV Absorbido [Einstein/s] (F ₀ absorbido/F ₀ UV, %)	0,61 (9,8%)	5,31 (84%)	2,3 (37%)	5,46 (86%)	0,05 (1,2%)	3,71 (84%)	0,28 (6,5%)	3,88 (88%)
X _{DCP} , X _{SMOX} %	61%	97%	99%	93%	13%	76%	36%	70%
X _{TOC} %	11%	65%	11%	23%	5%	44%	3%	16%
k _t · 10 ³ [min ⁻¹]	29,8	67,2	144,0	66,7	2,6	38,0	13,2	33,2
k _{t,TOC} · 10 ⁶ [M/min]	11,6	84,4	25,3	25,4	0,5	52,0	3,5	18,5
k _r · 10 [Einstein ⁻¹]	7,9	17,8	38,1	17,6	1,0	14,3	5,0	12,5
k _{r,TOC} · 10 [Einstein/mol]	3,1	22,3	6,7	6,7	0,22	19,6	1,3	7,0
φ ^{DCP} φ ^{SMOX} % [mol/Einstein]	6,1	1,6	7,9	1,0	6,3	1,3	3,8	0,7
φ ^{TOC} % [mol/Einstein]	3,1	2,6	1,8	0,8	1,4	2,3	2,0	0,8
Tiempo irradiación [minutos]	360	360	360	360	360	360	360	360

Tabla 4.6. Flujo fotónico incidente y absorbido (F₀ y F^{abs}) (valores entre paréntesis: % de luz absorbida por el sistema respecto al caudal fotónico de UV); valores finales de conversión (X %), constantes cinéticas ajustadas respecto al tiempo (k_t) o el caudal fotónico (k_t); rendimiento cuántico para la fotocatalisis y fotólisis (φ). En todos los casos, valores para las combinaciones posibles DCP y SMOX y UV-A/UV-ABC.

Los experimentos de degradación mostraron las tendencias habituales presentadas en gráficos anteriores. En cuanto a la fotólisis, se confirmó lo esperado en base a los espectros de absorbancia de los compuestos. Con radiación UV-ABC, el SMOX absorbió mucha más radiación y también mostró una fotolización mucho mayor, llegando a desaparecer el 100% del compuesto frente a un 60% de DCP. La mineralización de las soluciones no presentó un avance tan espectacular y desapareció únicamente un 10% de TOC con ambos contaminantes, debido a intermedios no fácilmente degradables por fotólisis. El DCP y SMOX prácticamente no adsorben radiación por encima de 300 nm. Esto se tradujo en los experimentos de fotólisis con radiación UV-A en una mínima descomposición. Para ambos compuestos, se consiguió menos del 5% de desaparición de TOC. La concentración de DCP se redujo un 10% y la de SMOX, un 36%. Estas tendencias se confirman en los valores de las constantes cinéticas mostrados en la tabla 4.6. Se aprecia como la constante cinética de fotólisis de SMOX con UV-ABC es unas 5 veces mayor que la de DCP, ya que absorbe mucha más luz, y también su descomposición fotolítica es mucho mayor.

En ambos casos, con UV-A, las constantes son más de diez veces menores que en los experimentos con UV-ABC.

Al añadir TiO₂ a la solución, la velocidad de degradación del DCP aumentó claramente para los dos espectros de radiación utilizados. Las constantes cinéticas de degradación de DCP y TOC prácticamente se doblaron, obteniéndose conversiones importantes de más del 90% para el DCP con radiación UV-ABC. En el caso del SMOX, al añadir catalizador con radiación UV-A también se obtuvo una clara mejora tanto en descomposición de SMOX como de TOC. Sin embargo, las conversiones globales con UV-ABC fueron inferiores. Esto indica que, si se trabaja con lámparas de radiación en el rango de absorción de SMOX, es más interesante favorecer la fotolización del compuesto que no emplear la fotocatalisis. La peor eficiencia fotocatalítica se debe a la pérdida de rendimiento en este proceso debido a las recombinaciones electrón/hueco, que conllevan que mucha de la luz absorbida por el TiO₂ no acabe sirviendo para el ataque de compuestos.

Una de las conclusiones principales que se desprenden del estudio es la importancia de tener en cuenta el flujo fotónico a la hora de comparar los resultados. En la tabla 4.6, si se comparan las constantes cinéticas

obtenidas respecto al tiempo, el valor de las constantes cinéticas calculadas para la radiación UV-ABC es prácticamente el doble que para las mismas constantes calculadas para los experimentos con radiación UV-A. Según esto, puede parecer que la radiación UV-ABC es mucho más efectiva y conlleva un rendimiento mayor.

En cambio, si la degradación se considera respecto al flujo fotónico incidente (F_0') en lugar de respecto al tiempo, las diferencias entre los dos tipos de radiación no son tan diferentes y las constantes k_r son mucho más parecidas. En el caso del DCP, la radiación UV-ABC conlleva una constante cinética k_r entre un 10-20% mayor que para los experimentos con UV-A. Es más efectiva pero no un orden de magnitud como parecía si la comparación se realizaba respecto al tiempo. En cambio, la constante relativa al TOC, k_r^{TOC} , es prácticamente la misma para los dos tipos de radiación. Para el SMOX, las constantes relativas a la desaparición del TOC son también muy similares. Las constantes relativas a la desaparición de SMOX todavía son bastante diferentes, siendo un 40% mayor la constante estimada para los experimentos con UV-ABC. De todos modos, esta importante diferencia se cree que en parte es debida a que, con radiación UV-ABC existe una fracción importante de SMOX degradado a causa de la fotólisis, mecanismo que con radiación UV-A no se da, por lo que la comparación entre ambas radiaciones no es equivalente totalmente.

Otro de los aspectos que se estudió es la relevancia de la fotólisis en los experimentos fotocatalíticos mediante el estudio de los cromatogramas obtenidos para valores similares de degradación de los contaminantes modelo. En el caso del DCP, para los experimentos sin TiO_2 con UV-ABC se obtenía en los cromatogramas un pico característico a 5.5 minutos que no aparecía en los experimentos con fotocatalizador. De hecho, los experimentos con radiación UV-A y UV-ABC generaron cromatogramas idénticos en cuanto a intermedios generados. Para asegurar la no existencia de intermedios "ocultos" a la longitud de onda de trabajo, se revisaron los cromatogramas a diferentes longitudes de onda (230, 254, 287, 330 y 350) y en ningún caso se detectaron picos diferentes en ambos tipos de experimentos. Para la radiación UV-A, el DCP prácticamente no absorbe radiación, por lo que la fotólisis observada fue mínima. Por lo tanto, se concluye que en una suspensión de DCP, el TiO_2 muestra mayor avidez por la radiación UV que el DCP, por lo que la degradación por fotólisis es menos apreciable.

En el caso del SMOX, se hizo un análisis similar y un pico característico observado a los 3.2 minutos en los experimentos de fotólisis (sin TiO_2) y con UV-ABC también aparecía en los experimentos con TiO_2 y UV-ABC. En cambio, en los experimentos fotocatalíticos con radiación UV-A no apareció, por lo que se concluye que el SMOX sí compite con el TiO_2 por la radiación UV-ABC y parte de la degradación observada se lleva a cabo mediante fotólisis directa. De manera aproximada y en base a la relación de las áreas de los picos, parece que cerca de un 20% de degradación puede ser mediante la vía fotolítica. En el artículo 5.2 se incluyen los cromatogramas. Las diferencias observadas se pueden deber en parte a la diferente capacidad de absorción de cada contaminante y también al hecho de que ambas sustancias presentan estructuras moleculares muy diferentes, por lo que es muy factible un comportamiento distinto.

Por último, se calculó el rendimiento cuántico de las degradaciones de contaminante modelo y TOC. El rendimiento cuántico se puede definir como los moles degradados respecto a los moles de fotones (Einsteins) absorbidos en el tramo útil del espectro. Para ello, se definió el rendimiento cuántico como:

$$\varphi = \frac{R}{F_{\lambda < 388}^{abs TiO_2}} \quad \text{ec. 4.16}$$

donde φ es el rendimiento cuántico [Einstein/mol], R la velocidad de degradación extensiva [mol/s] medida experimentalmente y F_{abs} el flujo fotónico de radiación UV absorbida por la suspensión/solución. $F_{\lambda < 388}^{abs TiO_2}$ se estimó mediante experimentos actinométricos realizados en un reactor tubular encamisado, análogo al utilizado para la degradación. De manera preliminar, indicar que $F_{\lambda < 388}^{abs TiO_2}$ se calculó a partir de la medición de la radiación que escapaba de la suspensión, tal y como se explica en el apartado 4.5.1.4. Los rendimientos cuánticos φ (tabla 4.6) están de acuerdo con las conclusiones planteadas y con valores encontrados en la literatura [34, 35]. Tanto para el SMOX como para el DCP, la fotólisis presenta rendimientos entre 6 y 8 veces superiores a los de la fotocatalisis probando ser mucho más eficiente.

aunque para el DCP con baja absorbancia, el aprovechamiento de luz incidente fue muy pequeño, sólo del 10% por lo que el avance de la reacción fue también pequeño.

Por último, si se compara la eficiencia de los fotones UV-A y UV-ABC, se ve como la radiación UV-ABC presenta un ϕ algo superior al de la radiación UV-A, aunque no tan marcado como se podría pensar al analizar los valores respecto al tiempo. Una explicación para esta mayor eficiencia es que, para longitudes de onda cortas, la capacidad de penetración de la radiación es menor, generándose los pares electrón/hueco más cerca de la superficie, por lo que la migración es más corta y la probabilidad de aprovechamiento aumenta [26, 33]. Otra explicación es que los electrones excitados por fotones más energéticos ocupan un nivel superior, más alejado del LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Cuanto más energético es el orbital ocupado por el electrón excitado, menos probabilidades hay de recombinación [36].

Como conclusión final, hay que remarcar que la radiación UV-ABC es más eficiente que la radiación UV-A. También se demuestra la importancia, cuando se comparan sistemas fotocatalíticos, de representar las degradaciones en función del caudal fotónico incidente (o mejor, absorbido por el catalizador). Los resultados pueden variar de manera importante con respecto a los que se obtienen considerando el tiempo como variable. Es también necesario contrastar en la potencia de la lámpara indicada por el fabricante, ya que el valor no puede ser muy preciso, no tiene en cuenta peculiaridades del sistema y tampoco el envejecimiento de la lámpara. Por ello es muy importante llevar a cabo periódicamente experimentos actinométricos o mediciones radiométricas que aseguren el caudal fotónico incidente.

4.4.1.6. Efecto de la sonicación de la suspensión. Determinación de propiedades ópticas mediante ajuste de Kubelka-Munk.

Es reconocido generalmente que la sonicación es un método más eficaz que la agitación magnética para lograr disminuir el tamaño de agregado [2, 4]. Además, también se acepta que el tamaño de partícula es importante en la efectividad final que presenta el fotocatalizador en la degradación de compuestos. Muchos autores reportan que existe un óptimo en el tamaño de partícula (d_p), situado entre los 5 y 30 nm [37-41]. En general y en relación al d_p , se considera que existen dos factores contrapuestos que compiten y afectan la efectividad del fotocatalizador. Por un lado, al disminuir el tamaño de agregado existe el efecto favorable de aumentar el área superficial, lo cual aumenta la superficie expuesta a los compuestos y a la radiación, aumentando la efectividad del catalizador. Por otro lado, al disminuir el tamaño de partícula, las cargas hueco/electrón se acercan y aumenta la probabilidad de su recombinación.

En el presente estudio, se realizaron experimentos de degradación de DCP con suspensiones de TiO_2 tanto agitadas magnéticamente como sonicadas durante 1 hora. Estudios previos [2, 4] han demostrado que el tamaño de agregado del TiO_2 se reduce a la mitad al sonicar el catalizador con respecto al tamaño que presenta si la suspensión únicamente se agita. Fernández-Ibañez determinó una disminución de 550 nm a 250 nm y Jiang una disminución de 300 nm a 155 nm. Por lo tanto, al sonicar la suspensión se espera que el tamaño y el área superficial aumenten, aumentando también la degradación.

En la figura 4.23 se presentan los resultados obtenidos. Las líneas representan los ajustes cinéticos. La degradación de DCP se ajusta a una cinética $P \rightarrow C$ respecto al DCP y la degradación de TOC a un orden cero.

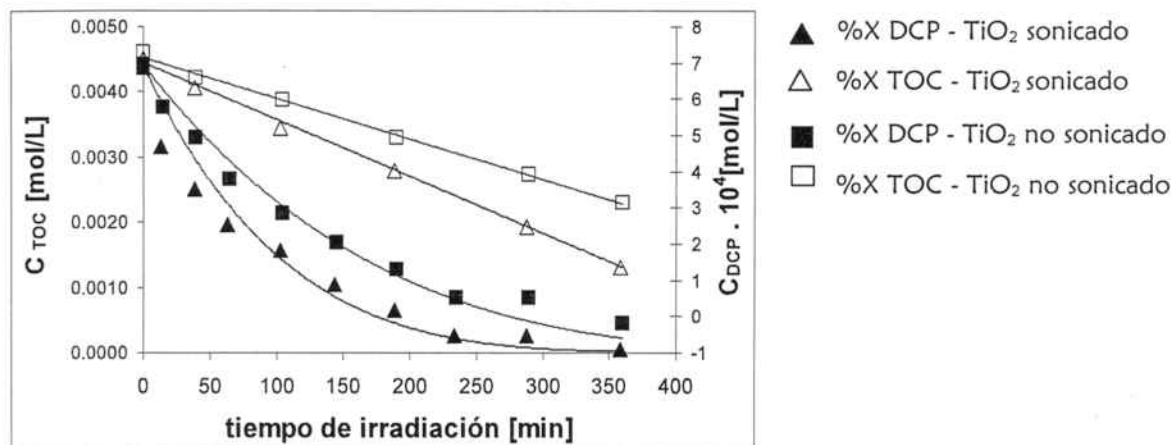


Figura 4.23. Comparación del efecto de la sonicación: degradación fotocatalítica de DCP con una suspensión de TiO_2 agitado y otra con TiO_2 agitado y sonicado. Las líneas continuas corresponden a los ajustes cinéticos según el modelo de proporcionalidad de orden 0 (ver tabla 4.7). $[\text{DCP}]_0 = 125 \text{ ppm}$, $C_p = 0,5 \text{ g TiO}_2/\text{L}$, caudal = $27,5 \text{ mL/s}$, pH libre (inicialmente $\text{pH}=5,5$), $T=23^\circ\text{C}$, 1L de solución, reactor B).

Con las curvas de experimentales de concentración frente a tiempo, se observa como la velocidad de degradación del DCP y el TOC obtenidas con la suspensión sonicada son superiores a las logradas con la suspensión simplemente agitada. Por lo tanto, se corrobora lo explicado anteriormente y la sonicación, al provocar una ruptura de los agregados de mayor tamaño, aumenta la superficie disponible para el sistema, lo cual se traduce en un aumento de la degradación. En la tabla 4.6 se adjuntan las constantes cinéticas representadas en la gráfica, y se observa como, lógicamente, las constantes obtenidas para la suspensión sonicada son entre un 40% y un 70% mayores a las de la suspensión sin sonicar, probando el efecto positivo de este protocolo de preparación.

Determinación de propiedades ópticas según ajuste de Kubelka-Munk

Dado el aumento de actividad de la suspensión sonicada, se procedió a realizar un estudio de las propiedades ópticas de ambas suspensiones con el fin de profundizar en el análisis. Estas propiedades pueden estimarse en un medio heterogéneo con partículas en suspensión mediante la resolución de la ecuación de transferencia de radiación (ver apartado 1.4.9.2.). Como se apuntaba, la resolución de esta ecuación integro-diferencial es compleja por lo que es conveniente utilizar aproximaciones. Una simplificación es la de Schuster-Schwarzschild [45] que se basa en las siguientes asunciones:

- El sistema se divide en capas paralelas donde la radiación incide perpendicularmente
- Las capas reciben radiación difusa.
- La difusión y absorción de radiación son propiedades continuas en una misma capa (medio pseudohomogéneo).
- La ley del coseno de Lambert, que asume una distribución isotrópica de la difusión de luz, es válida. En este caso, la función de fase de la RTE puede igualarse a uno.
- Las partículas de TiO_2 están distribuidas al azar y su tamaño es inferior al espesor de la capa

Bajo estas consignas, se asume que el campo de radiación en una capa consiste en dos flujos isotrópicos (I y J) propagándose en la misma dirección y sentidos opuestos. Sus intensidades se describen según las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$-\frac{dI}{dx} = (\kappa + s) \cdot I - sJ \quad \text{ec. 4.17}$$

$$-\frac{dJ}{dx} = (\kappa + s) \cdot J - sI \quad \text{ec. 4.18}$$

donde x es la coordenada a lo largo de la cual se da la propagación y κ y s son los coeficientes de absorción y difusión [cm^{-1}]. Entre las múltiples soluciones, una de las más aceptadas es la solución hiperbólica de Kubelka-Munk [42-44]. Esta solución se describe más ampliamente en el artículo 5.3 y en artículos previos [45]. La solución final se puede escribir como:

$$T_{\lambda} = \frac{(1 - R_{\infty}^2) \cdot \exp\left(-b \cdot \frac{2 \cdot s^* \cdot m_{cat}}{A_c}\right)}{1 - R_{\infty}^2 \cdot \exp\left(-2 \cdot b \cdot \frac{2 \cdot s^* \cdot m_{cat}}{A_c}\right)} \quad \text{ec. 4.19}$$

donde b se define como:

$$b = \sqrt{\left(1 + \frac{k^*}{s^*}\right)^2 - 1} \quad \text{ec. 4.20}$$

siendo T_{λ} la transmitancia, k^* y s^* los parámetros de absorción y difusión respectivamente [cm^2/g], m_{cat} la masa de catalizador [g], A_c la sección irradiada. R_{∞} es la reflectancia difusa de la muestra, siempre es menor que la unidad y depende de la relación k^*/s^* según:

$$R_{\infty} = 1 + \frac{k^*}{s^*} - \sqrt{\left(\frac{k^*}{s^*}\right)^2 + 2 \cdot \frac{k^*}{s^*}} \quad \text{ec. 4.21}$$

Es necesario remarcar que los parámetros s^* y k^* caracterizan las suspensiones desde un punto de vista óptico, pero su valor puede ser diferente de las propiedades ópticas "físicas" de las suspensiones.

Para encontrar los valores de k^* y s^* se midió la transmitancia de suspensiones de TiO_2 a distintas concentraciones mediante un espectrofotómetro. Se escogieron dos longitudes de onda, 300 y 360 nm, para determinar los parámetros ópticos y realizar la comparación. Como valor A_c se tomó la zona irradiada de la cubeta ($0,25 \text{ cm}^2$). La ecuación 4.19 se ajustó a los valores experimentales mediante mínimos cuadrados, siendo k^* y s^* los parámetros de ajuste. La operación se realizó para muestras sin sonicar y sonicadas.

Los resultados se muestran en la figuras 4.24. Como se puede apreciar, los valores teóricos predicen correctamente los experimentales, y solo a valores altos de c_p se da cierta difusión, en parte porque, para estos valores, la transmitancia es muy baja y se sitúa en la zona límite de medición del espectrofotómetro.

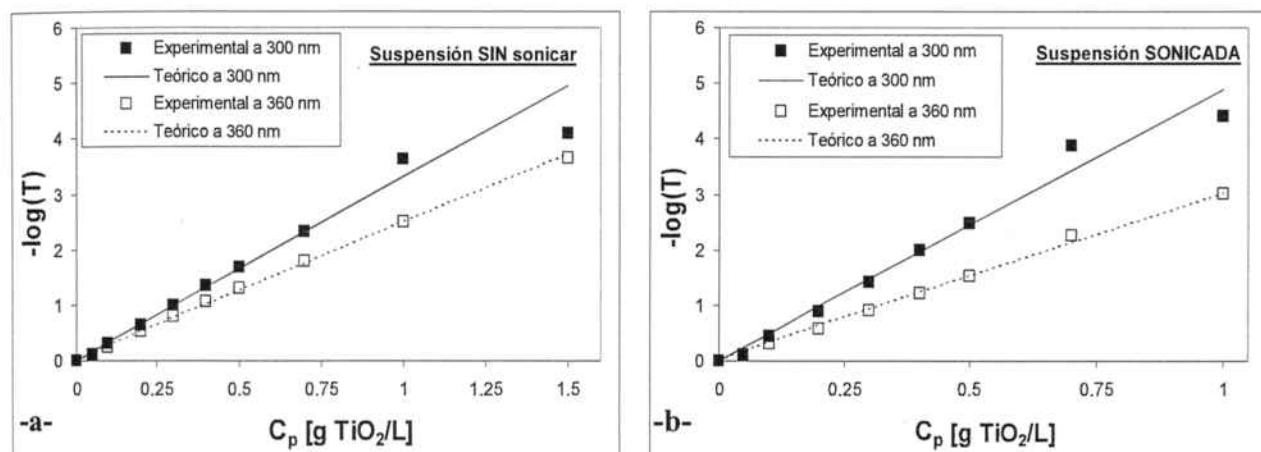


Figura 4.24. Comparación del efecto de la sonicación: variación de la Transmitancia de una suspensión de TiO₂ con la cantidad de catalizador: valores experimentales y teóricos según resolución de RTE por Kubelka Munk (ec. 4.19). a) suspensión de TiO₂ SONICADA. b) suspensión de TiO₂ sólo agitada, SIN sonicar.

En la tabla 4.7 se indican los valores estimados para k^* , s^* y R_∞ según el modelo propuesto. Cabe destacar que los valores obtenidos están en el mismo orden que los que se puede encontrar en la literatura [45-48]. Si se comparan los resultados a diferentes longitudes de ondas, se confirma que, a 300 nm, los valores de absorción disminuyen y los de difusión y reflectancia aumentan al pasar a 360 nm, lo cual coincide con resultados de otros autores [45, 49]. Esto es lógico si se tiene en cuenta que el TiO₂ empieza a absorber radiación de manera importante por debajo de los 400 nm alcanzando su máximo cerca de los 300 nm. Por la misma razón, los valores de los parámetros de difusión son mayores que los de absorción a 360 nm pero el orden se invierte a 300 nm.

	$k_{p,DCP} \cdot 10^4$ modelo POC (ver 4.1.4) [mol DCP/mol TOC]	$k_{i,DCP} \cdot 10^3$ mod. 1r orden (ver 4.1.2) [min ⁻¹]	$k_{i,TOC} \cdot 10^5$ mod. orden 0 (ver 4.1.2) [mol.L ⁻¹ .min ⁻¹]	k^* [cm ² /g] 300 nm	s^* [cm ² /g] 300 nm	R_∞ [-] 300 nm	k^* [cm ² /g] 360 nm	s^* [cm ² /g] 360 nm	R_∞ [-] 360 nm
Susp. SONICADA	4,77	11,39	9,69	10850	3725	0,123	4525	5825	0,306
Susp. SIN SONICAR	3	6,8	6,92	7025	2925	0,130	3750	4750	0,308
Ratio sonicada/sin sonicar	1,59	1,68	1,40	1,54	1,28	0,94	1,21	1,22	0,99

Tabla 4.7. Valores de constantes cinéticas para degradación de DCP y TOC con suspensiones de TiO₂ sonicadas y sin sonicar (ver figura 4.23). Valores de parámetros de absorbanza, difusión y reflectancia para las mismas suspensiones.

Si se comparan los parámetros estimados para cada tipo de suspensión, los valores confirman la mejor actividad fotocatalítica del TiO₂ sonificado: aunque, como era de esperar, el parámetro de difusión aumenta al disminuir el tamaño de partícula (cerca de un 20%), el parámetro de absorción aumenta mucho más (aproximadamente un 50%). Es significativo que la ratio entre las constantes cinéticas de los experimentos con TiO₂ sonificado y sin sonicar es parecida a las ratio de las constantes de absorción para 300 nm.

También se observa que, al disminuir el tamaño de partícula, los parámetros de absorción y difusión son mucho más elevados en los experimentos sonicados. Por último, es destacable que los parámetros de reflectancia R_∞ no parecen ser función del tamaño de partícula y son prácticamente idénticos para ambas series. Si se aprecia una diferencia de la reflectancia con las longitudes de onda, ya que a longitudes

menores, la reflectancia decrece de manera importante porque el TiO_2 muestra mucha mayor avidez por la radiación.

4.4.1.7. Comparación del TiO_2 con otros catalizadores.

Como parte del presente trabajo se colaboró con el Instituto de Tecnología Química de Valencia en comprobar la eficacia de fotocatalizadores sintetizados en comparación con el TiO_2 Degussa P25, que suele utilizarse como fotocatalizador modelo. Con este fin, se realizaron una serie de experimentos de degradación de DCP con TP/SiO_2 y $\text{TP@}\beta$ en el reactor tubular y en el cilíndrico de laboratorio. Los resultados se explican en detalle en el artículo 5.5 por lo que aquí solo se comentarán las conclusiones principales. El TP/SiO_2 y $\text{TP@}\beta$ son fotocatalizadores consistentes en la inclusión de 2,4,6-trifenilpirilio (fotocatalizador) en una matriz inerte que los soporta (sílica y zeolitas respectivamente, ver apartado 3.2.1).

En la tabla 4.8 se listan los valores principales obtenidos y que se comentarán a continuación.

Reactor	Catalizador	t [min]	X_{DCP} %	X_{TOC} %	$k_{t,\text{DCP}}$ [min ⁻¹]	$k_{r,\text{DCP}}$ [Einstein ⁻¹]	$K'_{r,\text{DCP}}$ [L.Einstein ⁻¹ .g ⁻¹]
Cilíndrico	TiO_2	130	90,3	77,0	0,0179	319	637
	TP/SiO_2	130	69,7	62,3	0,0092	87,6	5840
	$\text{TP@}\beta$	130	86,9	56,3	0,0157	150	10020
Tubular	TiO_2	360	80,2	38,4	0,0510	128	640
	TP/SiO_2	360	16,5	16,7	0,0073	9,90	1650
	$\text{TP@}\beta$	330	24,9	8,8	0,0111	15,0	2500

Tabla 4.8. Conversiones finales de DCP y TOC en los reactores utilizados para los distintos fotocatalizadores y constantes cinéticas ajustadas. *Reactor cilíndrico* (reactor D): $c_p=0,5$ g catalizador/L, pH libre, 30°C , $C_{\text{DCP},0}=130$ ppm $F_0=8,11 \mu\text{Einstein/L}$ (235-546nm) *Reactor tubular* (reactor E): $0,2$ g catalizador/L, pH libre, caudal $27,5$ mL/s, 27°C , $C_{\text{DCP},0}=130$ ppm. $F_0=57,5 \mu\text{Einstein/L}$ (235-546nm)

La tabla muestra los valores de conversión conseguidos. En el **reactor tubular**, la mayor conversión se consigue con el TiO_2 , claramente superior al TP/SiO_2 y al $\text{TP@}\beta$. Es necesario remarcar que en este dispositivo se observó la deposición en el fotorreactor de cierta cantidad de TP/SiO_2 y $\text{TP@}\beta$, por lo que presenta problemas de sedimentación que deben ser mejorados. Esto conlleva una cantidad efectiva menor en suspensión y una menor degradación, especialmente desfavorable para el TP/SiO_2 del que se pesaron $0,12$ g sedimentados en el foto-reactor. El elevado tamaño de partícula primario de ambos fotocatalizadores ($d_p > 0,8-1 \mu\text{m}$) parece ser la causa principal.

De cara a minimizar los problemas mecánicos, se repitieron las series experimentales en el reactor cilíndrico, el cual tiene agitación continua. En este sistema no se observaron problemas de sedimentación. La mejor conversión la logró el TiO_2 , con valores ligeramente superiores (90% de conversión de DCP y 77% de TOC) a los conseguidos en el reactor tubular. Sin embargo, en esta ocasión, los compuestos con trifenilpirilio obtuvieron conversiones mucho más cercanas. En cuanto a degradación de DCP, el $\text{TP@}\beta$ prácticamente igualó el TiO_2 , mientras que el TP/SiO_2 escaló hasta el 70%. Las conversiones de TOC, aunque no tan elevadas como las del TiO_2 , también aumentaron de manera importante y se acercaron a los valores del TiO_2 , con un 62% para el $\text{TP@}\beta$. Así, los malos resultados en el reactor tubular parecen deberse principalmente a los problemas de deposición más que a una baja eficiencia del catalizador.

Los experimentos de degradación de DCP se ajustaron con éxito a un modelo de primer orden. En la tabla se presentan las constantes cinéticas $k_{t,\text{DCP}}$ según un ajuste de concentración frente al tiempo (ver ecuaciones 4.4 y 4.10). Obviando los resultados en el reactor tubular, en que se han constado problemas

mecánicos que invalidan la comparación, el TiO_2 presenta la constante cinética mayor, seguido por el $\text{TP@}\beta$ y el TP/SiO_2 .

Dado que el TiO_2 y el trifenilpirilio absorben en franjas distintas del espectro, se procedió a tener en cuenta el caudal fotónico absorbido por cada uno para neutralizar esta variable. El TiO_2 absorbe radiaciones de longitudes inferiores a 388 nm (11.6% del espectro), mientras que el trifenilpirilio absorbe en el tramo 380-450 nm (21.5% del espectro). Por lo tanto, se calculo una nueva constante cinética que tuviera en cuenta este hecho, mediante la ecuación 4.22:

$$k_{r,DCP} = \frac{k_{r,DCP}}{F_0 \cdot f_n^m} \quad \text{ec. 4.22}$$

donde $k_{r,DCP}$ es la nueva constante cinética [Einstein^{-1}], F_0 el caudal fotónico incidente total [Einstein/s] y f_n^m la fracción de radiación útil para cada catalizador ($\lambda < 388 \text{ nm}$).

La tabla 4.8 muestra la nueva constante calculada. Dado que el trifenilpirilio absorbe un porcentaje mayor de espectro, las diferencias respecto al TiO_2 se acentúan, ya que el TiO_2 dispone de muchos menos fotones útiles en el sistema. Así, el TiO_2 exhibe la constante cinética mayor ($k_{r,DCP}=319 \text{ Einstein}^{-1}$), prácticamente el doble que la del $\text{TP@}\beta$ y el triple que la del TP/SiO_2 .

De todos modos, para establecer una comparación más precisa entre la eficacia de los fotocatalizadores se establece un último factor. Se define como cantidad de "fotocatalizador activo" la cantidad de fotocatalizador capaz de ser excitado por la luz y oxidar otras especies. Para el $\text{TP@}\beta$ y TP/SiO_2 , el fotocatalizador pesado contiene únicamente un 3% de trifenilpirilio, el principio activo fotocatalítico, siendo el 97% restante una matriz inerte. En el caso del TiO_2 , se considera el 100% de la masa como fotocatalizador activo, capaz de excitarse al absorber luz. En base a lo explicado, se calcula y se lista en la tabla 4.8 una última constante $k'_{r,DCP}$ definida como la relación entre $k_{r,DCP}$ y la masa de fotocatalizador activo. Realizando la comparación bajo esta perspectiva, los resultados cambian drásticamente y el $\text{TP@}\beta$ muestra ser claramente el fotocatalizador más eficaz por masa de catalizador activo ($k'_{r,DCP}=10020 \text{ L.Einstein}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), seguido por el TP/SiO_2 y el TiO_2 (5850 y 637 $\text{L.Einstein}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente).

Si se comparan únicamente el $\text{TP@}\beta$ y el TP/SiO_2 , el $\text{TP@}\beta$ se muestra más eficaz, proponiéndose las siguientes razones para ello:

- ▀ $\text{TP@}\beta$ es más estable que el TP/SiO_2 y puede mantener la estructura del trifenilpirilio intacta.
- ▀ El tamaño de partícula del $\text{TP@}\beta$ es menor, por lo que hay una superficie de área mayor.
- ▀ El $\text{TP@}\beta$ se encuentra adsorbido en una zeolita, por lo que la capacidad de adsorción de la zeolita puede ayudar al acercamiento de los contaminantes a los radicales $\cdot\text{OH}$ generados, potenciando el aumento de la eficiencia del proceso.

Destacar que, para el TiO_2 , los valores de $k'_{r,DCP}$ son prácticamente idéntica en los dos sistemas, lo cual es lógico ya que se ha independizado la constante respecto a la cantidad de catalizador y luz disponible. Para los fotocatalizadores con trifenilpirilio, por problemas de deposición, los valores en el reactor tubular son muy inferiores a los del TiO_2 . Merece la pena señalar que la relación entre las constantes $k'_{r,DCP}$ para el TP/SiO_2 ($5840/1650=3.5$) y las cantidades de catalizador total y en suspensión ($0.2/0.08=2.5$) son razonablemente parecidas. Así se confirma que los valores obtenidos en el fotorreactor cilíndrico son mucho más cercanos a los reales y muestran la prometedora capacidad fotocatalítica del $\text{TP@}\beta$ y el TP/SiO_2 .

Por último, como puntos a potenciar para el desarrollo del $\text{TP@}\beta$ y el TP/SiO_2 y aumentar su eficiencia y aplicabilidad en la degradación de compuestos, en base al estudio realizado cabe señalar que:

- ▀ es necesario mejorar las capacidades mecánicas de los fotocatalizadores para evitar su sedimentación, quizá disminuyendo su tamaño,
- ▀ se requiere aumentar la cantidad de trifenilpirilio contenida en la matriz inerte.

4.4.1.8. Otras variables estudiadas: efecto de la temperatura, caudal recirculado y volumen cargado.

Aparte de las variables principales comentadas hasta ahora, se llevó a cabo una caracterización completa del sistema fotocatalítico estudiado. En este apartado se presentan los resultados más destacados de otras variables estudiadas en el sistema. Se realiza una presentación escueta de los mismos dado que el objetivo principal de estos experimentos era conocer y verificar el comportamiento de la fotocatalisis frente a estas variables y determinar los valores óptimos de operación.

Efecto de la Temperatura

En el apartado 1.4.3 se ha explicado que la fotocatalisis no se ve influenciada de manera importante por la temperatura en un rango de operación ambiental (entre 20 y 80°C no se esperan diferencias importantes). Este aspecto se comprobó realizando dos experimentos de degradación en el reactor B de DCP a diferentes T: 23 y 40°C. Los resultados se muestran en la figura 4.25 (a). Como se aprecia, el avance de la reacción es prácticamente el mismo para las dos temperaturas probadas. Aunque es posible que a 40°C una pequeña fracción del DCP haya desaparecido por volatilidad (ver apartado 4.1.1), parece claro las tendencias son muy parecidas y que, en todo caso, se daría cierto mejor rendimiento a 23°C.

Efecto del caudal

Se realizaron diferentes experimentos variando el caudal de recirculación de cara a encontrar el óptimo de operación con el fotorreactor tubular de laboratorio (reactor B). Los resultados de degradación de DCP se presentan en la figura 4.25 (b).

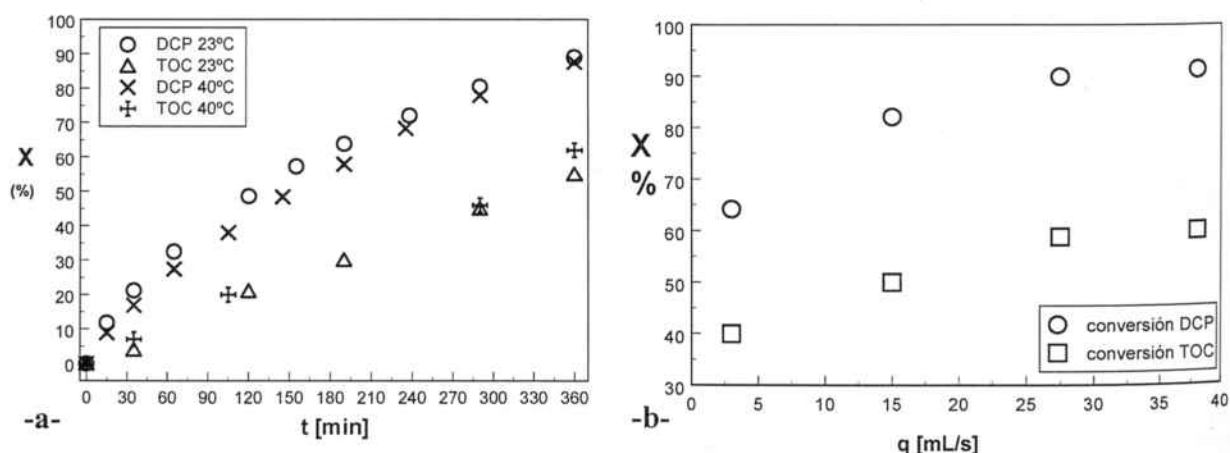


Figura 4.25. a) TOC y conversión de DCP final para distintas T. caudal = 27,5 mL/s. b) TOC y conversión de DCP final para distintos caudales de recirculación. T=23°C. Ambos experimentos con Volumen = 1L, [DCP]₀=100 ppm, C_p = 0,5 g TiO₂/L, pH libre, tiempo de reacción = 6 horas

Se aprecia como a caudales bajos, el avance de la reacción es más lento, aumentando con el caudal hasta un valor estacionario. El caudal no afecta al tiempo de irradiación de la suspensión: las partículas de TiO₂ pasan más o menos veces por el fotorreactor pero están el mismo tiempo acumulado. Por lo tanto, la explicación a esta variación en la conversión final se debe a otros factores. Por un lado, a caudales bajos el modelo de flujo puede tender a un comportamiento laminar, y en cualquier caso, las turbulencias serán mucho menores dificultando la transferencia de materia entre el seno de la solución y la superficie del catalizador. Esta menor turbulencia en la solución también se traduce en una mayor dificultad para mantener el TiO₂ en suspensión. Para el caudal más bajo probado se observó una ligera deposición del fotocatalizador en el reactor tubular. Además, a caudales bajos, dado que la entrada y salida del reactor son laterales, se pueden dar zonas muertas en los extremos del fotorreactor que disminuyan el volumen iluminado efectivo. Al aumentar el caudal también aumenta la turbulencia en el flujo y todos estos factores se van diluyendo, logrando que el factor limitante sea el volumen iluminado y que la etapa controlante sea la reacción. Por ello, a caudales suficientemente altos, la degradación final se mantiene

constante. En base a los resultados obtenidos y como compromiso entre el rendimiento y coste energético de la instalación, se estableció el caudal de operación en 27,5 mL/s.

Efecto del volumen

En el reactor B, también se estudió el efecto del volumen (ver figura 4.26 (a)) cargando diferentes cantidades totales de suspensión al sistema y manteniendo constantes el resto de parámetros. Al aumentar el volumen, la conversión final de DCP y TOC se reduce, ya que la capacidad de degradación absoluta del sistema es la misma (mismo caudal fotónico y volumen iluminado) pero al añadir más volumen tenemos una mayor cantidad de compuesto a degradar. Un resultado inesperado es la relación obtenida entre volumen y degradación, ya que, independientemente del volumen añadido, la velocidad extensiva de degradación (mol/L) debería ser constante, al igual que la constante cinética, situación que no se observó.

Dadas las características del sistema, aplicando un balance de materia junto a una cinética de orden 0 para la desaparición de TOC, se deduce fácilmente que:

$$X_{\text{TOC}} = \frac{1}{C_{0,\text{TOC}}} k_{t,\text{TOC},\text{ap}} t \quad (\text{ec 4.23})$$

$$k_{t,\text{TOC},\text{ap}} = \frac{V_p}{V_T} k_{t,\text{TOC}} \quad (\text{ec 4.24})$$

donde X_{TOC} es la conversión de TOC, $C_{0,\text{TOC}}$ es la concentración inicial de TOC, t es el tiempo, V_T es el volumen total de suspensión en el sistema, V_p es el volumen de suspensión iluminado, $k_{t,\text{TOC},\text{ap}}$ es la constante aparente obtenida directamente al ajustar a una cinética de orden 0, $k_{t,\text{TOC}}$ es la constante cinética tras tener en cuenta el balance de materia y el hecho de tener un volumen oscuro y otro iluminado.

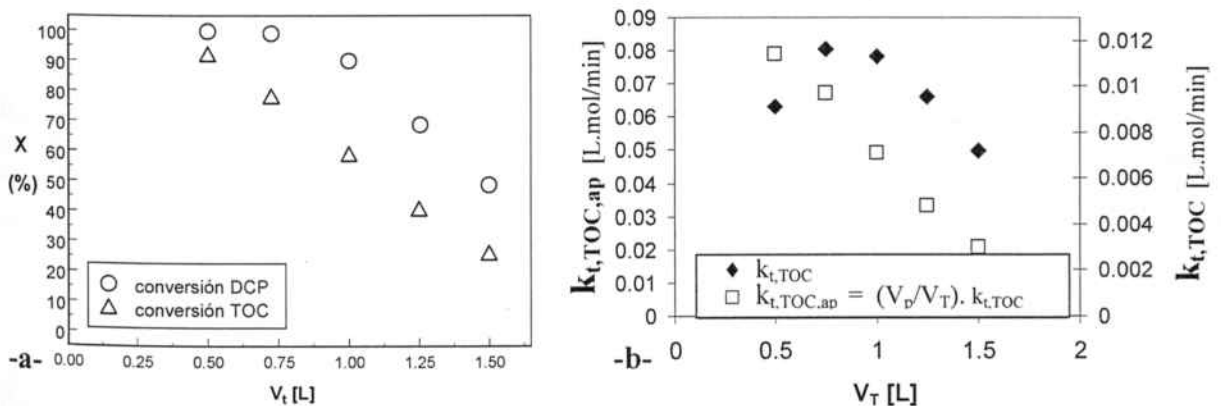


Figura 4.26. a) TOC y conversión de DCP final para distintos Volúmenes, $[\text{DCP}]_0=125$ ppm, $C_p = 0.5$ g TiO_2/L , tiempo de reacción = 6 horas, caudal = 27.5 mL/s y $T=23^\circ\text{C}$. b) constantes cinéticas de la desaparición de TOC según modelo de orden 0. $k_{\text{ap}}^{\text{TOC}}$ incluye el efecto del volumen, k^{TOC} debería ser independiente del efecto del volumen.

En la figura figura 4.26 (b) se presentan las constantes cinéticas aparentes para la degradación de TOC, orden 0. Ya que $k_{t,\text{TOC}}$ se desliga del volumen del sistema (ec 4.24), debería ser independiente de esta variable. Sin embargo, como se observa en la figura 26 (b), no es así. Una posible causa es que, al variar el volumen del sistema, también se puede ver modificada la proporción de DCP e intermedios, por lo que las velocidades de las reacciones de degradación de los intermedios pueden ser diferentes para cada volumen.

4.4.2. DEGRADACIÓN DE DICLOROFENOL EN PLANTA PILOTO CON RADIACIÓN SOLAR: COMPARATIVA CON ESCALA LABORATORIO.

Como parte del estudio, y para valorar la problemática de escalar los resultados fotocatalíticos de la escala de laboratorio a la escala industrial, se llevaron a cabo varios experimentos en una planta piloto, en la Plataforma Solar de Almería. Los experimentos se realizaron en un CPC solar, de funcionamiento parecido al reactor tubular de laboratorio (para su descripción, ver el apartado 3.1.5).

Existen varios aspectos que dificultan el relacionar y comparar los resultados obtenidos en el laboratorio con el trabajo en un reactor solar planta piloto. Aparte de los problemas habituales por el cambio de escala relacionados con la diferencia de dimensiones, en el laboratorio, la fuente de radiación está fija, emite un flujo continuo y estable de radiación y con un espectro constante. En una planta solar, la fuente de radiación (el sol) se mueve con el tiempo, la intensidad de la radiación también varía y de manera muy importante, y también el espectro es diferente con el tiempo. Por lo tanto, la comparación y extrapolación de resultados es compleja.

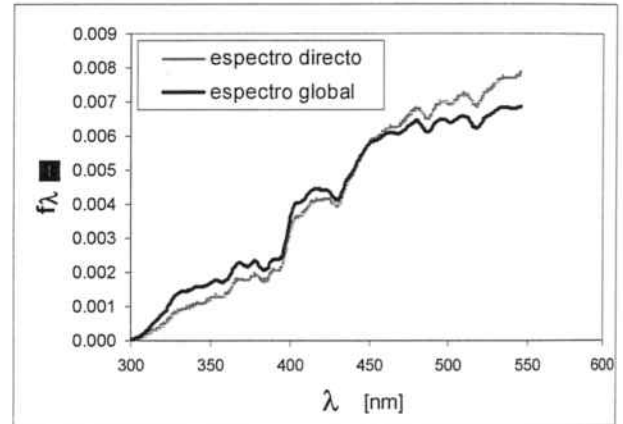


Figura 4.27. Espectro solar estándar de la PSA. Los valores de f_{λ} se refieren al tramo del espectro entre 300 nm y 546 nm [50]

De cara a conseguir igualar al máximo las condiciones y permitir la comparación, en este trabajo se ha procedido como se detalla a continuación. En primer lugar, los valores de degradación se presentan respecto a la cantidad fotónica acumulada en el sistema por unidad de volumen, m_r [Einstein/L]. En la planta piloto, el caudal fotónico incidente se conoce en todo momento gracias a un radiómetro que indica, de forma continua, los W/m^2 de radiación UV que inciden sobre el reactor. Considerando que el espectro solar estándar de la Plataforma (se toma como referencia el trabajo de Malato en la PSA, figura 4.27 [50]), es posible calcular los Einstein incidentes sobre el sistema, mediante la ecuación de Planck:

$$E_{\lambda} = N_{\lambda} \frac{hc}{\lambda} = 1197 \frac{10^{-4}}{\lambda} \quad [J/Einstein] \quad \text{ec. 4.25}$$

donde E_{λ} es la energía de un fotón de longitud de onda λ [J/Einstein], h es la constante de Planck [$6.656 \cdot 10^{-34}$ J.s], c es la velocidad de la luz [$3 \cdot 10^8$ m/s]. Con esta información se define la energía de un fotón para cada longitud de onda y conocido el espectro, se calcula el número de fotones para un caudal conocido en W/m^2 mediante la ecuación 4.26:

$$\text{Einstein Totales} = Q_E \sum_{UV} \frac{f_{\lambda}}{E_{\lambda}} \quad \text{ec. 4.26}$$

donde *Einstein totales* son los Einstein incidentes (1 Einstein=1 mol de fotones), Q_E es el caudal medido por el radiómetro [kJ/m^2], f_{λ} es la fracción de espectro.

En el caso del laboratorio, para calcular el caudal fotónico incidente sobre el reactor, únicamente es necesario multiplicar el tiempo del experimento por el caudal fotónico F'_0 [Einstein/s] estimado mediante actinometrías.

En ambos casos únicamente se consideran como "Einstein incidentes" los del rango útil del TiO_2 , es decir, aquellos de longitud de onda inferior a 388 nm. Con estas consideraciones es posible establecer una comparación entre los resultados obtenidos.

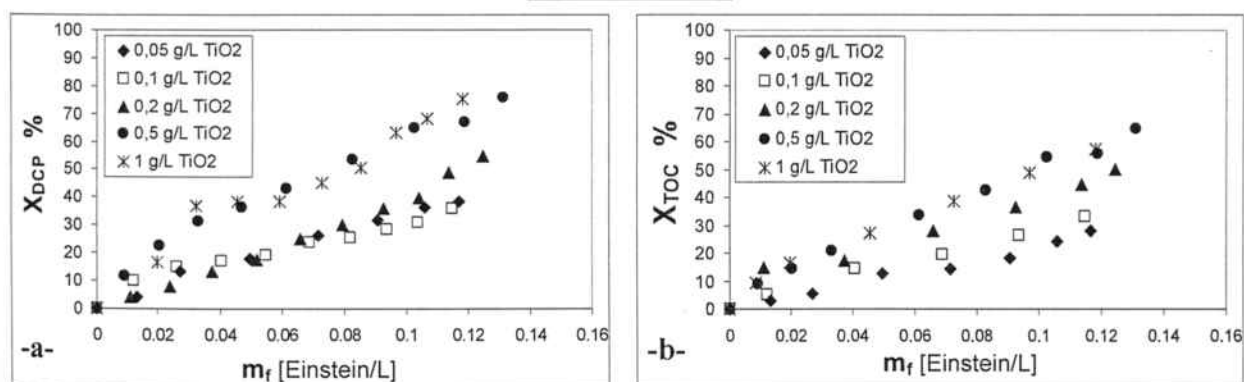
4.4.2.1. Comparación del efecto de la variación de concentración de TiO_2 .

En la planta piloto se realizaron varios experimentos de degradación de DCP a diferentes concentraciones de TiO_2 , para establecer paralelismos con los resultados obtenidos en el laboratorio (resultados presentados en el apartado 4.4.1.1). La concentración de DCP era la misma que en el laboratorio (125 ppm).

En la figura 4.28 se muestran los valores obtenidos en la Planta Piloto. Para permitir la comparación, se presentan también los resultados obtenidos en el laboratorio frente m_f .

Para una misma cantidad fotónica, las conversiones máximas conseguidas en ambas instalaciones son parecidas, lográndose en el laboratorio valores ligeramente superiores para la degradación de DCP. Las diferencias pueden deberse a diferencias geométricas de las instalaciones o bien a la imposibilidad en este trabajo de tener mediciones continuas del espectro de radiación solar, por lo que el espectro solar estándar utilizado puede no ajustar a las condiciones de los experimentos (días nublados, etc). Ello explicaría también las tendencias menos claras entre las diferentes concentraciones. De todos modos, los valores obtenidos son muy concordantes en ambas instalaciones, por lo que el dispositivo de laboratorio promete ser un buen banco de pruebas para preparar el cambio de escala.

CPC Planta Piloto



Tubular Laboratorio

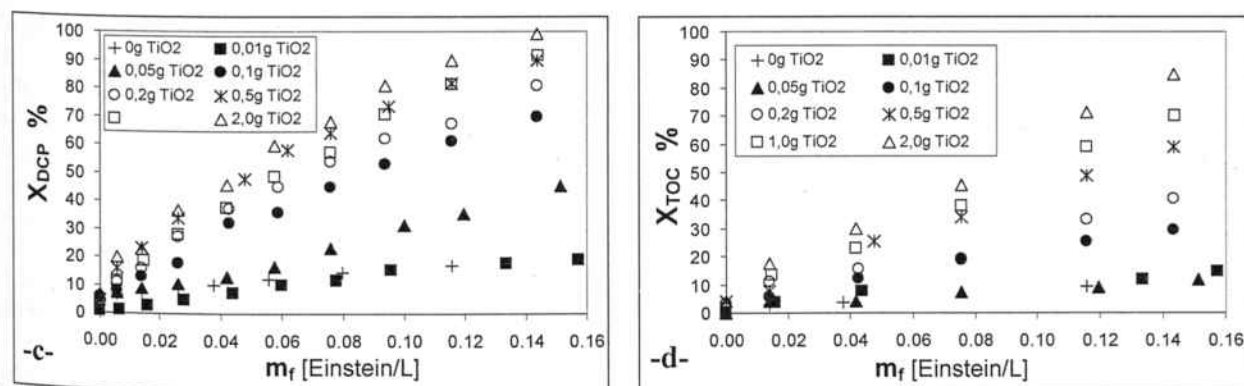


Figura 4.28. Degradación de DCP y eliminación de TOC a diferentes concentraciones de TiO_2 . a+b: experimentos en CPC Planta Piloto, $[\text{DCP}]_0 = 125 \text{ ppm}$, pH libre (inicialmente pH=5,5), caudal=20 L/min, 35 L de solución, $T = 15\text{-}30^\circ\text{C}$. c+d: experimentos en reactor B (tubular de laboratorio), $[\text{DCP}]_0 = 125 \text{ ppm}$, caudal = 27,5 mL/s, pH libre (inicialmente pH=5,5), $T = 23^\circ\text{C}$, 1L de solución

Una de las diferencias importantes en el comportamiento de ambas instalaciones es que, en el CPC, las diferencias entre desaparición de DCP y mineralización fueron menores que en el laboratorio. Es decir, se acumularon menos intermedios y, en esta ocasión, parece que el sistema era más receptivo a los intermedios generados que al DCP, aunque los intermedios identificados mediante el HPLC fueron los mismos.

De cara completar la comparación, en la figura 4.29 se presentan las constantes cinéticas ajustadas para ambos reactores, mediante el modelo de proporcionalidad de orden cero. De nuevo, para permitir la comparación, se ha referido a los Einsteins UV totales incidentes sobre el sistema.

Se observa como la tendencia del sistema en las dos instalaciones es parecida y la habitual, saturándose para concentraciones de entre 0,2 y 0,5 g TiO_2/L . A partir de estas concentraciones de catalizador, el sistema ya no aumenta su capacidad de degradación a pesar de añadir más fotocatalizador. Por otro lado, el hecho de que la constante cinética varíe con la concentración de catalizador es una prueba clara de que esta constante no es realmente una constante cinética real.

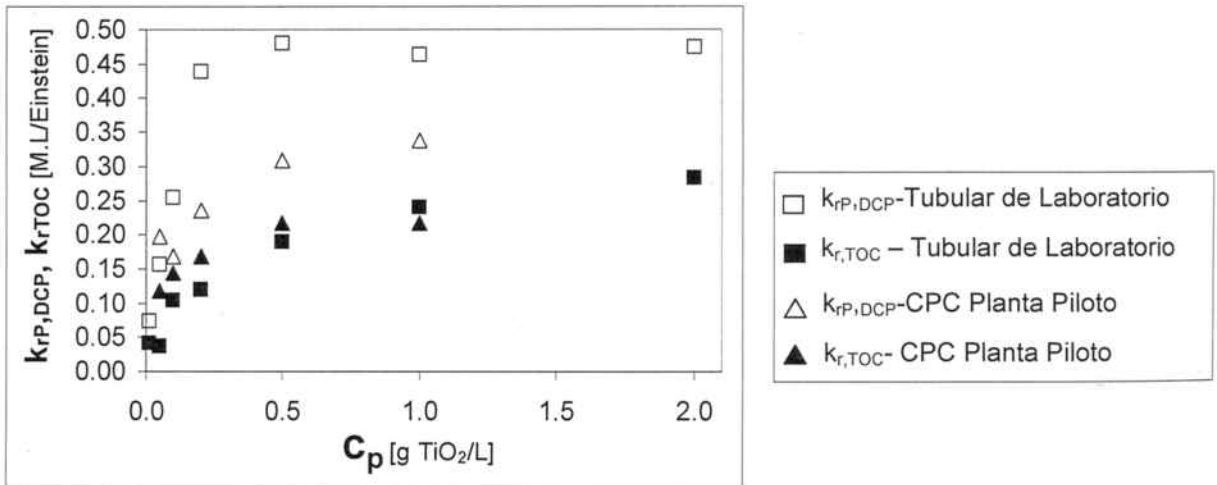


Figura 4.29. Comparación de resultados obtenidos en el reactor tubular de laboratorio (reactor B) y en el reactor CPC Solar Planta Piloto (reactor D). Constantes cinéticas de degradación de DCP (modelo de Proporcionalidad de Orden Cero) y TOC (orden cero), para distintas concentraciones de TiO_2 , según experimentos de figura 4.28.

Si se comparan las magnitudes de las constantes entre instalaciones, las constantes cinéticas para la degradación de DCP obtenidas en el laboratorio son aproximadamente un 50% mayores a las obtenidas en la Planta Piloto. Por el contrario, las constantes para la mineralización de TOC son muy similares y, para muchas concentraciones, incluso son superiores en la Planta Piloto. Como se ha apuntado, la diferencia principal observada entre ambas instalaciones es la afinidad por los intermedios: mientras en el laboratorio el DCP desaparecía mucho más rápido que los intermedios (como se puede ver en la figura 4.29 a tenor de las constantes cinéticas para ambos), en la Planta Piloto, ambas constantes (DPC y TOC) se aproximan en su valor, denotando una rápida desaparición de los intermedios. Una posible explicación para este fenómeno sería que en el laboratorio, dado que el espectro de la lámpara llega a longitudes algo inferiores a 300 nm, se hubiera dado fotólisis del DCP, lo cual provocaría un aumento en su desaparición. Además, la fotólisis consigue una mineralización muy lenta, por lo que no aceleraría la desaparición de TOC. Sin embargo, como se demostró en el apartado 4.4.1.5, en presencia de TiO_2 y en las condiciones de laboratorio, el DCP no tiene suficiente avidez por la radiación y no se detectó presencia de reacciones fotolíticas. Los espectros de la luz son ligeramente distintos en ambas instalaciones (en el laboratorio se llegan a longitudes de onda inferiores), pero ello tampoco parece capaz de justificar esta diferencia de comportamiento. Otra diferencia observada es que en la planta piloto, se daba cierto ensuciamiento de los tubos, que podrían modificar el comportamiento del sistema. Aunque se detectan diferencias, ninguna parece tener suficiente peso para ser responsable del distinto comportamiento. Por lo tanto, es necesaria más investigación antes de poder dar una explicación más plausible a esta divergencia.

4.4.2.2. Comparación del efecto de la variación de concentración inicial de DCP.

En la planta piloto se realizó también un estudio del efecto de la concentración inicial de DCP. Para ello, se llevaron a cabo diferentes experimentos con una concentración fija de 0,5 g TiO_2/L y una concentración inicial de DCP que varió desde las 5ppm a las 500ppm, un rango similar al estudiado en el reactor tubular de laboratorio. En la figura 4.30 se muestra gráficamente los resultados obtenidos.

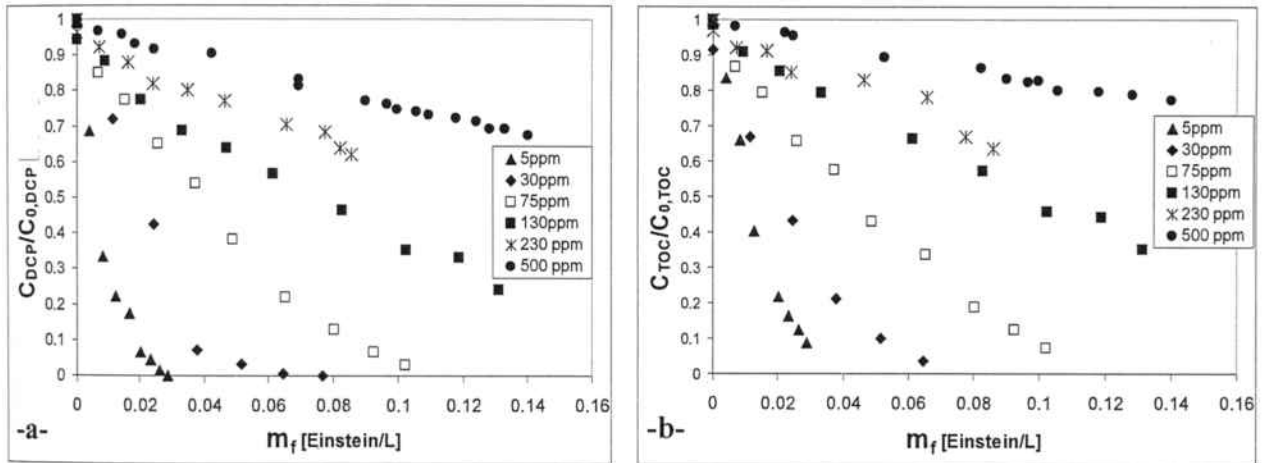


Figura 4.30. Degradación de DCP (a) y eliminación de TOC (b) a diferentes concentraciones iniciales de DCP. $C_p=0,5$ g TiO_2/L pH libre (inicialmente pH=5,5), caudal=20 L/min, 35 L de solución, $T=15-30^\circ\text{C}$.

Las curvas obtenidas son habituales para este tipo de pruebas y se comprueba como al aumentar la concentración de DCP, la degradación final disminuye. Para todos los valores probados se observa una desaparición de DCP y TOC con el tiempo. Además, para las concentraciones más pequeñas de DCP, se logró una mineralización completa.

De cara a poder realizar una comparación rápida con los valores obtenidos en el laboratorio, en la figura 4.31 se incluye la conversión final alcanzada tras 0,09 Einstein/L en los dos sistemas. Las tendencias entre la instalación de laboratorio y la planta piloto son similares a las comentadas anteriormente. Por un lado, se constata la poca divergencia entre la conversión de DCP y TOC. Y también, tal y como se ha discutido anteriormente, se comprueba como la degradación de DCP en el reactor tubular de laboratorio es algo mayor a la obtenida en la planta piloto, mientras que para la mineralización de TOC, las relación entre las instalaciones se invierte y la planta piloto se muestra más efectiva.

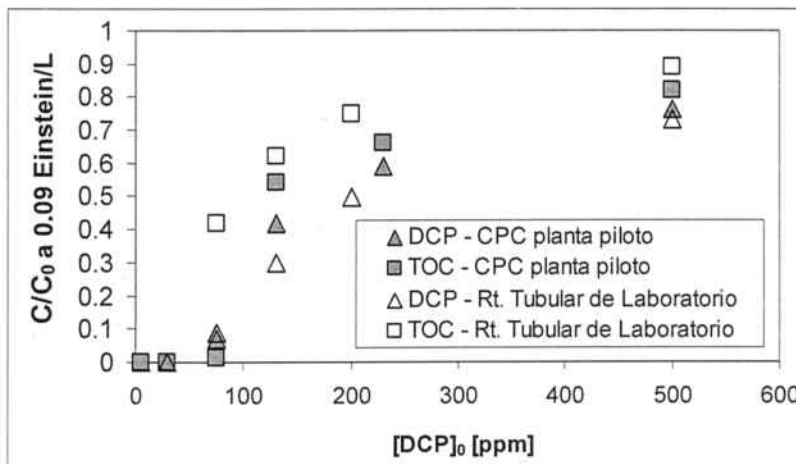


Figura 4.31. Comparación de degradación de DCP en reactor tubular de laboratorio y en CPC planta piloto. Valores de concentración normalizada para DCP y TOC tras 0,09 Einstein/L. Reactor C (CPC Planta Piloto): $c_p=0,5$ g TiO_2/L , pH libre (inicialmente pH=5,5), caudal=20 L/min, 35 L de solución, $T=15-30^\circ\text{C}$. Reactor B (tubular de laboratorio): $c_p=0,5$ g TiO_2/L , caudal = 27,5 mL/s, pH libre (inicialmente pH=5,5), $T=23^\circ\text{C}$, 1L de solución

4.4.3. DEGRADACIÓN DE FENOL. CON DIFERENTES TiO_2

Los experimentos de degradación de fenol se llevaron a cabo dentro de los trabajos presentados en el artículo 5.3. El objetivo principal fue relacionar las propiedades que se estudiaron en tres fotocatalizadores (Degussa P25, Tioxide A y Merck) con su capacidad de degradación, y poder así calcular el rendimiento cuántico (ϕ). Una visión resumida de la parte de radiación de este trabajo se presenta en el apartado 4.5.2.

En el presente capítulo únicamente se presentan los valores de degradación de fenol. Se llevaron a cabo experimentos de degradación, tal y como se describe en el apartado 3.1.4., para una cantidad fija de fotocatalizador y fenol (0,065 g/L y 0,2 mM respectivamente), variando únicamente el pH inicial (3, 6,5, 8,5) y la longitud de onda irradiada (310 y 370 nm). A modo de ejemplo, en la figura 4.32 se presenta la comparativa para uno de los fotocatalizadores. Cada curva de degradación se ajustó al modelo de Langmuir-Hinshelwood (ec. 4.11), pero de las tendencias observadas con todos los fotocatalizadores se asumió que $KC \gg 1$ por lo que la cinética se simplificó a una degradación de primer orden homogénea, donde $k_{\text{obs}} = k_{\text{LH}} \cdot K$. En la tabla 4.9 se incluyen todas las constantes cinéticas aparentes obtenidas.

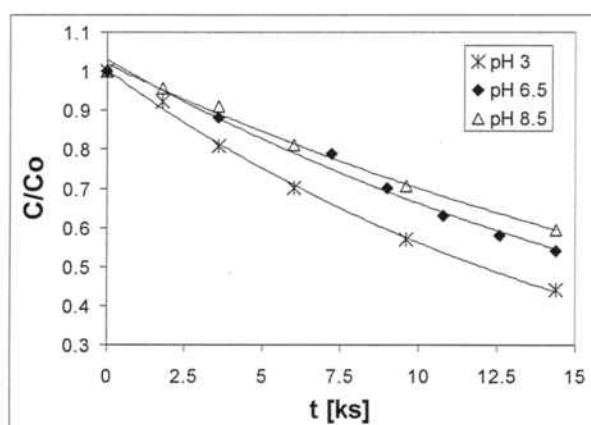


Figura 4.32. Degradación de Fenol para diferentes pHs. $C_p = 0,065$ g Tioxide A/L, $T=35^\circ\text{C}$, $V=100$ mL, reactor cilíndrico agitado (reactor F). Radiación monocromática a 310 nm.

	$k_{\text{obs}} \cdot 10^9$ [m/s]		
	pH = 3	pH = 6.5	pH = 8.5
Rad. a 310 nm – $F'_0 = 3.6 \cdot 10^{-8}$ Einstein/s			
Degussa P 25 ¹	30,2	22,8	26,6
Merck	7,73	5,95	5,65
Tioxide A	11,12	7,92	7,18
Rad. a 370 nm – $F'_0 = 8.6 \cdot 10^{-8}$ Einstein/s			
Degussa P 25	27,7	14,7	23,4
Merck	12,2	8,09	6,15
Tioxide A	12,56	8,74	8,08

Tabla 4.9. Constantes cinéticas aparentes de degradación de fenol para diferentes pHs, catalizadores y longitudes de onda.

Las constantes más elevadas se dan, en todos los casos para pH ácidos, como ya ocurría para el DCP. Aunque en esta ocasión, las constantes obtenidas a pH medio y básico son más pequeñas. Ambas son siempre bastante similares, excepto para el P25 cuya constante mínima se obtuvo para pH 6.5.

En cuanto a los fotocatalizadores, el Degussa P25 fue claramente el fotocatalizador que logró constantes de degradación mayores. Tanto el Tioxide A como Merck exhibieron comportamientos parecidos entre ellos, pero lejos del rendimiento mostrado por el P25.

4.4.4. COMPARACIÓN DE DIFERENTES TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA.

Dentro del alcance del trabajo, se estudió la capacidad de degradación de la fotocatálisis frente a otros procesos de oxidación avanzada (AOP). Como resultado de este trabajo se publicó el artículo 5.6, donde se pueden consultar con detalles los resultados obtenidos y las instalaciones donde se realizaron los experimentos. En el presente apartado únicamente se hará un resumen de los resultados principales.

El estudio consistió en degradar una solución de DCP con diferentes técnicas de oxidación avanzada. Se trabajó con fotólisis, fotocatálisis heterogénea, $\text{UV}+\text{Fe}^{3+}$, foto-Fenton ($\text{UV}+\text{Fe}^{3+}+\text{H}_2\text{O}_2$) y $\text{UV}+\text{O}_3+\text{Fe}^{2+}$. Por último, se incluyó en el estudio una comparación de experimentos fotocatalíticos realizados en el

¹ En el artículo 5.3 hay un error en los valores reportados, siendo los correctos los aquí incluidos

laboratorio y en el CPC planta piloto. Dado que esta comparación se ha realizado en mayor profundidad en apartados anteriores, no se incluirá en el presente resumen.

La comparación de técnicas tan distintas es complicada, puesto que intervienen muchos factores y, en base a las condiciones de operación, como la concentración de principio activo, los resultados para una misma técnica pueden cambiar de manera notable. Por lo tanto, se escogieron las condiciones de operación que en cada caso parecían ser las óptimas, y que equilibrasen la eficacia con el coste económico. Como el estudio se planteó con aras a su posible escalado a un fotorreactor solar, toda la radiación utilizada se sitúa por encima de los 300 nm.

A modo de resumen, en la tabla 4.10 se detallan las condiciones escogidas para cada AOP.

	$C_{0,DCP} \times 10^4$ [mol/L]	Catalizador/ Reactivo	T [°C]	V [L]	Caudal Fotónico UV [μEinstein/s]	tiempo [min]
UV	6,13	-	25	1,5	2,5	180
Fotocatálisis Lab.	6,13	0,5 g TiO ₂ /L	23	1	6,0	420
UV + H ₂ O ₂	6,13	50 ppm H ₂ O ₂	25	1,5	2,5	180
UV + Fe(III)	6,13	70 ppm Fe(III)	25	1,5	2,5	180
Photo-Fenton	6,13	50 ppm H ₂ O ₂ 10 ppm Fe (III)	25	1,5	2,5	60
O ₃ + Fe(II) + UV	6,13	5,5 g O ₃ /h 10 ⁻³ M FeSO ₄	25	22	60	120

Tabla 4.10. Condiciones experimentales para los diferentes AOP utilizados. Todos los experimentos se realizaron a pH libre..

En la tabla 4.11 se presentan los resultados principales obtenidos en el trabajo. El significado de la información contenida se discute a continuación.

	$k_{r,DCP}$ [L/Einstein]	$k_{1r,TOC}$ [L/Einstein]	$\Phi_{DCP,ap}$ [mol/Einstein]	$\Phi_{TOC,ap}$ [mol/Einstein]	$k_{r,DCP}/k_{1r,TOC}$	$(k_{r,DCP})i/(k_{r,DCP})UV$	$(k_{1r,TOC})i/(k_{1r,TOC})UV$
Fotocatálisis	16,2	6,46	0,0055	0,021	2,5	3,68	4,13
UV	4,40	1,56	0,0030	0,007	2,8	1,00	1,00
UV+H ₂ O ₂	17,8	5,21	0,0098	0,025	3,4	4,06	3,33
UV+Fe(III)	46,1	13,4	0,0127	0,046	3,4	10,4	8,58
Photo-Fenton	536,0	16,1	0,1151	0,064	33,1	121,6	10,3
O ₃ -Fe(II)-UVA	401,0	71,0	0,0747	0,168	5,6	91,0	45,4

Tabla 4.11. valores de las constantes cinéticas aparentes de primer orden, de rendimiento cuántico aparente y ratio respecto a la degradación fotocatalítica para los diferentes AOPs probados.

Los valores obtenidos en la degradación de DPC (concentración de DCP y TOC) se ajustaron a un modelo de cinética de primer orden, obteniendo las constantes cinéticas que se incluyen en la tabla ($k_{r,DCP}$ y $k_{1r,TOC}$). Claramente, el AOP que mostró mejores constantes cinéticas para la eliminación de DCP fue el foto-Fenton, seguido por la ozonización con hierro. La constante para la fotocatalisis es un orden de magnitud inferior a las de estas dos técnicas, estando al nivel del uso de UV+H₂O₂ y del UV+Fe³⁺. Si lo que prima es la mineralización, la mejor técnica es la ozonización, que consigue una constante claramente superior al resto. Además, en los experimentos se logró una mineralización superior al 90%. Para esta

variable, el foto-Fenton no es mucho mejor que el resto de técnicas. Dado que el radical $\cdot\text{OH}$ es muy poco selectivo, la causa más probable es que se genera algún intermedio recalcitrante que este AOP no es capaz de eliminar. Esto puede ser una desventaja si lo que interesa es la mineralización de la solución.

En la tabla también se muestran los valores para el rendimiento cuántico aparente φ_{ap} , tanto para el DCP como para el TOC. Se le denomina "aparente" porque se ha calculado como el cociente entre la velocidad de degradación y la radiación incidente, por lo que no se tiene en cuenta realmente la radiación absorbida. Por lo tanto, es una manera de comparar los resultados en función de F_0 en lugar de frente al tiempo. Las tendencias observadas para las constantes cinéticas se repiten para los rendimientos cuánticos aparente. Foto-Fenton es el AOP más eficaz para eliminar DCP y la ozonización con hierro el mejor para lograr una elevada mineralización. En esta ocasión, la fotocatalisis queda algo descolgada detrás del resto de AOPs estudiados, excepto de la fotólisis, para la descomposición de DCP.

La tabla 4.11 incluye también el cociente entre la degradación con un AOP y la fotólisis, de cara a revisar rápidamente la capacidad de cada técnica, confirmándose las tendencias anteriores.

Por último, la tabla contiene el ratio entre las constantes de degradación del DCP y la de TOC. Todos los AOPs probados presentan una relación similar, siendo la constante de degradación de DCP entre 2.5 y 5.6 veces mayor que la de TOC. Esto puede ser indicativo de que, en todos los procesos, el radical $\cdot\text{OH}$ tiene un papel fundamental. Al ser una especie muy poco selectiva, puede explicar los valores relativamente pequeños y similares entre todos los AOPs. Además, puede ser indicativo de mecanismos de degradación no muy diferentes. La única excepción a esta tendencia es el foto-Fenton, cuya constante cinética para el DCP es 33 veces mayor que para el TOC. Ello demuestra que, mediante este proceso, se forma algún intermedio que no es capaz de degradar, acumulándose en el sistema.

La fotocatalisis, aun logrando la degradación del DCP, demuestra ser más lenta que las AOPs que han exhibido mejor comportamiento en esta comparación. De cara a lograr que sea una técnica competitiva es importante, por lo tanto, mejorar su velocidad, ya sea aumentando el rango útil del espectro o el rendimiento del proceso, que sigue siendo muy bajo. De todos modos, es interesante remarcar que el resto de AOPs utilizan reactivos que trabajan en sinergia con la radiación UV, por lo que el proceso es mucho más rápido pero, otro lado, requiere el uso de estos reactivos que suelen encarecer el proceso. La fotocatalisis requiere principalmente el TiO_2 , que es un compuesto de bajo precio.

4.5. FOTOCATÁLISIS Y RADIACIÓN. APLICACIÓN DE MÉTODOS ACTINOMÉTRICOS EN EL ANÁLISIS DEL SISTEMA

Uno de los parámetros más importantes para analizar la respuesta de un sistema fotocatalítico es conocer la **cantidad de radiación absorbida por el fotocatalizador**. Ello permite saber con exactitud el rendimiento del fotocatalizador, el aprovechamiento de la radiación incidente e identificar aquellos puntos potenciales sobre los que incidir para mejorar la tecnología. La estimación de la radiación absorbida está estrechamente relacionado, por un lado, con conocer la cantidad de radiación que incide sobre el sistema y, por otro, en determinar como se interrelaciona con la suspensión una vez llega a él. La resolución matemática de este escenario no es sencilla. Como se explicó en la introducción, la solución estricta del modelado del comportamiento de la radiación en un sistema exige resolver la Ecuación de Transferencia de Radiación (RTE), lo cual, en función de las características del sistema puede ser una tarea compleja y exigente a nivel matemático. Además, para su resolución es necesario conocer propiedades ópticas de las suspensiones de TiO_2 y materiales del sistema tales como la reflectancia, la absorbancia o la difusión (recordar que, en este trabajo, el término "difusión" se refiere al vocablo inglés "scattering"). En algunos casos se pueden estimar pero en otras se realizan mediciones analíticas. De todos modos, dadas las peculiaridades del fenómeno a medir, no es sencillo realizar las estimaciones sin perturbar el sistema.

El objeto de esta parte del trabajo es desarrollar herramientas que permitan obtener información del comportamiento del TiO_2 y de las suspensiones de trabajo con la luz, con el objetivo específico de conseguir un método fiable que permita medir la radiación absorbida por el sistema y poder así obtener modelos cinéticos independientes de la radiación y fácilmente extrapolables o escalables. Con este fin, se realizan diferentes aproximaciones. Como punto común, en todos los casos se inician con la realización de experimentos actinométricos. Posteriormente, los resultados obtenidos se aplican en diferentes modelos para lograr extraer información útil para el diseño, ya sea desarrollando modelos pseudoempíricos, estocásticos o únicamente determinando propiedades ópticas intrínsecas de la suspensión que podrán ser utilizadas en otros modelos. Dentro de estas líneas generales, uno de los aspectos prioritarios fue conseguir conocer la cantidad de radiación absorbida por el TiO_2 .

En este capítulo se abordaran cinco grandes bloques de trabajo:

a) Introducción a los modelos matemáticos.

En primer lugar, se desarrolla el modelo matemático que se utilizará conjuntamente con los experimentos actinométricos. A continuación, se desarrollarán los demás modelos matemáticos que se aplicarán en las siguientes secciones. Los modelos se basan en la utilización de la actinometría oxálico-uranilo para la determinación de los parámetros ópticos y la absorción de radiación por el TiO_2 . La introducción a los modelos se presenta en el capítulo 4.5.1.

b) Determinación de propiedades ópticas de suspensiones de diferentes TiO_2

En este bloque se determina mediante actinometrías de ferrioxalato, el flujo fotónico transmitido y absorbido por una suspensión de TiO_2 . Se realiza a diferentes concentraciones de catalizador y para tres tipos comerciales de TiO_2 . Los resultados se ajustan al modelo de Kubelka-Munk de cara a estimar el valor de los parámetros ópticos de las suspensiones. Estos resultados se desarrollan en el artículo 5.3 y se resumen en el capítulo 4.5.2.

c) Caracterización del sistema uranilo- TiO_2 y cálculo de Probabilidades de Absorción de Fotones

En este bloque se aplica un modelo probabilístico (modelo PAF) el cual, a partir de la probabilidad de que un fotón sea absorbido al chocar con una partícula de TiO_2 , permite predecir el comportamiento de una suspensión de TiO_2 . Para la determinación de las probabilidades se llevan a cabo experimentos actinométricos con TiO_2 . El modelo obtenido se comprueba aplicando los valores obtenidos en otra instalación totalmente distinta. Estos resultados se desarrollan en el artículo 5.4 y se resumen en el capítulo 4.5.3.

d) Evaluación de radiación absorbida por suspensiones de TiO₂ en agua

Como complemento al bloque anterior, se realiza un estudio de la radiación absorbida por una suspensión de TiO₂ en agua, un medio no tan competitivo por la radiación incidente como la solución de uranilo. Para ello se emplea un reactor análogo al anterior y en la misma instalación pero encamisado. En el interior se sitúa la suspensión acuosa de TiO₂ y en la camisa una solución actinométrica que permite estudiar la radiación absorbida por la suspensión. Los resultados se relacionan con los obtenidos en el apartado anterior y se resumen en el capítulo 4.5.4.

e) Estimación de la radiación absorbida aparente y aplicación del valor en un modelo cinético:

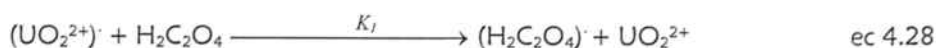
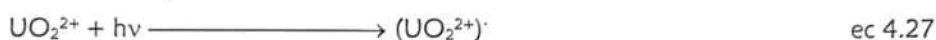
En este bloque se realizan experimentos añadiendo TiO₂ a la solución actinométrica y, tras una serie de suposiciones, se estima la radiación aparente absorbida por el TiO₂. Dadas las similitudes fenomenológicas, este valor se incluye en el modelo cinético de mineralización. Parte de estos resultados se incluyen en el artículo 5.1 y se resumen en el capítulo 4.5.5.

4.5.1. MÉTODO ACTINOMÉTRICO: BASES TEÓRICAS Y MODELOS APLICADOS

4.5.1.1. Bases teórica de las actinometrías homogéneas oxálico-uranilo. Estimación del flujo de radiación incidente F₀

La descomposición de soluciones acuosas de ácido oxálico en presencia de uranilo ha sido uno de los actinómetros más utilizados hasta la fecha en fase líquida y ha sido ampliamente descrito [51.-55]. Este sistema resulta muy adecuado por su simplicidad y porque absorbe en los mismo rangos de longitud de onda que el TiO₂. Además el seguimiento de la reacción es muy sencillo ya que se sigue la variación de concentración de oxálico mediante valoraciones con KMnO₄.

El mecanismo de la reacción es complejo, pero de manera resumida cabe decir que las reacciones de interés de descomposición del ácido oxálico son las siguientes:



El uranilo es la única especie que absorbe radiación en la reacción pero no se descompone, actuando de catalizador en la degradación del oxálico. Por lo tanto, como su concentración se mantiene constante, el valor del coeficiente de absorbancia del uranilo permanece también constante y es independiente de la extensión de la reacción. Para evitar reacciones paralelas y/o oscuras (principalmente reducción del nitrato de uranilo) es necesario mantener la conversión por debajo del 20%. Por otro lado, para asegurar la sensibilidad en el análisis de productos, se recomiendan valores de conversión por encima del 5%. Bajo las condiciones anteriores, la reacción global es de orden 0 con respecto a la concentración de reactantes (el nitrato de uranilo no se consume) y de primer orden con respecto a la velocidad volumétrica de absorción de radiación [55]. Según lo expuesto, la ecuación de velocidad se puede expresar como:

$$-R_{ox} = \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda} \cdot \alpha_{\lambda} \cdot I\nu_{\lambda} \quad \text{ec. 4.30}$$

donde φ_{λ} es el rendimiento cuántico [mol/Einstein], α_{λ} es el coeficiente de atenuación del uranilo [cm⁻¹] y $I\nu_{\lambda}$ es el módulo del vector de densidad de flujo de radiación. Todos los valores corresponden a la longitud de onda λ . $I\nu_{\lambda}$ se puede estimar en función de los parámetros geométricos del reactor, una vez adoptado un modelo de emisión para la lámpara, mientras que α_{λ} y φ_{λ} son valores que se encuentra tabulados.

Como en cualquier reacción fotoquímica, la velocidad de degradación depende de la cantidad de radiación absorbida por el catalizador. En un medio homogéneo como el actinométrico, la radiación absorbida puede ser modelizada fácilmente según la ley de Lambert-Beer. Después de incidir sobre una solución actinométrica, la cantidad de luz que logra cruzarla se ve disminuida por tres fenómenos físicos:

- ▀ La cantidad de material de absorción en su trayectoria (concentración de actinómetro)
- ▀ La distancia que la luz debe atravesar a través de la muestra (distancia de la trayectoria óptica)
- ▀ La probabilidad de que el fotón de esa amplitud particular de onda sea absorbido por el material (absorbencia o coeficiente de extinción)

Esta relación puede ser expresada como:

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot d \cdot C \quad \text{ec. 4.31}$$

donde A es la absorbancia [-], ε es el coeficiente de extinción [cm^2/mmol], d es la distancia en cm y C es la concentración molar de catalizador [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]. I e I_0 son las intensidades de radiación transmitida e incidente respectivamente. La relación I/I_0 es la transmitancia (T) del medio. El valor de α_λ presentado en la ecuación 4.30 es el producto que se detalla en la ecuación 4.32:

$$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot C \quad \text{ec. 4.32}$$

Alguno autores denominan a α_λ como "absorbancia", aunque puede generar confusiones con el valor adimensional A. Otros autores lo denominan coeficiente de absorción pero entonces en ocasiones se confunde con el coeficiente de extinción ε . Por lo tanto, en este trabajo se le denominará **coeficiente de atenuación** y es función de la longitud de onda y concentración del catalizador.

En base a lo explicado, se puede deducir que la radiación absorbida por el uranilo sigue la siguiente ecuación:

$$F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}} = F_0 \cdot \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} f_\lambda \cdot T_\lambda \cdot (1 - e^{-(\alpha_\lambda \cdot d)}) \quad \text{ec. 4.33}$$

donde $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}}$ es el caudal fotónico absorbido por el uranilo para longitudes de onda comprendidas entre los valores p y m [Einstein/s], F_0 es el caudal fotónico incidente sobre el reactor, f_λ es la fracción del espectro de longitud de onda λ , T_λ es la transmitancia de la pared del reactor que debe cruzar la radiación para llegar al fluido y α_λ y d son los parámetros ya comentados. Como camino óptico d se toma en general el diámetro (reactor tubular) o altura (reactor cilíndrico) del reactor en cuestión. Al ser la radiación policromática, se debe realizar un sumatorio con los valores pertinentes para cada longitud de onda en el tramo de espectro absorbido.

Para los reactores con que se ha trabajado en el presente estudio, la ecuación de velocidad de degradación del oxálico (ec. 4.30) se puede reescribir en base a la ley de Lambert Beer como:

$$R_{\text{ox}} = -\frac{dn_{\text{ox}}}{dt} = \sum_{\lambda} \varphi_\lambda \cdot F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}} = F_0 \cdot \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} f_\lambda \cdot T_\lambda \cdot (1 - e^{-(\alpha_\lambda \cdot d)}) \cdot \varphi_\lambda \quad \text{ec. 4.34}$$

donde R_{ox} es la velocidad extensiva de degradación del oxálico [mol/minuto], n_{ox} los moles de oxálico presentes en la solución [mol], t es el tiempo [s], ϕ_λ es el rendimiento cuántico de la reacción para la longitud de onda λ [mol/Einstein].

Por otra parte, la velocidad de degradación de oxálico se puede escribir como:

$$R_{ox} = \frac{V_T \cdot (c_{0,ox} - c_{ox})}{t} \quad \text{ec. 4.35}$$

donde V_T es el volumen total de solución actinométrica [L], $C_{0,ox}$ es la concentración inicial de oxálico [mol/L], C_{ox} es la concentración de oxálico en un instante dado [mol/L] y t es el tiempo [s]. Combinando la ecuación 4.34 con la ecuación 4.35 se obtiene la ecuación 4.36 que es la utilizada para conocer el caudal fotónico incidente sobre un sistema.

$$F_0 = \frac{V_T \cdot (c_{0,ox} - c_{ox}) / t}{\sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} f_\lambda \cdot \phi_\lambda \cdot (1 - e^{(-\alpha_\lambda \cdot d)}) T_\lambda} \quad \text{ec. 4.36}$$

En esta ecuación y para el sistema actinométrico uranilo/oxálico presentado, todos los parámetros ópticos son conocidos y están tabulados (ver anexo I) o pueden ser fácilmente medibles experimentalmente. Por lo tanto, realizando un experimento actinométrico y midiendo el valor de la velocidad de degradación de oxálico R_{ox} , se puede calcular F_0 , que será un valor constante (tal y como se describió en el apartado 3.4.1).

En el anexo I se incluyen los valores de los parámetros ópticos utilizados en este trabajo para el uranilo: ϕ_λ y α_λ . Se incluye también las transmitancias T_λ del cuarzo y del pyrex, materiales de los reactores utilizados, así como los espectros de las lámparas y del sol.

Por último, reseñar que, a lo largo del trabajo, se hace referencia a F_0 y F'_0 . Es conveniente remarcar la diferencia que hay entre ambos. La primera es la radiación incidente *antes* de entrar en el sistema, normalmente antes de cruzar la pared del reactor (suele ser constante y sólo es función de la lámpara para un mismo sistema), y F'_0 es la radiación incidente que entra en la suspensión, *tras cruzar* las paredes del reactor, filtro óptico, etc.

4.5.1.2. Análisis y determinación de las propiedades ópticas de diferentes TiO_2 .

Con el fin de establecer una comparativa entre diferentes tipos de catalizadores comerciales, se llevaron a cabo varias series de experimentos actinométricos para la determinación de las propiedades ópticas de los diferentes TiO_2 estudiados en un reactor cilíndrico (reactor F). También se realizó una comparativa de degradación utilizando fenol como compuesto modelo (los resultados ya se presentaron en el apartado 4.4.3).

A continuación se presentan las bases del modelo matemático utilizado en el trabajo. Se trata de una combinación de ecuaciones fenomenológicas obtenidas del análisis del sistema junto con la resolución de la Radiative Transfer Equation (RTE) mediante la solución de Kubelka Munk. El modelo fenomenológico fue contrastado y validado en su día [45] con la solución matemática de la RTE. De cara a facilitar la lectura del artículo, se mantendrá la nomenclatura utilizada en el mismo, aunque algún parámetro se denomina de manera distinta en otros puntos de la memoria, lo cual se remarcará oportunamente.

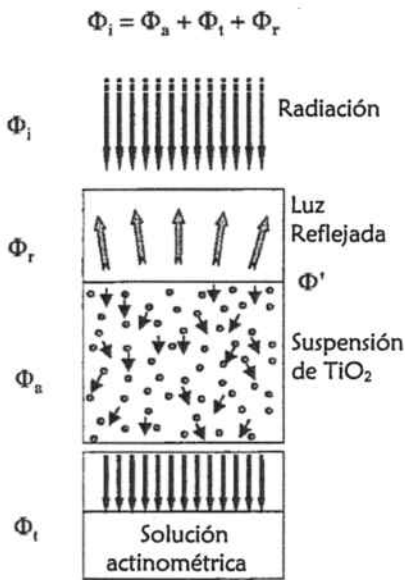


Figura 4.33. Esquema del balance de fotones del foto-reactor cilíndrico (reactor F)

El sistema experimental se basa en el esquema representado en la figura 4.33: un reactor agitado lleno de la suspensión en estudio y forrado exteriormente con papel de aluminio pulido. Debajo, se sitúa otro reactor cilíndrico que contiene la solución actinométrica. La suspensión se irradia perpendicularmente con luz monocromática, siendo ϕ_i la radiación incidente [Einstein/s]. Una parte ϕ_r de la radiación es reflejada por las primeras capas de la suspensión. Otra fracción ϕ_a es absorbida por el TiO_2 y por último, una fracción de la radiación ϕ_t consigue cruzar la suspensión y llegar a la cubeta actinométrica, donde puede ser medida. Según lo explicado, el balance fotónico microscópico del sistema puede escribirse como:

$$\phi_i = \phi_a + \phi_t + \phi_r \quad \text{ec. 4.37}$$

Experimentalmente se ha observado que la luz transmitida por una suspensión en función de la masa de catalizador sigue una ecuación tipo Lambert Beer:

$$\phi_i = \phi' \cdot \exp(-E \cdot m_{\text{cat}}) \quad \text{ec. 4.38}$$

donde ϕ' [Einstein/s] es una constante de valor inferior a ϕ_i y equivale a la radiación que logra penetrar en la suspensión. E es un coeficiente de extinción Neperiano [g^{-1}] y m_{cat} es la masa de catalizador cargada en la suspensión [g]. Combinando las dos última ecuaciones, para $m_{\text{cat}} = 0$ se llega a la siguiente expresión:

$$\phi_r = \phi_i - \phi' \quad \text{ec. 4.39}$$

Mediante la ecuación 4.39 es posible calcular ϕ_r si se conoce ϕ' y ϕ_i . ϕ_r representa el flujo fotónico reflejado por un medio ópticamente grueso, es decir, la reflectancia es independiente de la profundidad del reactor y solo se debe a las primeras capas de la suspensión, siendo también independiente de la concentración de catalizador [45!Error! Marcador no definido.]. Ajustando los valores experimentales de la transmitancia respecto a la masa de catalizador mediante mínimos cuadrados, E y ϕ' se pueden estimar de manera sencilla.

El objeto del estudio es lograr la caracterización óptica de las suspensiones. Para ello se requiere estimar el parámetro de absorción, difusión y la reflectancia difusa (k^* , s^* y R_∞ respectivamente). Con este fin, se relaciona la ecuación 4.38 con la resolución de la Radiative Transfer Equation (RTE) que ya se introdujo en el apartado 4.4.1.6 (ecuaciones 4.17 a 4.21). Como se ha indicado, se asume que dado que se trabaja con concentraciones suficientemente grandes de TiO_2 , el medio es ópticamente grueso y, por lo tanto, se cumplirá la siguiente desigualdad:

$$R_\infty^2 \cdot \exp\left(-2 \cdot b \cdot \frac{2 \cdot s^* \cdot m_{\text{cat}}}{A_c}\right) \ll 1 \quad \text{ec. 4.40}$$

donde R_{∞} es la reflectancia, b es función los parámetros de absorbancia k^* [cm^2/g] y difusión s^* [cm^2/g] y se definió en la ecuación 4.20, apartado 4.4.1.6, m_{cat} es la masa de catalizador cargada en el sistema [g] y A_c es la sección del reactor ($A_c=26,42 \text{ cm}^2$).

En este caso, la ecuación 4.19 general del apartado 4.4.1.6, para medios ópticamente gruesos, se puede simplificar a la siguiente [45]:

$$T = (1 - R_{\infty}^2) \cdot \exp\left(-b \cdot \frac{2 \cdot s^* \cdot m_{\text{cat}}}{A_c}\right) \quad \text{ec 4.41}$$

Es decir, la transmitancia seguirá una tendencia tipo Lamber-Beer. Como se observa, se trata de una solución del mismo tipo que la ecuación fenomenológica 4.38. Por lo tanto, si se relacionan las ecuaciones 4.41 con la anterior 4.38, se pueden deducir las siguientes ecuaciones:

$$\phi^* = \phi_1 \cdot (1 - R_{\infty}^2) \quad \text{ec. 4.42}$$

$$E = 2 \cdot \frac{s^*}{A} \sqrt{\left(1 + \frac{k^*}{s^*}\right)^2 - 1} \quad \text{ec 4.43}$$

En consecuencia, si se cumple la igualdad 4.41, a partir de los valores E y ϕ^* , se podrán conocer los valores de k^* y s^* mediante las ecuaciones 4.20, 4.21, 4.42 y 4.43.

Tras obtener los valores de k^* , s^* y R_{∞} se confirmó que esta igualdad se cumplía, validando el método aplicado. Por lo tanto, con estas ecuaciones y los experimentos descritos, es posible caracterizar una suspensión de TiO_2 en cuanto a sus parámetros ópticos.

4.5.1.3. Caracterización del sistema uranilo- TiO_2 . Modelo Probabilístico para la estimación de la Probabilidad de Absorción de Fotones (P_{abs}) por una partícula de TiO_2 .

En principio, mediante un método de absorptividad efectiva como una actinometría, no es posible conocer la radiación absorbida por el TiO_2 , ya que no es factible discriminar directamente la radiación que ha sido absorbida por el TiO_2 de la que ha sido absorbida por el actinómetro. Pero con las modificaciones adecuadas, se puede desarrollar un modelo probabilístico de absorptividad efectiva que sea capaz de caracterizar y predecir el comportamiento de un sistema complejo como una suspensión de TiO_2 en uranilo. En este apartado se desarrolla dicho modelo, llamado **modelo PAF** (modelo de Probabilidad de Absorción de Fotones). Mediante el modelo PAF, se logra conocer la radiación absorbida por el fotocatalizador homogéneo y por el heterogéneo. El parámetro clave de este modelo es P_{abs} , que se define como la probabilidad de que un fotón, tras chocar con una partícula de TiO_2 , sea absorbido.

Para un sistema homogéneo, la ecuación que describe la degradación de oxálico ya se ha presentado (ver ec. 4.36). Cuando se añade TiO_2 esta expresión ya no es válida, por lo que se propone una nueva aproximación al problema, representada en la figura 4.34.

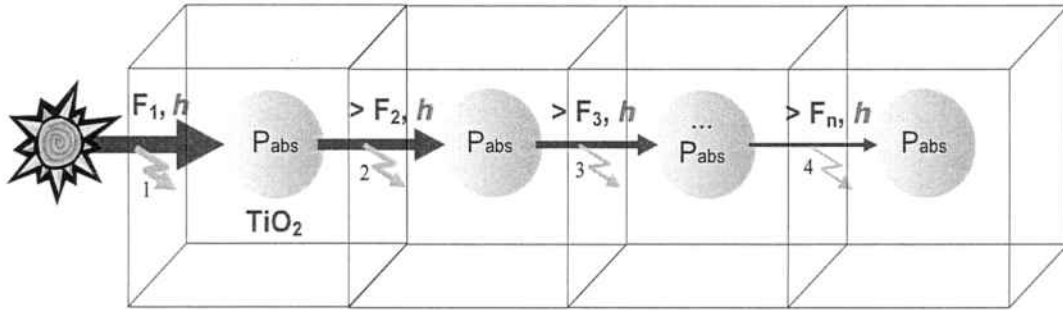


Figura 4.34. Esquema del camino recorrido por la luz en el sistema, desde el punto de vista del modelo.

Se supone que la suspensión está bien agitada y las partículas uniformemente distribuidas. Cuando un fotón penetra en la suspensión, recorre una distancia "h" antes de chocar con la primera partícula de TiO_2 . En esta distancia h, el uranilo absorberá radiación de acuerdo con la ecuación 4.33, que ahora se recupera.

$$F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}} (1^{\text{a}} \text{ etapa}) = F_0 \cdot \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} f_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot (1 - e^{-(\alpha_{\lambda} \cdot h)}) \quad \text{ec. 4.33}$$

donde $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}}$ es la radiación absorbida por el uranilo en el tramo p-m del espectro [Einstein/s], F_0 es la radiación incidente antes de entrar en el reactor [Einstein/s], f_{λ} la fracción del espectro de longitud de onda λ , α_{λ} es el coeficiente de atenuación para cada longitud de onda [cm^{-1}] y una concentración de uranilo de 0.01M, T_{λ} es la transmitancia de la pared del reactor o del filtro óptico y h la distancia recorrida por un fotón entre partículas en el medio homogéneo.

Una vez se produce la colisión con el TiO_2 , existe una probabilidad P_{abs} de que el fotón sea adsorbido por la partícula. De lo contrario, cubrirá una nueva distancia h antes de colisionar con otra partícula. Antes del segundo choque, la radiación absorbida por el uranilo en esta segunda etapa será:

$$F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}} (2^{\text{a}} \text{ etapa}) = F_0 \cdot \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} f_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot e^{-(\alpha_{\lambda} \cdot h)} \cdot (1 - P_{\text{abs}}) \cdot (1 - e^{-(\alpha_{\lambda} \cdot h)}) \quad \text{ec. 4.44}$$

donde P_{abs} es la probabilidad de que un fotón sea absorbido tras su colisión con una partícula de TiO_2 . De nuevo, parte de la radiación será absorbida en la segunda colisión y, el resto, continuará su camino. Así, la radiación absorbida en la tercera etapa será:

$$F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}} (3^{\text{a}} \text{ etapa}) = F_0 \cdot \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} f_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot e^{-(\alpha_{\lambda} \cdot h)} \cdot (1 - P_{\text{abs}}) \cdot e^{-(\alpha_{\lambda} \cdot h)} \cdot (1 - P_{\text{abs}}) \cdot (1 - e^{-(\alpha_{\lambda} \cdot h)}) \quad \text{ec. 4.45}$$

Este proceso se repite hasta que la radiación se agota o abandona el sistema. Por lo tanto, extrapolando la serie a "i" etapas de absorción y, sumando la radiación absorbida por el uranilo en cada etapa se llega a la ecuación 4.46. Esta ecuación calcula la radiación absorbida por el uranilo tras "i" etapas de recorrido h i "i-1" choques de la radiación con partículas de TiO_2 :

$$F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}} = \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} \sum_{i=1}^n F_{\lambda}^{\text{abs Ur}}(i) = F_0 \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} \sum_{i=1}^n f_{\lambda} \cdot [1 - \exp(-\alpha_{\lambda} \cdot h)] \cdot \exp[-(i-1) \cdot \alpha_{\lambda} \cdot h] \cdot (1 - P_{\text{abs}})^{i-1} \quad \text{ec. 4.46}$$

donde $F_{\lambda}^{\text{abs Ur}}(i)$ es la radiación absorbida por el uranilo en la etapa "i".

Una vez definido el caudal de absorción de radiación del uranilo, se puede relacionar esta absorción con la degradación de oxálico según la expresión:

$$R_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{ox}} = F_0 \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} f_{\lambda} \cdot F_{\lambda}^{\text{abs Ur}} \cdot \varphi_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \quad \text{ec. 4.47}$$

donde $R_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{ox}}$ es la velocidad de degradación extensiva de ácido oxálico [mol/s] y φ_{λ} es el rendimiento cuántico de la reacción para la longitud de onda λ [mol/Einstein]

De hecho, esta ecuación es la misma que la ec. 4.36 reescrita de manera conveniente para el nuevo sistema. Para determinar el valor de h , se toma la idea de Yokota et al [56], y que han seguido varios autores[57], de dividir el volumen en celdas de forma cúbica (ver figura 4.34), conteniendo cada celda una partícula de TiO_2 . Considerando que las partículas son esféricas, el valor h se define como:

$$h = \left(\frac{\pi \cdot \rho_{\text{TiO}_2}}{6 \cdot C_p} \right)^{1/3} \cdot d_p - d_p \quad \text{ec. 4.48}$$

donde ρ_{TiO_2} es la densidad de la partícula de TiO_2 [g/cm³], C_p la concentración de catalizador [g/cm³] y d_p [nm] el tamaño medio de agregado. El primer sumando de la ec. 4.48 es la longitud de una arista del cubo que contiene la partícula de TiO_2 . Aunque la partícula es mucho menor que esta arista, para concentraciones más elevadas esta diferencia disminuye por lo que, para ser más exactos, se resta el d_p a la arista, quedando el espacio real de solución actinométrica que recorre el fotón.

En las ecuaciones 4.46 y 4.47 todos los parámetros están tabulados (ϕ , α , T , h), o se pueden medir experimentalmente (R_{ox}). F_0 se obtiene de los experimentos actinométricos homogéneos clásicos, sin TiO_2 en suspensión. Sólo quedan como valores a determinar $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}}$ y P_{abs} . Estos valores, se pueden calcular a partir de las ecuaciones 4.46, 4.47 y 4.48, mediante un proceso iterativo, tal y como se explicará más adelante.

Con un razonamiento análogo, se puede describir la radiación absorbida por el TiO_2 en la suspensión, a través de la ecuación 4.49:

$$F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs TiO}_2} = \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} \sum_{i=1}^n F_{\lambda}^{\text{abs TiO}_2}(i) = F_0 \cdot \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} \sum_{i=1}^n f_{\lambda} \cdot \exp[-i \cdot \alpha_{\lambda} \cdot h] \cdot (1 - P_{\text{abs}})^{i-1} \cdot P_{\text{abs}} \quad \text{ec. 4.49}$$

donde $F_{\lambda}^{\text{abs TiO}_2}(i)$ es la radiación absorbida por el TiO_2 en una etapa "i" [Einstein/s], $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs TiO}_2}$ es la radiación absorbida por el TiO_2 en el tramo p-m del espectro [Einstein/s].

Finalmente, una vez conocidos F_0 , $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs TiO}_2}$ y $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}}$, es posible, mediante el siguiente balance de energía macroscópico, calcular las pérdidas de radiación UV del sistema:

$$F'_{0,UV} = F_{\lambda=UV}^{\text{abs TiO}_2} + F_{\lambda=UV}^{\text{abs Ur}} + F_{bs,UV} + F_{fs,UV} \quad \text{ec 4.50}$$

donde F_{bs} es la radiación perdida por reflectancia y F_{fs} la radiación que ha entrado al sistema y ha conseguido volver a salir debido a la difusión de la radiación. De hecho, con el sistema propuesto no es posible distinguir entre las pérdidas directas por reflectancia (radiación que no llega a entrar en el sistema) y las pérdidas por "forward scattering" o difusión (radiación que, tras entrar, vuelve a abandonar el reactor), por lo que el valor obtenido será la suma de ambos, sin poder discriminarlos.

A modo de apunte, remarcar que, anteriormente, para seguir la nomenclatura de los artículos, se denominó $F_{bs,UV}$ como ϕ_t , $F_{\lambda=UV}^{\text{abs TiO}_2}$ como ϕ_a y F_0 como ϕ_i .

4.5.1.4. Evaluación de radiación absorbida por suspensiones de TiO_2 en agua en un reactor tubular. Modelo BFS.

El modelo PAF se centra en el estudio de una suspensión de TiO_2 en una disolución de uranilo, de manera que se trata de una suspensión fuertemente absorbente de radiación. De cara a comparar el comportamiento con el observado en una solución no tan ávida por la radiación entrante, como el DCP, se realizaron una serie de experimentos en un reactor tubular encamisado (reactor E). Su funcionamiento se esquematiza en la figura 4.35. Por la camisa exterior circulaba solución actinométrica y en su interior se añadía la suspensión en estudio.

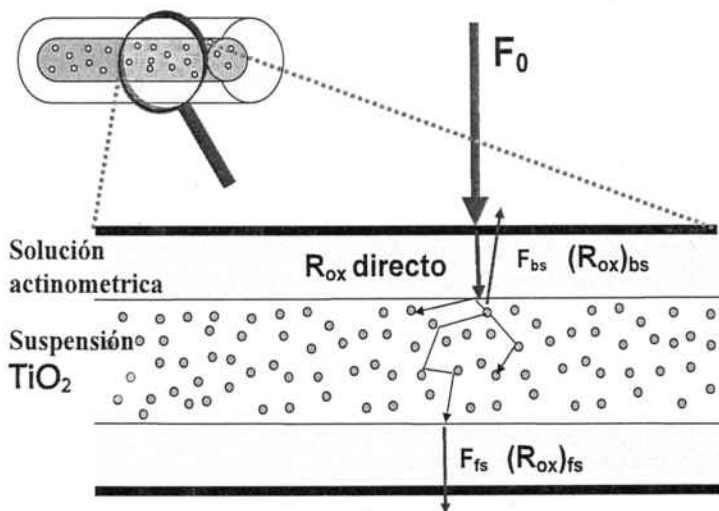


Figura 4.35. Esquema del recorrido de la luz en el reactor tubular encamisado

El reactor se sitúa en el eje del espejo parabólico de la solarbox, por lo que toda la radiación incidente llega perpendicularmente. La radiación cruza la camisa y una pequeña fracción es absorbida por el uranilo, degradando cierta cantidad de oxálico. El resto llega a la suspensión de TiO_2 , donde parte de la radiación es reflejada, parte absorbida por el TiO_2 y otra parte transmitida, es decir, tras entrar en el sistema, lo vuelve a abandonar. La radiación no absorbida por el TiO_2 vuelve a cruzar la camisa exterior del reactor, produciendo una nueva degradación de oxálico.

El modelo actinométrico homogéneo clásico se puede adaptar para que tenga en cuenta los diferentes pasos descritos. Por lo tanto, la degradación de oxálico en la camisa debe ajustarse a la ecuación siguiente:

Radiación absorbida por el uranilo en el primer paso de luz

$$R_{\text{ox}} = F_0 \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} f_{\lambda} \cdot [1 - \exp(-\alpha_{\lambda} \cdot d_{\text{ext}})] \cdot \phi_{\lambda} \cdot T_{\lambda} + \underbrace{F_0 \cdot \sum_{\lambda} f_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot \exp(-\alpha_{\lambda} \cdot d_{\text{ext}}) \cdot T_{\lambda} \cdot \text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}} \cdot [1 - \exp(-\alpha_{\lambda} \cdot d_{\text{ext}})] \cdot \phi_{\lambda} \cdot T_{\lambda}}_{\substack{\text{Radiación que cruza la camisa proveniente} \\ \text{directamente de la lámpara}}} \quad \text{ec.4.51}$$

Radiación que abandona el reactor interior y es absorbida por el uranilo

donde d_{ext} es el espesor de la camisa del reactor (0,5 cm), y T_{λ} hace referencia a la transmitancia de las paredes de cuarzo del fotorreactor. $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$ es la fracción de radiación incidente sobre el reactor interno que no es absorbida por la suspensión de TiO_2 en agua ("Back + Forward Scattering parameter"). Dado que éste es el parámetro clave de esta ecuación, se denominó a esta variante del modelo actinométrico "Modelo BFS", ya que se basa en medir los caudales que escapan de la suspensión en estudio. $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$ es diferente para cada longitud de onda.

Esta ecuación se puede descomponer en los siguientes términos:

- ▶ $[1 - \exp(-\alpha_{\lambda} \cdot d_{\text{ext}})] \cdot \phi_{\lambda} \cdot T_{\lambda}$: Este término (A), calcula los moles de oxálico degradados por el paso de la radiación a través de la camisa del reactor. En el primer sumando de la ecuación 4.51, el término (A) hace referencia al primer paso de luz a través de la camisa (luz directa proveniente de la lámpara) y calcula los moles de oxálico degradados por esta radiación. Mientras que, en el segundo sumando, el término (A) calcula la degradación de oxálico debido a la luz no absorbida por la suspensión en estudio y que, tras escapar del reactor, vuelve a cruzar la camisa.
- ▶ $T_{\lambda} \cdot \exp(-\alpha_{\lambda} \cdot d_{\text{ext}}) \cdot T_{\lambda}$: Este término (B) permite calcular la cantidad de luz que logra cruzar la camisa sin ser absorbida por el uranilo y llega al interior del reactor. Tiene en cuenta la radiación absorbida por la solución actinométrica de la camisa. Multiplicando este valor por $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$ se calcula la radiación que abandona el reactor.

La ecuación 4.51 se basa en las ecuaciones para el modelo homogéneo pero incluye, mediante el parámetro $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$, la radiación absorbida por el TiO_2 . $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$ tiene un valor entre 0 y 1 y, como la mayoría de parámetros ópticos, es función de la longitud de onda. Para $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}} = 0$, la ecuación 4.51 se convierte en la ecuación 4.36, ya que, en esa situación, la suspensión absorbe toda la radiación incidente.

Es conveniente remarcar que, aunque pueden parecer similares, $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$ y P_{abs} tienen diferencias importantes. P_{abs} se define para cada partícula y es función únicamente de las características físico-químicas de ésta, propiedades intrínsecas y que, como mucho, pueden variar por su relación con la solución (efecto del pH o de la carga iónica sobre la superficie del catalizador). En cambio, $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$ se define para toda la suspensión, y es función de muchos más parámetros, como la concentración de catalizador o las características ópticas de la solución. Es decir, $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$ se define desde un punto de vista macroscópico mientras que con P_{abs} se va a una escala mucho menor y es mucho más independiente del sistema.

En la ecuación 4.51 todos los parámetros están tabulados (ϕ , α , T , d_{ext}), o se pueden medir experimentalmente (F_0 , R_{ox}). Sólo quedan como valores a determinar $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$. La dificultad viene dada por el hecho de que este parámetro es función de la longitud de onda, mientras que las mediciones experimentales de R_{ox} son globales, no pudiendo distinguir que parte de la degradación se produce por acción de cada longitud de onda. Una opción es trabajar con un valor medio para el rango de trabajo, suponiendo que la suspensión de TiO_2 solo absorbe radiación por debajo de 400 nm, pero con este procedimiento se comprobó que el balance global de radiación no se cumplía. Por lo tanto, se procedió a calcular $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$ mediante una función que diera a este parámetro un valor distinto para cada longitud de onda. Para ello se escogió la siguiente función:

$$BFS_{\lambda}^{wat} = \frac{a}{1 + \exp\left(b - c \cdot \lambda^{\frac{1}{d}}\right)} \quad \text{ec.4.52}$$

Se escogió esta función, en base a los parámetros a, b, c y d porque la curva que se obtiene es muy similar a la inversa de curvas de absorbancia para el TiO_2 , que es el sentido físico de BFS_{λ}^{wat} : a valores altos de longitud de onda, tenderá a uno, mientras que, a valores bajos, donde el TiO_2 absorbe fuertemente la radiación, decrecerá. En la figura 4.36 se muestran soluciones tipo para BFS_{λ}^{wat} que se pueden obtener para valores aleatorios de los parámetros de la ecuación.

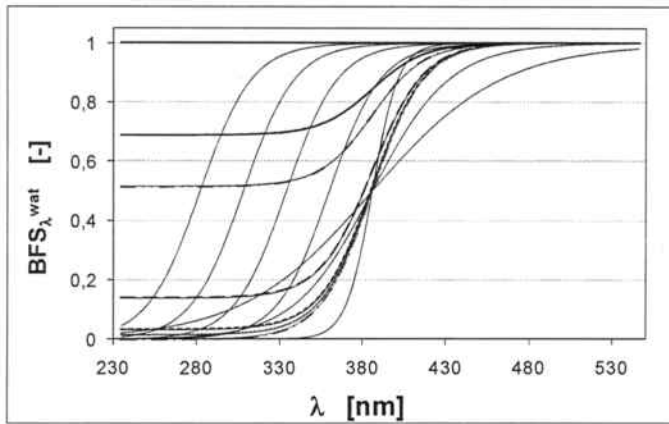


Figura 4.36. Diferentes soluciones posibles que se pueden obtener para la ecuación 4.43 en función de los parámetros de ajuste

Para fijar el valor de solución correcta se realizaron experimentos añadiendo al reactor interno suspensiones de TiO_2 en agua con diferentes concentraciones de TiO_2 . A continuación se encendió la lámpara y se midió la degradación del oxálico que circulaba por la camisa externa. Introduciendo la ecuación 4.52 en la ecuación 4.51, se iteraron los parámetros a, b, c, d hasta lograr que el valor de R_{ox} calculado matemáticamente se correspondiera con el valor determinado experimentalmente. Para tener una solución única, los valores de a, b, c, y d se acotaron con las siguientes restricciones

- El valor de BFS_{λ}^{wat} tendía siempre a 1 al aumentar el valor de λ .
- El valor de BFS_{λ}^{wat} no tenía porqué tender a 0 al disminuir el valor de λ .
- Inicialmente se forzó a que la pendiente de la curva se diera entre 300 y 400 nm. Dado que costaba conseguir la convergencia de la solución, se amplió el rango hasta 450 nm.

Este proceso se repitió para todas las concentraciones, obteniéndose una curva de BFS_{λ}^{wat} distinta para cada c_p . Estos resultados se presentan en el apartado 4.5.4.

Dado que BFS_{λ}^{wat} cambia para cada λ , de cara a poder comparar los valores de BFS_{λ}^{wat} entre diferentes instalaciones y hacerlo más inteligible, se presentará también el valor medio de este parámetro en el tramo del espectro de p a m calculado según la siguiente ecuación:

$$\overline{BFS_{\lambda}^{wat}}_{\lambda=p \rightarrow m} = \frac{\sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} f_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot \exp(-\alpha_{\lambda} \cdot d_{ext}) \cdot T_{\lambda} \cdot BFS_{\lambda}^{wat}}{\sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} f_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot \exp(-\alpha_{\lambda} \cdot d_{ext}) \cdot T_{\lambda}} \quad \text{ec 4.53}$$

Esta expresión es la relación entre la radiación que escapa del sistema respecto a la total disponible en el reactor interno, ponderada en base a la fracción del espectro que incide en el reactor interno.

Una vez se estimada BFS_{λ}^{wat} mediante la ecuación 4.51, es posible calcular directamente la radiación absorbida por el TiO_2 , a partir de la ecuación 4.54:

$$F_{\lambda < 388}^{abs TiO_2} = F_0 \cdot \sum_{\lambda < 388} f_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot \exp(-\alpha_{\lambda} \cdot d_{ext}) \cdot T_{\lambda} \cdot (1 - BFS_{\lambda}^{wat}) \quad \text{ec 4.54}$$

donde $F_{\lambda < 388}^{abs TiO_2}$ es la radiación inferior a 388 nm absorbida por el TiO_2 [Einstein/s]. A partir de esta ecuación, conociendo el caudal de energía incidente antes de entrar en la camisa del reactor y BFS_{λ}^{wat} para la concentración de TiO_2 cargada, es posible saber el caudal fotónico absorbido.

4.5.1.5. Aproximación al cálculo de la radiación absorbida aparente por una suspensión uranilo- TiO_2 .

Los sistemas actinométricos homogéneos se pueden modelizar de manera bastante precisa, como se ha visto anteriormente. Si en la solución actinométrica se incluyen partículas sólidas de TiO_2 , las ecuaciones descritas en el apartado 4.5.1.1 dejan de ser válidas. Se da una competencia por la radiación entrante en el reactor y parte de la radiación es absorbida por el TiO_2 . Por lo tanto, la cantidad y el espectro disponible para el uranilo varían. Además, las pérdidas por reflectancia aumentan y por el contrario, el camino óptico en el interior del reactor puede ser mayor debido a la difusión de la radiación al chocar con las partículas.

De todos modos, durante el trabajo experimental se observó una relación fenomenológica entre la variación de la degradación de oxálico al añadir TiO_2 y la mineralización del DCP con respecto a la cantidad de TiO_2 añadida, siendo ambas velocidades bastante proporcionales.

En base a esta observación, y tomando ciertas suposiciones, se propone un método sencillo para caracterizar el sistema, desde un punto de vista de radiación, en cualquier dispositivo. Este método calcula el valor de la **radiación absorbida aparente** del TiO_2 y, incluido en el modelo cinético, permite obtener valores de constantes cinéticas bastante similares e independientes de la geometría de los dispositivos probados. El valor de la radiación absorbida es "aparente" ya que, como se ha explicado al anteriormente, se basa en la aplicación de las ecuaciones del apartado 4.5.1.1 para un sistema homogéneo en un sistema heterogéneo, por lo que los valores obtenidos no son estrictamente válidos cuantitativamente. A pesar de ello, dada su utilidad y correlación con la degradación cinética, se expone como una herramienta que puede ser útil para la comparación de sistemas o incluso para fines de diseño de reactores. Parte de estos resultados se presentan en el artículo 5.1.

En una solución de uranilo y oxálico con TiO_2 , la radiación incidente es absorbida por el TiO_2 y el uranilo, según el balance macroscópico de radiación introducido anteriormente (ver ec. 4.50). La cantidad de radiación absorbida por el TiO_2 es función únicamente de C_p ya que la concentración de uranilo es constante. Por lo tanto, es lógico suponer que al aumentar C_p , la radiación absorbida por el TiO_2 aumentará y decrecerá la disponible por el uranilo, el cual absorberá menos. Si se asume que las pérdidas globales de radiación del sistema por transmitancia y reflectancia son constantes (suposición que se verificará más adelante), se puede afirmar que la radiación que deja de absorber el uranilo, la está absorbiendo el TiO_2 . Si esto es así, se puede definir la radiación absorbida aparente del TiO_2 ($F_{\lambda=UV}^{abs TiO_2}$)_{ap} como:

$$(F_{\lambda=UV}^{abs TiO_2})_{ap} = F'_{0,UV} - (F_{\lambda=UV}^{abs Ur})_{ap} - F_{bs,UV} - F_{fs,UV} \quad \text{ec. 4.55}$$

La radiación $F'_{0,UV}$ es la radiación disponible para el sistema (constante) y se calcula mediante experimento actinométrico sin TiO_2 . Las pérdidas de radiación $F_{bs,UV}$ y $F_{fs,UV}$ son parámetros difíciles de estimar. De cara a intentar ser más precisos se considera que un 5% de la radiación disponible UV ($\lambda < 388$ nm.) no es adsorbida por la suspensión. Este valor se incluye en base al resultado calculado de manera más precisa en el apartado 4.5.3 y además está en línea con otros encontrados en la bibliografía [58, 59, 60] o con los valores determinados en el apartado 4.5.2. De todos modos, en caso de no considerarse, la tendencia de los resultados no cambiaría de manera importante. Por último, $(F_{\lambda=UV}^{abs Ur})_{ap}$ se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$(F_{\lambda=UV}^{abs Ur})_{ap} = (F_0)_{ap} \cdot \sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} f_{\lambda} \cdot (1 - e^{(-\alpha_{\lambda} \cdot d)}) \quad \text{ec. 4.56}$$

donde $(F_0)_{ap}$ es la radiación incidente aparente [Einstein/s] que corresponde a la radiación incidente que se obtiene aplicando la ecuación para el sistema homogéneo (ec. 4.36.) en un experimento con la suspensión TiO_2 + uranilo/oxálico. Obviamente, la radiación incidente es constante, pero dado que el uranilo tiene disponible menos luz, el modelo actinométrico homogéneo lo interpreta como un descenso en la luz incidente. Es decir, al aumentar la cantidad de TiO_2 , la radiación incidente aparente disminuirá.

Como se ha indicado al principio de este apartado, estos caudales fotónicos se denominan "aparentes" ya que, estrictamente, no es válido aplicar las ecuaciones del sistema homogéneo directamente al sistema heterogéneo. Además, el valor de las pérdidas de radiación se ha incluido de manera aproximada. Por todo ello, los valores obtenidos no son rigurosos en cuanto a su valor final y pueden alejarse del caudal fotónico absorbido real, que se calcula mediante métodos más rigurosos en otros apartados. Sin embargo, desde un punto de vista fenomenológico pueden ser útiles y ayudar a describir el comportamiento del sistema, como se verá en el apartado 4.5.5.

4.5.2. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y RENDIMIENTOS CUÁNTICOS DE DIFERENTES SUSPENSIONES DE TiO_2 : RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se resumen a continuación los resultados experimentales de radiación presentados en el artículo 5.3. En el reactor cilíndrico (reactor F) y mediante el dispositivo descrito anteriormente (ver 4.5.1.2), se realizó la medición, mediante una solución actinométrica situada bajo el reactor, de la radiación transmitida por una suspensión de TiO_2 . Esta medición se realizó para varias cantidades de fotocatalizador (desde 0,01 hasta 0,16 g TiO_2 o hasta que la transmitancia era cero) a 3 pHs diferentes: 3, libre (aproximadamente 6,0) y 8,5. Este procedimiento se repitió para tres tipos de TiO_2 comerciales (Degussa P25, Merck y Tioxide A) y para 2 tipos de radiaciones monocromáticas (310 y 370 nm).

A modo de ejemplo se presenta la serie experimental obtenida para el catalizador Merck en la figura 4.37. Para los otros dos catalizadores utilizados, se obtuvieron tendencias y ajustes similares.

En esta figura se observa como la tendencia de la relación entre transmitancia y masa de catalizador se ajusta bastante bien en todos los casos al modelo exponencial propuesto (ec 4.38). Por lo tanto, mediante el ajuste de las series experimentales a esta ecuación se determinan los valores del coeficiente de extinción E y el caudal fotónico ϕ' . Una vez conocidos estos dos valores, resolviendo el sistema de ecuaciones (ec. 4.20, 4.21, 4.42 y 4.43) se pueden calcular los parámetros ópticos de la RTE: k^* , s^* y R_{∞} .

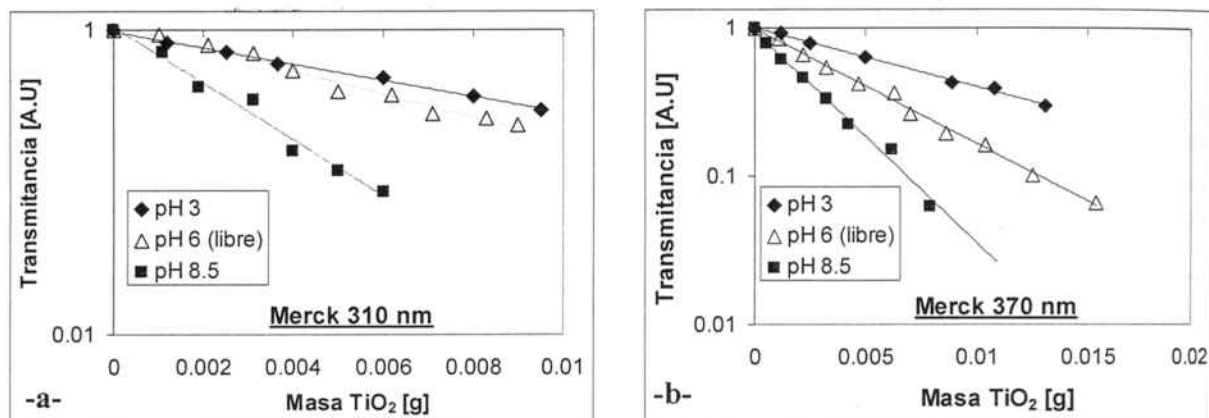


Figura 4.37. Transmitancia en función de la masa de TiO_2 (Merck) a diferentes pHs y para dos tipos de radiación diferente (izquierda 310 nm y 180 s de tiempo de irradiación; derecha 370 nm y 120 s de tiempo de irradiación). $T=35^\circ\text{C}$, $c_p=0,065\text{ g TiO}_2/\text{L}$, V actinométrico = 40 mL. Eje de ordenadas en escala logarítmica

A modo de resumen, la tabla 4.12 lista los valores encontrados para todas las condiciones de longitud de onda, pHs y fotocatalizadores probados. Los valores de k^* y s^* se presentan en la figura 4.38. Para determinar el tamaño de partícula se realizaron medidas mediante un Zetasizer para suspensiones preparadas variando el pH y con la concentración de trabajo.

	pH = 3				pH = 6.5				pH = 8.5			
	E [g^{-1}]	d_p [μm]	R_∞ [-]	ϕ %	E [g^{-1}]	d_p [μm]	R_∞ [-]	ϕ %	E [g^{-1}]	d_p [μm]	R_∞ [-]	ϕ %
Radiación monocromática a 310 nm – $F_0 = 3.64 \cdot 10^{-8}$ Einstein/s												
Degussa P 25	830	2.2	0.010	2.7	1000	1.7	0.070	1.9	624	2.5	0.150	2.2
Merck	122	1.3	0.001	2.5	173	1.1	0.001	2.0	328	1.0	0.001	1.3
Tioxide A	150	0.9	0.001	2.8	311	0.7	0.001	1.3	410	0.6	0.001	1.3
Radiación monocromática a 370 nm – $F_0 = 8.62 \cdot 10^{-8}$ Einstein/s												
Degussa P 25	402	2.2	0.200	5.3	534	1.7	0.230	5.4	650	2.5	0.230	5.5
Merck	92	1.3	0.020	2.6	179	1.1	0.150	2.5	325	1.0	0.050	2.1
Tioxide A	87	0.9	0.020	4.5	250	0.7	0.020	2.3	327	0.6	0.400	2.1

Tabla 4.12. Valores de los coeficientes de extinción neperiano E, tamaño medio de partícula d_p , reflectancia R_∞ y rendimiento cuántico ϕ a diferentes valores de pH y radiación monocromática.

En la tabla anterior se observa como, en general, el coeficiente de extinción E aumenta al disminuir el tamaño de partícula y la longitud de onda de la radiación. El TiO_2 P25 presenta un valor de E claramente mayor que el resto y también mayor dependencia de la longitud de onda. A pesar de que son productos comerciales, la diferencia principal entre los tres TiO_2 es su composición ya que los productos de Merck y Tioxide A son 100% anatasa mientras que el P25 se compone de anatasa y rutilo. Ello puede explicar las diferencias ópticas encontradas entre los catalizadores. Acorde con el valor de E, la reflectancia R_∞ también es mucho mayor para el P25. De hecho, para los otros dos fotocatalizadores esta es prácticamente despreciable y solo a pH 8.5 el Tioxide A muestra una reflectancia superior al P25. El valor de R_∞ para el P25 es bastante independiente del tamaño de partícula o pH. Cabe destacar que el valor de la reflectancia calculado mediante el método actinométrico aquí presentado es muy similar a los valores que se presentaron en el apartado 4.4.1.6 en que se determinaron mediante un espectrofotómetro: aproximadamente un 10% a 310 nm y un 23% a 370 nm frente a un 12% a 300 nm y un 30% a 370 nm respectivamente. El hecho de que la medida coincida utilizando dos métodos distintos da más solidez a los resultados. Lógicamente, a 360 nm los valores de reflectancia aumentan ya que el TiO_2 absorbe mucha menos radiación en esa longitud de onda que a 310 nm.

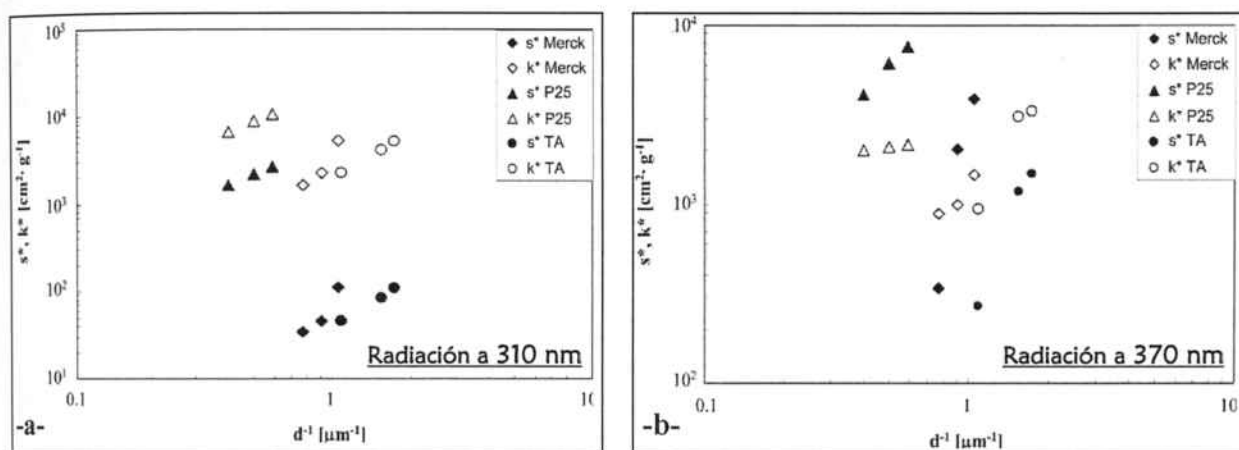


Figura 4.38. Valores de parámetros de absorción (k^*) y difusión (s^*) en función del inverso del tamaño medio de partícula para diferentes TiO_2 y tipos de radiación (a: 310 nm y 180 s de tiempo de irradiación; b: 370 nm y 120 s de tiempo de irradiación). V suspensión $\text{TiO}_2 = 100$ mL, $T = 35^\circ\text{C}$, $c_p = 0,065$ g TiO_2/L , V actinométrico = 40 mL. Reactor F.

Según la teoría de Kubelka-Munk, los coeficientes de difusión, en el caso de sistemas con radiación incidente difusa (como el interior de una suspensión de TiO_2) son inversamente proporcionales al tamaño medio de partícula [42]. Por ello, en la figura 4.38 se ha elegido representar los valores de los parámetros k^* y s^* frente a d_p^{-1} . En general se observa como los resultados siguen bastante esta tendencia, de acuerdo con las propiedades ópticas predichas por el modelo.

En todos los casos, tanto k^* como s^* aumentan al disminuir el tamaño de partícula. Asimismo, los parámetros de difusión decrecen al pasar de 360 nm a 310 nm mientras que los de absorción siguen la tendencia inversa. Este comportamiento es razonable ya que, cerca de los 300 nm las muestras son muy ávidas por la radiación, absorbiendo una parte importante y no dando margen a que se produzca difusión. En cambio, a 370 nm la capacidad de absorción del TiO_2 disminuye de manera importante, por lo que hay más radiación disponible para la difusión. Ello también explica que, para 310 nm, los valores de k^* sean generalmente mayores que los de s^* , mientras que para 370 nm el orden se invierte y para todos los d_p y tipos de radiación probados se detectan valores mayores de absorción que de difusión.

Estas tendencias están de acuerdo con lo reportado por otros autores [35, 46, 47]. También coinciden plenamente con los valores de k^* y s^* presentados en el apartado 4.4.1.6, tanto en las tendencias entre tipos de radiación como entre tamaños de partícula. Además, los valores obtenidos mediante las medidas espectrofotométricas son bastante similares a los obtenidos mediante el presente método actinométrico.

Si se compara la respuesta de los catalizadores, en sintonía con los valores de E , de nuevo el P25 muestra los mayores valores de s^* . En cuanto a k^* , los mayores valores se consiguen con el TiO_2 Merck, aunque tanto Tioxide A y P25 se sitúan en el mismo orden de magnitud. Es interesante destacar que con Merck y con Tioxide A se constata una fuerte dependencia de los valores de k^* con el diámetro. De hecho, un aumento moderado de entre un 20 y un 40% en el tamaño medio de partícula provoca que el valor del parámetro k^* disminuya unas 15 veces. En cambio, el P25 es mucho más insensible al tamaño de partícula, mostrando una capacidad de absorción notable para todos los diámetros probados. Éstos son datos importantes y, en base a ellos, el P25 muestra ser el fotocatalizador más eficaz: su capacidad de absorción es mucho más constante e independiente de d_p que la de los otros dos tipos de TiO_2 . Dado que en los experimentos de fotodegradación es muy habitual que se den variaciones en el pH y en la carga iónica y, por lo tanto, en el tamaño de agregado de la suspensión, esta relativa independencia del d_p es muy interesante, ya que se debería traducir en una mejor capacidad de degradación frente a cualquier cambio en las condiciones de operación y una mayor polivalencia. De hecho así se constató en el apartado 4.4.3: con las mismas condiciones experimentales a las aquí utilizadas, se degradó una solución de fenol, obteniendo el P25 constantes cinéticas entre 2 y 4 veces mayores que las de Merck o Tioxide A.

Como último aspecto de este apartado, se calcularon los rendimientos cuánticos exhibidos por los diferentes TiO_2 en la degradación de fenol, calculados según la ecuación 4.16 ($\varphi = R_o/\phi_a$). Para la determinación de φ se calcularon los moles de fenol degradados en los primeros 120 o 180 segundos de reacción (duración de los experimentos actinométricos a 370 y 310 nm respectivamente), a partir de los valores de k_{obs} estimados mediante los experimentos de degradación de fenol del apartado 4.4.3.

Tomando un intervalo tan inicial de la reacción se asume que únicamente se degradarán moléculas de fenol ya que los intermedios prácticamente no habrán tenido tiempo de formarse. Por lo tanto el rendimiento cuántico será específico para este compuesto. El caudal fotónico absorbido ϕ_a se calcula en base a los experimentos actinométricos realizados ($\phi_a = \phi_i - \phi_r - \phi_f$).

En la tabla 4.12 se listan los valores obtenidos de ϕ . En general, están en línea con los valores de rendimiento cuántico encontrados en la literatura [35, 34] y también con los valores mostrados en el apartado 4.4.1.5, en que se presentaba un estudio del efecto de la longitud de onda sobre el sistema. Los mayores valores se dan para pH 3. Este pH corresponde en casi todos los casos al mayor d_p . Una explicación posible sería que, al aumentar el d_p , los pares electrón/hueco se separan, existiendo una posibilidad de recombinación menor. Únicamente el P25 muestra una tendencia diferente en cuanto al d_p y ϕ . Para este TiO_2 , el mejor ϕ se obtiene a condiciones de pH 3, aunque este pH no corresponde al d_p más pequeño. Parece por lo tanto que, para el P25, prima el efecto del pH sobre el d_p . De hecho, quizás en todos los TiO_2 ocurre así ya que, dado que los tamaños de partícula con los que se realizó el estudio son elevados, seguramente el efecto comentado acerca de la recombinación de pares electrón/hueco variará poco con los d_p aquí estudiados.

En cuanto al efecto de la longitud de onda, se observa como el rendimiento cuántico es prácticamente el doble en los experimentos que utilizaron radiación a 310 nm. Se corrobora de nuevo los resultados obtenidos en el apartado 4.4.1.5 en que se concluyó que la radiación UV-ABC era más efectiva que la radiación UV-A. Eso sí, en esta ocasión las diferencias son mucho más importantes ya que se doblan los valores de ϕ entre una radiación y la otra, mientras que en el estudio de radiación policromática no existían diferencias superiores al 30%. Una explicación es que en la comparación de radiación UV se comparaban no dos tramos diferentes del espectro sino un tramo "estrecho" frente a otro más amplio que incluía el primero. Por lo tanto, las diferencias quedan en parte diluidas ya que el tramo con rendimiento cuántico más bajo estaba incluido en los dos casos. Por otro lado, en este estudio con radiación monocromática se están comparando dos radiaciones bastante alejadas. En un caso, la radiación a 310 nm es bastante energética y penetrará menos en la partícula de TiO_2 por lo que la migración a la superficie será más rápida. Además, los electrones pueden ocupar orbitales más alejados del LUMO. Todo ello conlleva una probabilidad de recombinación electrón/hueco menor. En cambio, la radiación a 370 nm está cerca del límite de absorción útil del TiO_2 (388 nm) y es mucho menos energética. Por lo tanto, se dan efectos inversos a los comentados para 310 nm. En consecuencia, es lógico que entre dos radiaciones monocromáticas como las escogidas las diferencias sean más importantes.

Como conclusión final, se ha probado la existencia de una dependencia de las propiedades ópticas del TiO_2 con el diámetro de partícula y la longitud de onda, teniendo mejor respuesta a diámetros y longitudes menores. De todos los catalizadores probados, el que mejores resultados ha obtenido para la fotocatálisis es el Degussa P25 ya que, aunque presenta valores elevados para la difusión y reflectancia de la luz, presenta también valores notables para la adsorción de radiación y, lo que es más importante, sus propiedades no cambian de manera marcada con el d_p , por lo que su utilización es mucho más polivalente y no es necesario tener las condiciones experimentales muy controladas para conseguir un funcionamiento óptimo del proceso.

Aunque en este trabajo los valores de k^* y s^* únicamente se han utilizado de manera cualitativa para comparación de características ópticas de los catalizadores, es posible también su utilización aplicada en la resolución de modelos de radiación como la solución analítica de la RTE. Por lo tanto, y dada la convergencia de los métodos utilizados en este trabajo (mediciones de T a partir del espectrofotómetro o mediante actinometrías), parecen adecuados para la estimación de los parámetros ópticos tanto con fines cualitativos como para su aplicación en modelos.

4.5.3. APLICACIÓN DEL MODELO PROBABILÍSTICO PAF Y DETERMINACIÓN DE LA PROBABILIDAD DE ABSORCIÓN DE FOTONES (P_{abs}). CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA TiO_2 -URANILO

En el apartado 4.5.1.3 se introdujo un modelo probabilístico (PAF) que describe la respuesta de la radiación en una suspensión de TiO_2 en uranilo. El parámetro clave de este modelo es P_{abs} , la probabilidad de absorción de un fotón al chocar con una partícula de TiO_2 . En este apartado se presentan los experimentos realizados para la determinación de P_{abs} en el reactor cilíndrico, así como el procedimiento seguido. A continuación, el modelo PAF se aplica a un fotorreactor de geometría totalmente diferente para comprobar su capacidad de predecir el comportamiento del sistema. Los resultados de este apartado son un resumen y complementan el artículo 5.4. A modo de resumen gráfico, y para facilitar la comprensión de los pasos seguidos, en la figura 4.39 se presenta un diagrama que esquematiza el procedimiento empleado.

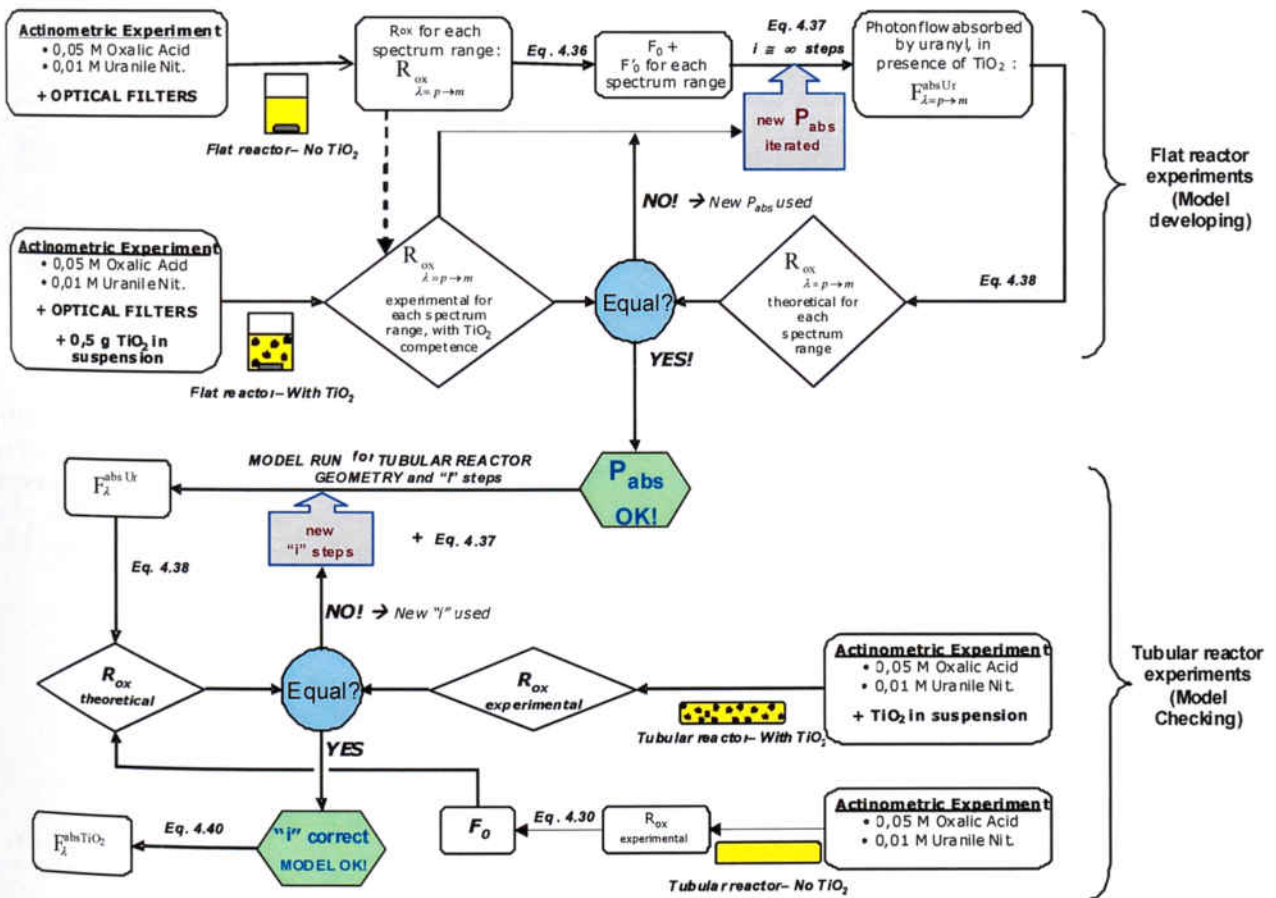


Figura 4.39. esquema de cálculo seguido para la determinación de P_{abs} y su posterior comprobación en una instalación de geometría diferente

En primer lugar, se realizaron dos series experimentales con el fin de determinar el valor de P_{abs} mediante el ajuste de las ecuaciones 4.46, 4.47 y 4.48 a los valores obtenidos. Para ello se utilizó el reactor cilíndrico agitado (reactor D). Las paredes se recubrían con papel de aluminio reflectante, asegurando que toda la radiación penetraba por la boca de entrada, perpendicularmente a la solución.

En la primera serie, se realizaron actinometrías homogéneas (sin TiO_2) colocando filtros ópticos en el camino de la entrada de luz al reactor. Estos filtros cortaban la parte inferior del espectro. El juego de filtros cortaba radiación a 305, 320, 350, 385, 420 y 435 nm, es decir, en el fotorreactor no entraba radiación con longitudes de onda por debajo de estos valores (ver figura 3.5). Ello permite estudiar el efecto de diversos intervalos del espectro y, si bien no permite calcular P_{abs} para cada longitud de onda, lo cual sería lo ideal, sí permite hacerlo para fragmentos relativamente pequeños del espectro.

Aplicando la ecuación 4.36 a los valores de R_{ox} obtenidos se calculó el flujo incidente F_0 . Estos resultados se listan en la tabla 4.13. Obviamente, independientemente del filtro, F_0 debe ser la misma ya que se refiere a la radiación que llega antes de cruzar el filtro. Como se aprecia, los valores obtenidos son relativamente constantes. También se incluye el valor de F'_0 (radiación disponible para la suspensión). Esta sí que varía con cada filtro ya que se refiere a la radiación disponible tras cruzar el filtro pertinente.

Filtro	Sumatorio o ec. 1 mol/ Einstein	ACTINOMETRÍA SIN TiO ₂				ACTINOMETRÍA CON TiO ₂			
		Oxálico C ₀ mol/L	R _{ox} × 10 ⁶ mol/s	F ₀ × 10 ⁶ Einstein/s	F ₀ ' × 10 ⁶ Einstein/s	Oxálico C ₀ mol/L	R _{ox} × 10 ⁶ mol/s	F ₀ × 10 ⁶ Einstein/s	F ₀ ' × 10 ⁶ Einstein/s
SIN FILTRO	0,173	0,050	1,428	8,245	8,245	0,050	1,032	5,960	5,960
WG 305 nm	0,148	0,050	1,203	8,128	7,276	0,050	0,845	5,705	5,107
WG 320 nm	0,136	0,050	1,092	8,007	6,720	0,051	0,798	5,854	4,913
WG 350 nm	0,127	0,050	1,011	7,991	6,759	0,050	0,775	6,127	5,183
GG 385 nm	0,092	0,050	0,735	7,963	5,576	0,050	0,637	6,906	4,836
GG 420 nm	0,066	0,050	0,544	8,212	5,313	0,050	0,508	7,670	4,963
GG 435 nm	0,044	0,050	0,364	8,214	4,966	0,050	0,339	7,638	4,618

Tabla 4.13. Valores experimentales obtenidos para R_{ox} y concentraciones inicial de oxálico con el reactor cilíndrico para cada filtro óptico usado. También se incluye los caudales fotónicos antes del filtro (F_0) y después del filtro (F'_0) utilizando el modelo homogéneo (ec. 4.36). $[uranilo]=0,01M$. El valor del sumatorio se refiere a $\sum_{\lambda=235}^{\lambda=m} F_{\lambda} \cdot F_{\lambda}^{abs} \cdot \phi_{\lambda} \cdot T_{\lambda}$

En la segunda serie, los mismos experimentos con filtros se repitieron añadiendo 0,5g TiO₂/L a la solución actinométrica, dándose una competencia por la absorción de la radiación entrante entre ambos fotocatalizadores. Siempre se trabajó con TiO₂ P25. En la tabla 4.13 se incluyen también los valores experimentales obtenidos para esta serie y los valores de F_0 obtenidos utilizando el modelo para actinometrías homogéneas (ec. 4.36). Para una mejor comparación visual, se presentan los valores de F_0 obtenidos para las dos series en la figura 4.40.

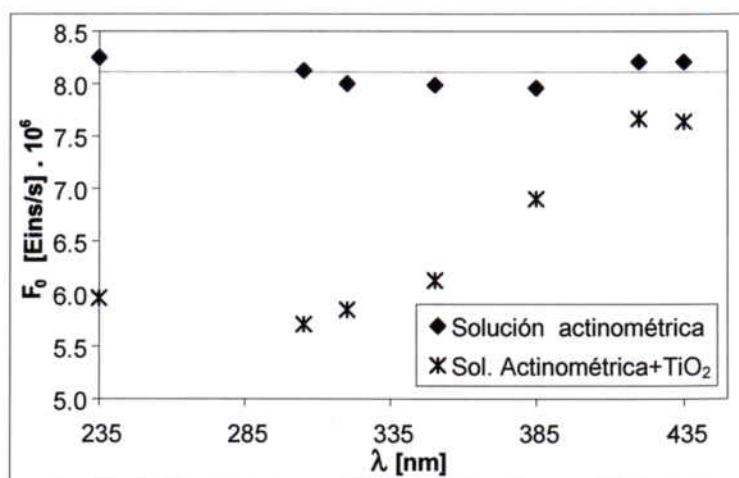


Figura 4.40. F_0 vs longitud de onda en el reactor cilíndrico. F_0 calculado según modelo homogéneo (ec. 4.36) sin considerar la presencia del TiO₂. $[uranilo]=0,01M$, $[Oxálico]=0,05M$. Una serie con 0 g de TiO₂ y otra con 0,5g TiO₂/L. pH libre y $T=32^{\circ}C$. F_0 para el tramo de espectro de 235 nm a 546nm. Reactor D.

La figura muestra como los F_0 calculado mediante los experimentos sin TiO₂ son aproximadamente constantes, como es lógico. Al añadir el TiO₂, el modelo no lo tiene en cuenta por lo que considera que la menor absorbancia de luz por el uranilo es debido a un menor flujo incidente, por lo que el valor calculado es inferior al real. Al aumentar la longitud de onda, dado que el TiO₂ absorbe únicamente

hasta 388 nm, la competencia es menor por lo que hay más radiación para el uranilo y el valor de F_0 calculado tiende al real. De hecho, la forma de la serie con TiO_2 tiene una relación inversa a las curvas de fracción absorbida de radiación que se encuentran en la literatura [35, 61, 62], es decir, la fracción absorbida es menos apreciable a longitudes superiores a 400 nm y aumenta rápidamente hasta llegar a un máximo entre 300-330 nm, para ser entonces aproximadamente constante. Por lo tanto, el valor de F_0 encontrado presenta una forma muy lógica. Por otro lado, para los dos últimos filtros empleados, dado que cortan toda la luz por encima de 388 nm, se podría esperar que, al no haber competencia por la radiación, los valores de F_0 calculados para las dos series fueran los mismos. Como se observa, la serie con TiO_2 queda aproximadamente un 6% por debajo de la serie sin TiO_2 . Esta diferencia puede atribuirse a pérdidas del sistema debido a la reflectancia del TiO_2 , evitando que toda la radiación pueda entrar en el reactor. Este valor es para las condiciones más desfavorables, longitudes altas en la que se da la reflectancia más importante. Por lo tanto, es seguro que para valores de radiación UV en que el TiO_2 es muy ávido por la radiación y la reflectancia decrece rápidamente, el valor será menor. Parece bastante coherente creer que las pérdidas tendrán poco peso sobre el caudal de luz total o incluso serán menos apreciables.

Tras el análisis preliminar, se procede a calcular P_{abs} . En primer lugar, mediante los experimentos homogéneos se estimó el valor de F_0 en el tramo útil del espectro para el actinómetro ($8.11\mu\text{Einstein/s}$). En los experimentos heterogéneos, se considera que toda la radiación incidente entraba en el sistema y acababa siendo absorbida por el uranilo o por el TiO_2 . Para tenerlo en cuenta en el modelo, se comprobó que, para $i=60000$ etapas, toda la radiación era absorbida, por lo que este valor se escogió como "i" escogido. Recordar que una etapa es la distancia entre dos partículas de TiO_2 , o entre dos colisiones de la radiación con una partícula de TiO_2 . "i" es, por lo tanto, el número de celdas según la figura 4.34. Como el valor de d_p se utilizó 469nm, dato medido con el Zetasizer para este lote de catalizador. El resto de valores utilizados para ejecutar el modelo PAF se listan en la tabla 4.14.

Tramo de Espectro $\lambda=p \rightarrow m$	% espectro [-]	$R_{ox} \times 10^8$ [mols/s]	$\alpha_{uranilo}$ [-]	$\phi_{uranilo}$ [mol/Einstein]
235-305	1,6%	5,0	54,59	0,58
305-320	0,9%	1,1	11,19	0,56
320-350	2,8%	2,7	3,63	0,52
350-385	5,5%	6,1	0,45	0,50
385-420	9,3%	13,4	0,30	0,55
420-435	5,1%	11,6	0,35	0,58
435-546	74,8%	32,6	0,07	0,28

Tabla 4.14. Valores utilizados para ejecutar el modelo probabilístico PAF y estimar P_{abs} en el reactor cilíndrico. $F_0 = 8.11\mu\text{Einstein/s}$ para el tramo 235-546nm. $d_p = 469\text{nm}$

Con estos datos de entrada, se ejecutó un programa que itera el valor de P_{abs} en las ecuaciones 4.46, 4.47, calculando un valor de R_{ox} teórico. Esta iteración converge cuando el valor de R_{ox} calculado coincide con el experimental, dándose por correcto el valor de P_{abs} utilizado. Este paso se realiza para cada tramo del espectro ($\lambda=p \rightarrow m$), con R_{ox} calculado por diferencia de los valores encontrados entre experimentos contiguos. Con ello se tiene una colección de P_{abs} para cada tramo de radiación, que se puede ver en la figura 4.41.

Como se aprecia, la tendencia de P_{abs} con λ es similar a las curvas de absorción de radiación que se han comentado anteriormente: P_{abs} presenta valores insignificantes para longitudes superiores a 385 nm, para empezar a crecer hasta alcanzar un máximo en el tramo de 305-320 nm y decreciendo, aunque poco, en longitudes menores. Remarcar que los valores de P_{abs} son bastante pequeños, lo cual indica que la difusión de radiación tendrá un peso importante en las suspensiones de este tipo de TiO_2 . Ésta fue, de hecho, una de las conclusiones de la comparativa de catalizadores realizada en el apartado anterior.

Es conveniente remarcar que P_{abs} puede contener un pequeño error implícito relacionado con la manera en que se estimó. Dado que se considera que toda la radiación incidente es absorbida por el sistema TiO_2 -uranilo, si se dieran pérdidas por reflectancia, el modelo vería estas pérdidas de radiación como luz absorbida por el TiO_2 , sobredimensionando P_{abs} . De todos modos, como se ha indicado anteriormente, para las condiciones más favorables a la pérdida de radiación, las pérdidas se sitúan por debajo del 6%. Por lo tanto, en el tramo UV es coherente creer que serán menospreciables.

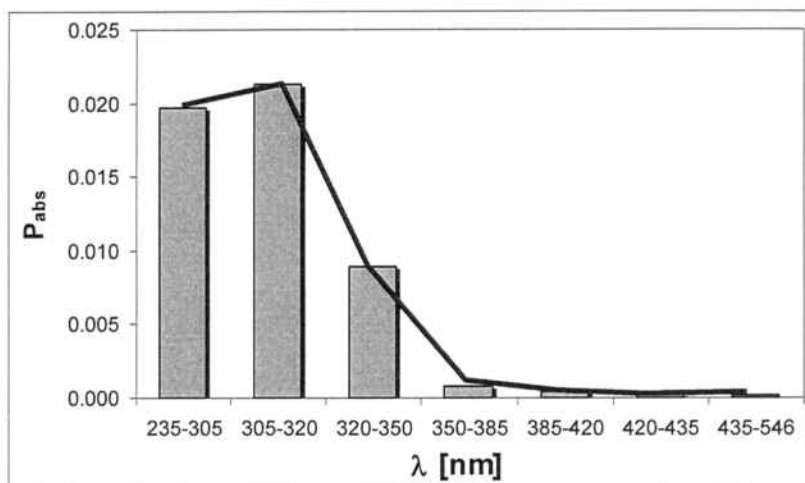


Figura 4.41 Valores de P_{abs} calculados ajustando el modelo probabilístico PAF a los valores experimentales de R_{ox} . Los valores de P_{abs} son valores medios para cada tramo de espectro indicado, que coinciden con los tramos de espectro de los filtros ópticos empleados.

Por la forma en que se planteó el modelo, P_{abs} es un parámetro que debe ser bastante intrínseco de la partícula de TiO_2 y la longitud de onda, y bastante independiente del resto de variables del sistema como concentración de TiO_2 , absorbancia y concentraciones de sustancias en la solución, caudales, geometría, e incluso d_p del TiO_2 . Con el objetivo de comprobar la validez de este parámetro, se realizaron una serie de experimentos en otra instalación totalmente diferente, el reactor tubular con recirculación. En esta ocasión, se realizaron una serie de experimentos en que se cargaba 1L de solución actinométrica más cierta cantidad de TiO_2 . Se hizo un barrido de diferentes concentraciones entre 0 y 2g TiO_2/L y se midió la velocidad de degradación del oxálico, R_{ox} . Al incrementar la concentración de TiO_2 , éste fue absorbiendo más luz, quedando menos luz disponible para el uranilo, por lo que la degradación de oxálico fue decreciendo con c_p . En la figura 4.42 se muestran los valores experimentales de R_{ox} . Como se ve, tiene una tendencia típica en fotocatalisis: para concentraciones bajas de TiO_2 , al aumentar c_p su absorción aumenta rápidamente, por lo que R_{ox} decrece con la misma velocidad. Esta disminución de R_{ox} se va estabilizando para c_p s elevadas.

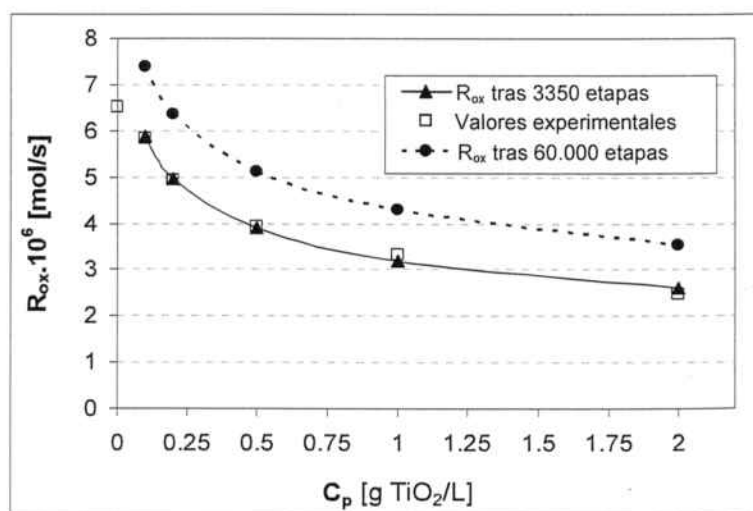


Figura 4.42. Velocidad de degradación de oxálico vs. Concentración de TiO_2 . Se incluyen los valores experimentales ([uranilo]=0,01M, [oxálico]=0,05M, pH libre, caudal=27,5mL/s, 23°C, V=1L) y los valores predichos por el modelo para $i=60000$ etapas (equivalente al 100% de radiación incidente absorbida) y 3350 etapas (95% de radiación UV absorbida). Reactor B.

Dado que P_{abs} debe ser independiente de la concentración de TiO_2 , el modelo ajustado debe ser capaz de predecir la degradación de oxálico, a pesar de haber sido determinado para una concentración fija a 0,5 g TiO_2/L . Para comprobarlo, el modelo se ejecuta para las diferentes concentraciones de TiO_2 (es decir, variando el valor de "h"). Como datos de entrada se incluye:

- ▶ $i = 60000$ etapas. Es decir, se asume que toda la radiación que llega al sistema es absorbida por uranilo o TiO_2 .
- ▶ $F'_0 = 5,74 \cdot 10^{-5}$ Einstein/s para el tramo 235-546nm. Es el valor de F'_0 calculado mediante la actinometría sin TiO_2 en el reactor tubular.
- ▶ C_p : las mismas concentraciones utilizadas en los experimentos: 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 g TiO_2/L

En la figura 4.42 se muestran los valores estimados por el modelo. Se aprecia como la forma de la curva es adecuada pero los valores de R_{ox} están sobreestimados. En vista de ello, se concluye que la radiación disponible para el sistema es menor que la indicada y, seguramente, de acuerdo con el balance de radiación (ec. 4.50), en esta nueva geometría las pérdidas por reflectancia y transmitancia si tendrán un peso significativo. Es lógico ya que se trata de un reactor tubular estrecho (diámetro=1,95cm) con mucha superficie, por lo que las pérdidas se maximizarán respecto al reactor cilíndrico. Para poder estimar estas pérdidas, se ejecuta el modelo iterando el número de etapas en cada C_p hasta que se igualan los valores de R_{ox} experimental con los calculados. Esto se logra, en todos los casos, para aproximadamente 3350 etapas. Los valores de R_{ox} teóricos para estas condiciones están también representados en la figura 4.42.

El darse menos etapas es equivalente a decir que no se consumirá toda la luz disponible. Con 3350 etapas se está absorbiendo alrededor de un 75-95% de radiación UV incidente, según la concentración de TiO_2 . El resto se pierde, ya sea por transmitancia (para concentraciones bajas de TiO_2) o por reflectancia y difusión. Las pérdidas son mucho más importante si se considera la radiación en todo el tramo útil para el uranilo (hasta 546nm). Para este tramo del espectro, ascienden hasta un 37% ya que el TiO_2 presenta una reflectancia y difusión mucho mayor.

Dado que el número de etapas es prácticamente el mismo en todas las concentraciones de TiO_2 , al aumentar c_p la distancia media recorrida por un fotón en el sistema decrecerá (ver figura 4.43). Por lo tanto, en cada choque habrá más radiación disponible y el TiO_2 absorberá mayor cantidad de luz.

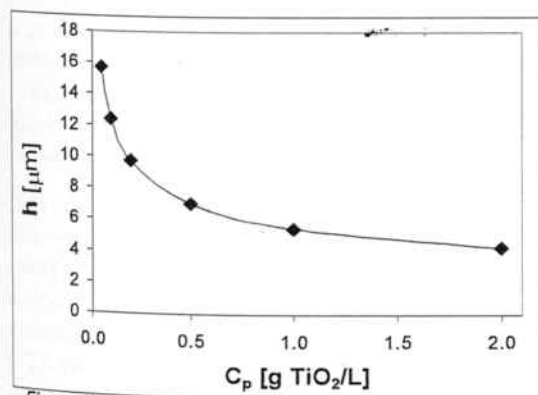


Figura 4.43. h en función de c_p según ec. 4.48

De hecho, en las figura 4.42 y 4.43 se observa como la variación de R_{ox} con C_p es muy similar a la variación de h con C_p , lo cual es lógico ya que están directamente ligadas.

En base a lo expuesto, parece claro que el modelo funciona y los valores de P_{abs} pueden extrapolarse a otros sistemas. Además, mediante el sistema de experimentos propuesto, es posible estimar la cantidad de radiación absorbida por los fotocatalizadores y también las pérdidas de energía del sistema, dato interesante.

Con el modelo probabilístico se pueden llevar a cabo análisis interesantes del comportamiento del sistema. Por ejemplo, se estudiaron las pérdidas de radiación por fracción de espectro, resumidas en la figura 4.44. En ella se representa la relación entre R_{ox} para 3350 etapas y para 60000 etapas, es decir $R_{ox}/R_{ox \text{ máximo}}$. El análisis de R_{ox} es una manera indirecta de estimar las pérdidas de radiación del sistema. En esta figura se observa de manera gráfica como el 100% de la radiación es absorbida a longitudes de onda cortas, lográndose el máximo de R_{ox} posible. Al aumentar el valor de λ , el TiO_2 y el uranilo no son tan ávidos por estos fotones, por lo que aumenta la fracción de radiación que se pierde en el sistema, especialmente porque el TiO_2 presenta una fuerte difusión de radiación para estas longitudes de onda. Esta tendencia aumenta al aumentar C_p para longitudes de onda por encima de 385 nm.

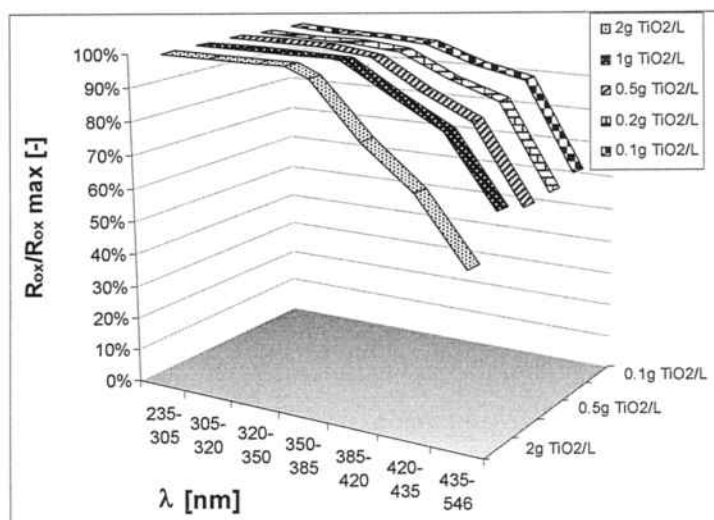


Figura 4.44. R_{ox} degradada respecto al máximo posible si toda la radiación se hubiese aprovechado y no hubieran pérdidas ($i=60000$ etapas) en función de la longitud de onda y concentración de TiO_2 . Valores calculados mediante el modelo probabilístico PAF. Reactor B

Tras comprobar la bondad del modelo, se procedió a calcular la radiación absorbida por el TiO_2 . Ello se realizó para cada tramo de espectro mediante la ecuación 4.49 de la que, tras estimar P_{abs} , se conocen todos los parámetros. El modelo se ejecutó para 3350 etapas, en consonancia con los valores obtenidos y para tener en cuenta las pérdidas de radiación del sistema. En la figura 4.45 se presenta la radiación absorbida por el TiO_2 según este modelo, además de la radiación absorbida por el uranilo y la suma de ambas. Únicamente se considera el tramo de interés para la fotocatalisis, es decir, hasta 385 nm.

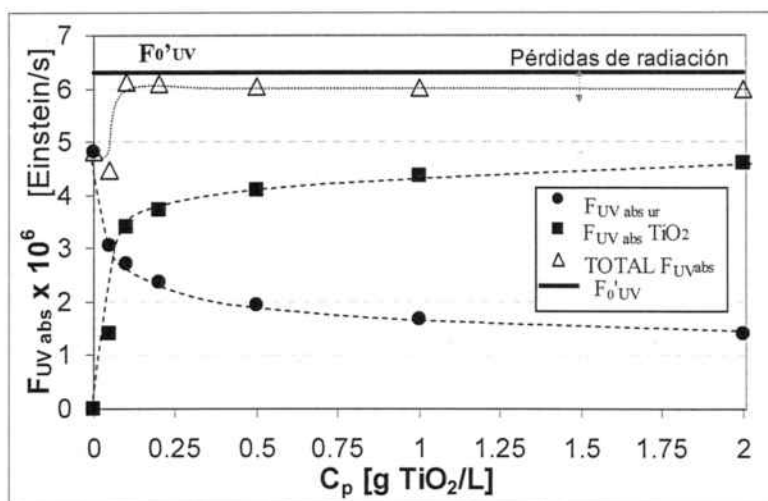


Figura 4.45 Valores de radiación absorbida por el TiO_2 (■) y el uranilo (●) para diferentes concentraciones de TiO_2 . Sólo se incluye la radiación "útil" para el TiO_2 (235 a 385 nm). Se muestra también la radiación total absorbida (suma de las dos series anteriores). Modelo ejecutado para $i=3350$ etapas. F_0 es la radiación incidente tras cruzar la pared del reactor ($6.30 \mu\text{Einstein/s}$). Reactor B.

En esta figura se observa todo lo discutido anteriormente. Al añadir TiO_2 la radiación absorbida por éste aumenta, primero rápidamente para luego hacerlo de manera más moderada, en relación inversamente proporcional al uranilo. Es interesante remarcar como el uranilo absorbe mucha menos radiación que el TiO_2 en presencia de éste, incluso para pequeñas C_p , siendo evidente que el TiO_2 es mucho más ávido por la radiación UV que el uranilo. También es interesante ver como, para este sistema tan absorbente, las pérdidas por radiación son prácticamente constantes e independientes de la concentración de TiO_2 , alrededor de un 5%. Esto coincide con los resultados encontrados por otros autores, como en el trabajo de Augugliaro et al [59]. Esta independencia de la reflectancia con C_p se justifica en que la reflectancia se



da en las primeras capas de la suspensión, y esta fracción no se ve afectada por la "longitud" o la concentración de la suspensión. Este fenómeno se produce a partir de una concentración umbral, que de hecho, parece que en este trabajo se sitúa entre 0,05 y 0,1 g TiO₂/L.

Como conclusiones principales de este apartado, cabría señalar que el modelo probabilístico ha demostrado ser útil y capaz de predecir el comportamiento del sistema fotocatalítico estudiado e incluso permite estimar la radiación perdida por el sistema como consecuencia de la difusión, transmitancia y la reflectancia. Además, se ha determinado P_{abs} , un parámetro característico del TiO₂ que permite predecir la cantidad de radiación absorbida por una partícula de TiO₂.

4.5.4. ESTIMACIÓN DE LA RADIACIÓN ABSORBIDA POR SUSPENSIONES DE TiO₂ EN MEDIOS NO ABSORBENTES. DETERMINACIÓN DE BFS_{λ}^{wat} E INCLUSIÓN EN EL MODELO CINÉTICO.

4.5.4.1. Resultados de radiación. Estimación de la radiación absorbida

En el apartado anterior se determinó P_{abs} , un parámetro que caracteriza el TiO₂ desde un punto de vista óptico y, conjuntamente con el modelo probabilístico PAF, permite calcular la radiación absorbida por el TiO₂. El sistema estudiado es muy específico, ya que el TiO₂ está suspendido en una solución fuertemente absorbente, por lo que se da gran competencia por la radiación incidente.

En este bloque se analiza el comportamiento de una suspensión de TiO₂ pero, en esta ocasión, suspendido únicamente en agua, un medio no absorbente. Por lo tanto, toda la radiación UV estará disponible para el TiO₂. El objetivo es caracterizar la respuesta de este sistema y poder establecer una comparación con los resultados obtenidos con el modelo PAF. Esto puede ser interesante ya que los experimentos que permiten utilizar el modelo PAF son sencillos y se pueden realizar en cualquier reactor, ayudando a su caracterización. Si se extrae algún tipo de interrelación, sería posible conocer la respuesta de estos sistemas también con cualquier otro tipo de suspensión que interesara estudiar.

Para el análisis del sistema descrito, se llevaron a cabo una serie de experimentos en un reactor tubular encamisado (reactor E). El reactor interior es exactamente igual al reactor tubular utilizado en el apartado anterior. Este reactor contenía la suspensión en estudio. La única diferencia es que está equipado con una camisa exterior por donde circula una solución actinométrica. La descripción y bases de funcionamiento se describieron en el apartado 4.5.1.4, pero, de manera resumida, consisten en medir, mediante la suspensión actinométrica que rodea el reactor tubular, la radiación transmitida y reflejada por la suspensión en estudio.

Para la estimación de BFS_{λ}^{wat} se realizó una serie de experimentos. Se cargaron en el reactor tubular diferentes suspensiones de TiO₂ en agua, variando la concentración de TiO₂ (desde 0 a 2 g TiO₂/L, siempre con P25). Para cada concentración se midió la degradación de oxálico en la solución actinométrica. Esta degradación está relacionada obviamente con la radiación que incide en la solución y variará en función de la luz reflejada/transmitida por la suspensión interior. Aplicando las ecuación 4.51 y 4.52 (ver apartado 4.5.1.4), se ajustó el modelo a los valores experimentales obtenidos de R_{ox} y se determinó BFS_{λ}^{wat} para cada concentración de TiO₂.

En la tabla 4.15 se presentan los valores experimentales medios obtenidos para las diferentes condiciones probadas.

C_p [g TiO ₂ /L]	$C_{0,ox}$ [M]	Pendiente de regresión lineal [min ⁻¹]	$R_{ox} \cdot 10^5$ exp. [mol/s]	R^2
0 (KMnO ₄)	0,049	1,060	0,873	0,9986
0 (agua)	0,049	1,500	1,227	0,9986
0,05	0,050	1,425	1,187	0,9980
0,1	0,050	1,410	1,170	0,9985
0,2	0,046	1,465	1,133	0,9977
0,5	0,051	1,331	1,122	0,9994
1	0,051	1,319	1,121	0,9997
2	0,050	1,342	1,119	0,9998

Tabla 4.15. Valores y resultados de los experimentos actinométricos con el reactor encamisado para distintas c_p : concentración inicial de oxálico ($C_{0,ox}$), R_{ox} experimental. Incluye también la pendiente ajustada a la degradación de oxálico con el tiempo utilizado para el cálculo de R_{ox} (ver ejemplo en figura 3.10) con el valor de R^2 pertinente. Para $c_p = 0$, entre paréntesis se indica el medio que contenía el reactor interior. (reactor E)

Para confirmar el correcto funcionamiento del modelo, también se llevó a cabo un experimento añadiendo al reactor interno una solución de KMnO₄, que actuó como cuerpo negro, absorbiendo el 100% de radiación en el tramo de espectro útil para el actinómetro. Se calculó el valor de F_0 mediante los dos experimentos sin TiO₂ (con agua y con KMnO₄) mediante la ecuación 4.51. En el experimento con el reactor interior sin TiO₂ y lleno de agua se empleó un valor de $BFS_{\lambda}^{wat} = 1$, es decir, se asumió que toda la radiación en el reactor interno “se perdía”, ya que el medio no absorbía en el tramo del actinómetro y toda la radiación incidente (excepto la absorbida por las paredes del reactor) volvía a cruzar la solución actinométrica. En el experimento con el reactor interior lleno de una solución concentrada de KMnO₄ se utilizó el modelo con $BFS_{\lambda}^{wat} = 0$, es decir, toda la radiación era absorbida y ninguna parte de la radiación retornaba a la solución actinométrica. Para ambos, se calculó F_0 antes de entrar en la camisa utilizando los valores experimentales de R_{ox} listado en la tabla 4.15, obteniendo en sendos casos el mismo caudal (188 μ Einstein/s para el tramo 235-546 nm), con una diferencia inferior al 1%. Con ello se da por buena la ecuación 4.51 y el método y valores utilizados para el cálculo de R_{ox} .

Siguiendo con la presentación de resultados, en la tabla 4.16 se presentan los parámetros a, b, c, y d de la ecuación 4.52 que ajustaron el valor de R_{ox} teórico con el experimental para cada c_p . También se listan los valores medios de BFS_{λ}^{wat} que se obtuvieron para el tramo UV y para todo el espectro medible. Por último, se incluyen también las pérdidas de radiación detectadas en el sistema TiO₂-uranilo discutido en el apartado anterior, de cara a facilitar la comparación entre ambos sistemas.

Si se analizan los valores de $\overline{BFS_{\lambda < 388}^{wat}}$ (tramo UV del espectro) se observa como, para concentraciones pequeñas de TiO₂, la mayor parte de la radiación no es absorbida y vuelve a la camisa. Al aumentar c_p , la radiación que escapa del sistema decrece rápidamente hasta estabilizarse. Para los mayores c_p , $\overline{BFS_{\lambda < 388}^{wat}}$ presenta valores de aproximadamente 0,30 (es decir, la suspensión absorbe un 70% de la radiación, el resto se “pierde”). A pesar de aumentar c_p , este valor decrece muy tímidamente. Es bastante probable que, al menos una parte de las pérdidas, sea causada por la reflectancia de la suspensión. Se entiende en este trabajo como “reflectancia” la radiación que, ya en las primeras capas de la suspensión choca elásticamente y abandona rápidamente el sistema sin prácticamente penetrar. Además, dada la geometría tubular, es posible que otra parte de radiación entre en la suspensión y, debido al efecto de la difusión (forward y backscattering), vuelva a salir tras viajar por el interior, debido a los ángulos que toma la luz tras los repetidos choques con las partículas de TiO₂, a pesar de que mayoritariamente se de forwardscattering. Por lo tanto, de hecho no se trataría de luz “reflejada” por la suspensión sino luz difusa que abandonaría el sistema. Este punto es importante porque es difícil reducir las pérdidas de luz reflejada por la suspensión pero, en cambio, mediante un diseño geométrico apropiado, puede ser factible reducir las pérdidas de luz difusa que abandona el reactor. Por ejemplo, en el reactor cilíndrico se comprobó como las pérdidas totales eran mucho menores que en el reactor tubular. De todos modos,

con el sistema propuesto no es posible distinguir el tipo de radiación que abandona el reactor por lo que sería necesaria una modificación del dispositivo experimental o del modelo.

C_p [g TiO ₂ /L]	Suspensión TiO ₂ -agua (Reactor E)						Susp. TiO ₂ -uranilo (Reactor B)	
	$BFS_{\lambda < 388}^{wat}$ [-]	$BFS_{\lambda < 546}^{wat}$ [-]	a [-]	b [-]	c [-]	d [-]	% Rad. < 385 nm perdida -Rt. tubular (Reactor B) [-]	% Rad. < 546 nm perdida -Rt. tubular (Reactor B) [-]
0	1,00	1,00	0	-149	-0,385	6,00	24%	78%
0,05	0,77	0,98	0,313	-149	-0,385	6,00	3%	26%
0,1	0,65	0,96	0,485	-149	-0,385	6,00	4%	29%
0,2	0,37	0,94	0,860	-149	-0,385	6,00	4%	31%
0,5	0,30	0,93	0,968	-149	-0,385	6,00	5%	34%
1	0,28	0,93	0,985	-149	-0,385	6,00	5%	35%
2	0,27	0,93	1,000	-149	-0,385	6,00	5%	36%

Tabla 4.16. valores medios de BFS_{λ}^{wat} para UV y $\lambda < 546$ nm calculado para distintas C_p . Se incluyen los parámetros a, b, c, d de ajuste de la ec. 4.52 obtenidos en la iteración (Reactor E). Para facilitar la comparación, las dos últimas columnas muestran las pérdidas de radiación determinadas para el sistema TiO₂-uranilo en el reactor tubular (apartado 4.5.3, Reactor B)

Obviamente, para el tramo completo de espectro analizado ($\lambda < 546$ nm), las pérdidas de radiación que muestra $BFS_{\lambda < 546}^{wat}$ son mucho mayores, ya que para longitudes superiores a 385-400 nm ya se demostró que el TiO₂ absorbe muy poca radiación. Dado que el 85% de radiación incidente está por encima de los 400 nm, este dato es importante. Por lo tanto, para estas longitudes, la radiación incidente se difunde por el sistema pero sin ser prácticamente captada. Para las concentraciones mayores de fotocatalizador, únicamente un 7% de radiación global fue absorbida por el TiO₂.

Si se realiza una primera comparación inicial con las pérdidas de radiación determinadas en el apartado anterior para el sistema TiO₂-uranilo en el reactor tubular, se aprecia como la tendencia de los valores es similar. Sin embargo, en este sistema, las pérdidas totales son siempre menores y, para la radiación UV, son prácticamente constantes y cercanas al 5%. Dado el efecto combinado del TiO₂ y del uranilo, ambos con elevada absorbancia para el tramo UV, es lógico que el valor total de radiación absorbida sea superior. En el caso de las pérdidas totales en todo el espectro analizado, éstas son mucho menores porque aquí el uranilo sí absorbe todavía radiación en esta franja. Por ello, las pérdidas se estabilizan en un 35% aproximadamente.

Para completar la estimación de BFS_{λ}^{wat} , en la figura 4.46 se presentan las curvas obtenidas para cada concentración de TiO₂, curvas en base a las cuales se han calculado los valores medios presentados en la tabla 4.16

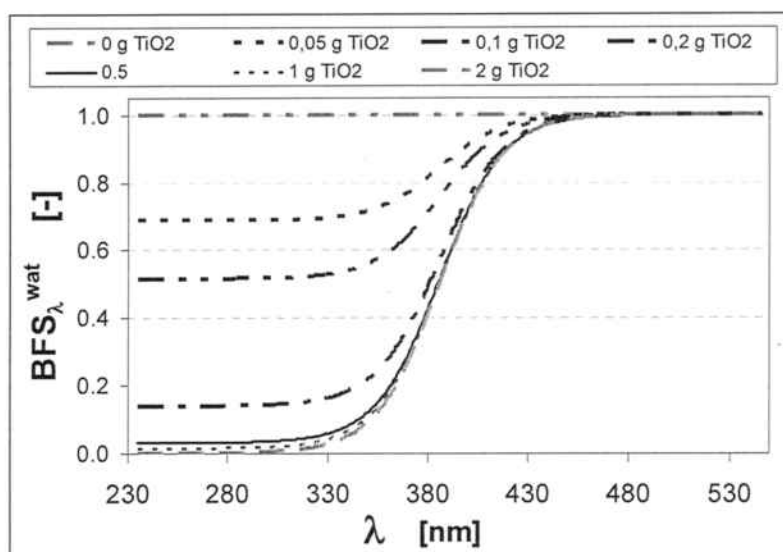


Figura 4.46. BFS_{λ}^{wat} vs. longitud de onda, para las diferentes concentraciones probadas de catalizador. BFS_{λ}^{wat} determinada por iteración mediante ec. 4.51 y 4.52 y el valor experimental de R_{ox} . Reactor E.

Las curvas encontradas para BFS_{λ}^{wat} son bastante habituales y coinciden con lo mostrado por los valores de P_{abs} y encontrados por otros autores [35, 61, 62]. Considerando que la radiación absorbida por el TiO_2 es igual a $(1-BFS_{\lambda}^{wat})$, se aprecia que el TiO_2 empieza a absorber radiación en longitudes cercanas a los 400 nm hasta un máximo de unos 330 nm a partir del cual se estabiliza. Por lo tanto, los valores de BFS_{λ}^{wat} son inversamente proporcionales. Por otro lado, para concentraciones bajas de TiO_2 , hay una fracción de radiación que siempre escapa de la suspensión, independientemente de la longitud de onda. Al aumentar la concentración de TiO_2 en la suspensión, esta fracción, es decir, BFS_{λ}^{wat} disminuye.

La tendencia entre las curvas de BFS_{λ}^{wat} al variar la concentración de TiO_2 coincide con los valores determinados por Arancibia-Bulnes et al para varias c_p [62]. Estos autores estudiaron la radiación absorbida en un reactor tubular situado en un concentrador solar, una instalación similar a la utilizada en este trabajo. En concreto, determinaron la fracción de luz absorbida para diferentes concentraciones de catalizador mediante la resolución de la RTE con el potente método de Montecarlo. Las formas y valores de las curvas que Arancibia-Bulnes obtuvo y las relaciones entre las diferentes concentraciones que presentó son muy similares a las presentadas en la figura 4.46. Es interesante confirmar el paralelismo entre ambos estudios ya que se han utilizado métodos muy distintos y se han llegado a conclusiones muy próximas. El método aquí propuesto, aunque no es capaz de definir la distribución de radiación en el interior del reactor, sí tiene en cuenta la difusión de la radiación y es válido para estimar la radiación absorbida y perdida por el fotorreactor, los dos valores más importantes e interesantes en el diseño. Además, con un procedimiento experimental y matemático mucho más ligero que la resolución matemática de la RTE.

Por último, comentar una conclusión común a la obtenida en el bloque cinético. En los estudios cinéticos, se determinó que, para el reactor tubular, el sistema se saturaba con aproximadamente 0,5 g TiO_2/L . El añadir más TiO_2 no mejoraba de manera importante la degradación del DCP. En la figura 4.46 se llega a la misma conclusión y se observa como un aumento de c_p por encima de 0,5 g TiO_2/L prácticamente no hace variar la forma de las curvas. Por lo tanto, ambas conclusiones coinciden y se complementan: el hecho de que BFS_{λ}^{wat} no cambie indica que el sistema no está ya absorbiendo más radiación, a pesar de aumentar la concentración de catalizador. Consecuentemente, es lógico que la velocidad de degradación no aumente ya que el sistema está captando siempre la misma cantidad de luz. El sistema se vuelve independiente de c_p , posiblemente por efecto de la difusión de la radiación en el interior del sistema, por las pérdidas por reflectancia y por la aparición ya comentada de zonas "oscuras" en la suspensión.

Una vez caracterizado el sistema mediante la determinación de BFS_{λ}^{wat} , se presentan los valores de radiación absorbida por el TiO_2 en esta suspensión. Para ello, se aplica la ecuación 4.54, en la que todos los valores son ya conocidos. El cálculo se ejecuta para las diferentes concentraciones de TiO_2 en las que se determinó BFS_{λ}^{wat} . En la figura 4.47 se presentan el porcentaje de radiación UV absorbida respecto a la

disponible, para cada concentración de TiO_2 . De cara a poder comparar con los resultados obtenidos en el sistema TiO_2 -uranilo, se incluye también en la figura la fracción de radiación absorbida en el mismo tramo del espectro (hasta 385 nm).

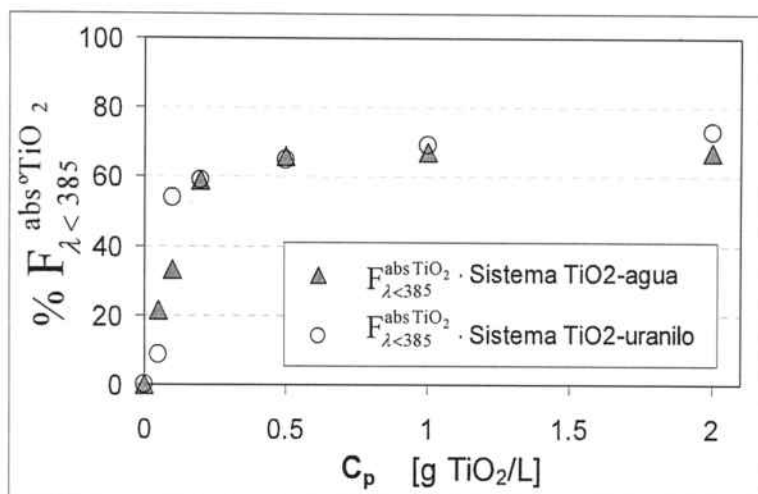


Figura 4.47. Porcentaje de caudal fotónico ($\lambda < 385$ nm) absorbido por una suspensión de TiO_2 en agua o en solución de uranilo 0,01M. $F_0=8,24 \mu\text{Einstein/s}$ para el sistema TiO_2 -agua (reactor E) y $F_0=6,30 \mu\text{Einstein/s}$ para el sistema TiO_2 -uranilo (reactor B).

Como se aprecia en la figura, ambas series tienen una tendencia similar y los máximos absorbidos se estabilizan para fracciones parecidas, aunque en el sistema de TiO_2 -uranilo se llega al valor constante de radiación absorbido más rápidamente, para valores de C_p inferiores. En ambos casos, el TiO_2 llega a absorber cerca de un 70% de la radiación disponible en el tramo $\lambda < 385$ nm.

El aspecto quizá más chocante a primera vista es que para 0,1g TiO_2/L , la fracción absorbida en el sistema TiO_2 -uranilo es mucho mayor que en el sistema TiO_2 -agua. Dado que en el primer sistema el TiO_2 compite con el uranilo por la radiación disponible, parece que la relación debería ser inversa. De hecho, por el mismo motivo, a priori podría parecer que, en el sistema TiO_2 -uranilo, el TiO_2 debería absorber menos radiación que el sistema donde está suspendido en agua y no compite con otras sustancias por la radiación. Aparte de la capacidad absorbente del uranilo, existen dos diferencias fundamentales entre ambos sistemas. Por un lado, el caudal fotónico incidente en el sistema TiO_2 -uranilo es un 24% inferior al caudal del sistema TiO_2 -agua. Por otro, el espectro incidente no es exactamente el mismo en los dos casos.

En relación a la primera diferencia, obviamente una partícula de TiO_2 no puede absorber, simultáneamente, cualquier cantidad de fotones que choquen con ella. De hecho, se han publicado expresiones que estiman la frecuencia de absorción de una partícula de TiO_2 . Según Gerischer y Heller, la frecuencia de absorción es proporcional a la intensidad de radiación y al cubo del tamaño de partícula [63]. Por lo tanto, entre la absorción de dos fotones debe pasar un período mínimo de tiempo. Por este motivo, al aumentar la intensidad, zonas oscuras de la suspensión se pueden iluminar. Mientras haya volúmenes oscuros y el TiO_2 tenga capacidad de absorber el aumento de radiación, la fracción absorbida debería ser constante. Sin embargo, en el caso de que la intensidad subiera de manera importante, podría llegar a ocurrir que la radiación incidente no fuera totalmente absorbida por la suspensión y una parte acabara saliendo de nuevo, aumentando las pérdidas del sistema. De todos modos, en este trabajo los caudales empleados no son especialmente elevados, siendo similares a los incidentes sobre un colector solar no concentrador. Además, la relación de la figura 4.45 entre radiación absorbida y concentración de catalizador es indicativa de un sistema saturado ya que llega un momento en que el caudal absorbido no aumenta a pesar de aumentar C_p . De no aprovecharse toda la radiación incidente posible, al aumentar C_p el caudal absorbido seguiría subiendo. Es decir, las pérdidas de radiación del sistema son debidas a la reflectancia de la suspensión y a la luz difusa que escapa del sistema y no a que este no sea capaz de absorber toda la radiación que recibe.

Por lo tanto, la razón para justificar los valores de radiación absorbida puede recaer, en parte, en la diferencia de los espectros de los dos sistemas. En el reactor tubular encamisado, la solución actinométrica

absorbe una pequeña fracción de luz antes de que ésta llegue al reactor interno, actuando como si fuera un filtro óptico. La parte del espectro más afectada es la de longitudes de onda más bajas, cortándose la radiación desde 235 hasta los 300 nm. A partir de este valor, los espectros se van igualando. Pero el espectro que incide sobre el reactor interior está empobrecido en radiación UV: en el caso del sistema TiO₂-uranilo, un 11,6% de la radiación está por debajo de 388 nm (λ_{UV} media=345 nm), mientras que en el sistema TiO₂-agua este valor cae a un 6,6% (λ_{UV} media=368 nm, es un espectro muy parecido al solar). Por lo tanto, en el interior del reactor encamisado, el caudal fotónico UV es mucho mayor pero también lo es la longitud de onda media. Como se ha visto en este trabajo, el TiO₂ aumenta su capacidad de absorber fotones al disminuir la longitud de onda. Consecuentemente, parece normal que en el reactor tubular simple la fracción absorbida sea mayor que en el encamisado. O, dicho en otras palabras, si el reactor encamisado se irradiara con el mismo espectro de luz que el tubular, seguramente la fracción de radiación aumentaría respecto a la obtenida. Se justifica así el hecho de que ambas series presenten una fracción absorbida similar. De cara a validar estas asunciones e igualar las condiciones experimentales puede ser interesante repetir los experimentos de TiO₂-uranilo en el reactor tubular colocando un filtro que corte la radiación por debajo de los 300 nm. Así se lograría igualar el espectro y seguramente los caudales fotónicos quedarían también muy parejos.

4.5.4.2. Determinación de C_f y de la aproximación al valor de absorción de radiación en cualquier reactor

Hasta este momento, se ha confirmado un paralelismo potencialmente interesante entre los resultados del reactor tubular y tubular encamisado. Tras cierto análisis y desarrollo, puede ser posible combinar ambos métodos y conseguir caracterizar sistemas de manera sencilla y útil. El modelo PAF es sencillo y se puede aplicar a cualquier reactor y geometría. Para su ajuste únicamente se requiere realizar una serie de experimentos actinométricos. Por otro lado, mediante el modelo BFS es posible estimar de manera precisa la radiación absorbida por cualquier suspensión, absorbente o no, aunque tiene la desventaja de no poder realizarse en cualquier instalación, ya que se requiere poder medir la radiación que escapa del fotorreactor.

Aunque los modelos requieren un mayor estudio y desarrollo para poder ofrecer una utilización conjunta fiable y sin flecos, pueden ser un buen punto de partida para la estandarización de resultados que permitan la comparación de sistemas. A modo de ilustración, se propone en este punto una primera idea que permita la caracterización de cualquier sistema que contenga una suspensión en un medio no absorbente (o que absorba una cantidad de luz despreciable en presencia del TiO₂, como el DCP). Básicamente, consiste en normalizar los caudales de absorción de radiación por el TiO₂ obtenidos en el reactor tubular encamisado frente a los caudales obtenidos en el reactor tubular simple.

Así, para una concentración de TiO₂ dada, se propone el siguiente factor:

$$C_f = \frac{\left(\%F_{\lambda < 385}^{\text{abs TiO}_2}\right)_{\text{agua}}}{\left(\%F_{\lambda < 385}^{\text{abs TiO}_2}\right)_{\text{uranilo}}} \quad \text{ec. 4.57}$$

$\left(\%F_{\lambda < 385}^{\text{abs TiO}_2}\right)_{\text{agua}}$ hace referencia a la fracción de caudal fotónico de $\lambda < 385$ nm absorbido por el TiO₂ en el reactor encamisado, en un medio no absorbente. $\left(\%F_{\lambda < 385}^{\text{abs TiO}_2}\right)_{\text{uranilo}}$ es la fracción de caudal fotónico de $\lambda < 388$ nm absorbido por el TiO₂ en el reactor de tubular simple, encontrado aplicando el modelo PAF.

Dada la dificultad de determinar el caudal de radiación absorbido por una suspensión, a menudo se obvia esta variable del sistema o se simplifica el problema al máximo considerando que toda la radiación incidente es aprovechada por el fotocatalizador. Una primera propuesta para estimar fácilmente el caudal absorbido por una suspensión no absorbente en cualquier fotorreactor de cualquier geometría mediante el coeficiente normalizado es la siguiente:

- Realizar dos experimentos en el reactor de estudio para conocer R_{ox} : el primero con únicamente la solución actinométrica de oxálico-uranilo (homogéneo) para conocer la radiación incidente F_0 . En el segundo se añade la cantidad de TiO_2 a la cual se desea conocer el caudal fotónico absorbido.
- Ejecutar el modelo PAF, teniendo en cuenta el espectro de radiación y utilizando los valores de P_{abs} determinados en el presente estudio y que son independientes del fotorreactor. Con ello se puede calcular el valor de $\left(\%F_{\lambda < 385}^{abs TiO_2}\right)_{uranilo}$ para el fotorreactor en estudio
- Multiplicando el valor calculado de $\left(\%F_{\lambda < 385}^{abs TiO_2}\right)_{uranilo}$ por el parámetro C_f se obtendrá un valor del caudal fotónico absorbido por el TiO_2 mucho más preciso, para el sistema estudiado.

C_p [g TiO_2/L]	C_f [-]
0,05	2,45
0,1	0,61
0,2	1,00
0,5	1,02
1	0,97
2	0,92

Tabla 4.17. Valores de C_f (ec. 4.46) en función de c_p

En la tabla 4.17 se presentan los valores de C_f encontrados en este trabajo. Los valores obtenidos quizá no presentarán una exactitud comparable a la que se logra resolviendo, por ejemplo, la RTE pero es un método sencillo de seguir y no requiere grandes complicaciones experimentales o de cálculo para su realización, por lo que puede ser una buena primera aproximación al caudal fotónico absorbido por una suspensión de TiO_2 . Para estimaciones en fotorreactores con espectros similares al solar, como en el caso de reactor encamisado, los valores de C_f deberían ser más precisos. Y en cualquier caso, deben ayudar a normalizar la relación de la concentración de catalizador con la radiación absorbida. Ésta es una relación muy útil a la hora de comparar resultados o determinar constantes cinéticas independientes de las variables del sistema, tal y como se verá en el siguiente apartado. De todos modos, el

método propuesto es preliminar y los resultados de los modelos deben ser ratificados y complementados con más trabajo experimental.

De cara a mejorar el valor de C_f , es muy conveniente repetir los experimentos de TiO_2 -uranilo con la colocación de un filtro que limite la radiación entrante en el reactor tubular a 300 nm ya que así la comparación entre radiaciones absorbidas en los dos sistemas se hará con espectros muy similares. Ello permitiría que ambos sistemas fuesen totalmente comparables en geometría, radiación y catalizador, por lo que la fiabilidad de los valores C_f sería mayor.

4.5.4.3. Inclusión de la radiación absorbida en el modelo cinético

Está generalmente aceptado que la velocidad de degradación de compuestos en un proceso fotocatalítico viene dada, en gran medida, por la velocidad de absorción de fotones [64]. Estos fotones son los responsables de generar los pares electrón /huevo, responsables últimos de la oxidación de los compuestos. A pesar de ello, como se ha comentado a lo largo del trabajo, es frecuente que en los modelos cinéticos no se incluya el efecto de la radiación debido a la dificultad de conocer el caudal fotónico que interviene en el proceso.

A continuación se presenta una sencilla inclusión de la radiación en el modelo cinético que ilustrará la importancia de tener en cuenta esta variable. Para flujos incidentes por debajo de $25mW/cm^2$ se ha demostrado que la degradación en sistemas fotocatalíticos es proporcional a la radiación incidente [11]. Dado que en este trabajo siempre se está por debajo de este umbral (para el reactor tubular B, la radiación incidente se sitúa entre los 15-17mW, según F_0), se propone la siguiente variación del modelo de proporcionalidad de orden cero, utilizado en el bloque de degradación para la desaparición de DCP (ver 4.3.1.4), en que la velocidad de degradación es proporcional a la radiación absorbida:

$$-r_{DCP} = k_p \cdot \frac{C_{C,DCP}}{C_{C,DCP} + C_{C,I}} = k'_p \cdot F_{\lambda < 388}^{abs TiO_2} \cdot \frac{C_{C,DCP}}{C_{C,DCP} + C_{C,I}} \quad \text{ec. 4.58}$$

donde k'_p [$\text{mol}\cdot\text{Einstein}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$] es el valor de la nueva constante cinética, que debería ser independiente de la radiación incidente y de la concentración de TiO_2 , puesto que todos estos términos se relacionan con $F_{\lambda < 388}^{\text{abs TiO}_2}$.

Normalmente el efecto de la radiación queda englobado en el valor de la constante cinética aparente. Es una justificación frecuente a la gran variedad de valores reportados para procesos idénticos en instalaciones diferentes.

Los valores de k_p se presentaron en el bloque de degradación (ver 4.4.1.1, tabla 4.5) y, como es usual, el valor de la constante cinética variaba con C_p de manera importante, mostrando que se trata de una constante aparente: una constante cinética real debe ser función únicamente de la temperatura y no del resto de variables del sistema. Lograr determinar constantes cinéticas independientes de las variables del sistema es uno de los retos a superar a la hora de lograr modelos que permitan la comparación de instalaciones y un escalado eficaz.

Con el objeto de valorar la mejora en la respuesta del modelo, se procedió de dos maneras. En primer lugar, se calculó el valor de k'_p incluyendo en el modelo los valores de $F_{\lambda < 388}^{\text{abs TiO}_2}$ encontrados en el sistema TiO_2 -uranilo, dado que son mucho más sencillos de estimar en cualquier sistema. A esta constante se le denomina $(k'_p)_1$. A continuación, se calculó la nueva constante cinética incluyendo en el modelo el valor $F_{\lambda < 388}^{\text{abs TiO}_2}$ determinado mediante el reactor encamisado. Dado que la solución de DCP es poco competitiva por la radiación con el TiO_2 , deberían ser valores mucho más ajustados a la realidad. A esta constante se la denomina $(k'_p)_2$. Si el razonamiento seguido es correcto, estas nuevas constantes deben ser independientes del valor de C_p .

En la figura 4.48 se presentan los resultados. Se incluye el valor de la constante aparente k_p y el de las nuevas constantes $(k'_p)_1$ y $(k'_p)_2$ calculadas incluyendo la radiación en el modelo cinético. Los caudales de radiación absorbida por el TiO_2 utilizados son, para el sistema TiO_2 -uranilo, directamente los presentados en los apartados 4.5.3 (figura 4.45) y, para el sistema TiO_2 -agua, se emplean los valores del apartado 4.5.4.1 (tabla 4.16), realizando el cálculo $F_{\lambda < 388}^{\text{abs TiO}_2} = F'_{0, \lambda < 388} \cdot \text{BFS}_{\lambda < 388}^{\text{wat}}$. Para una valoración cualitativa más sencilla de la dispersión de resultados y dado que todas las constantes deberían ser iguales, se muestra en el gráfico los valores medios de cada serie, con el error relativo asociado.

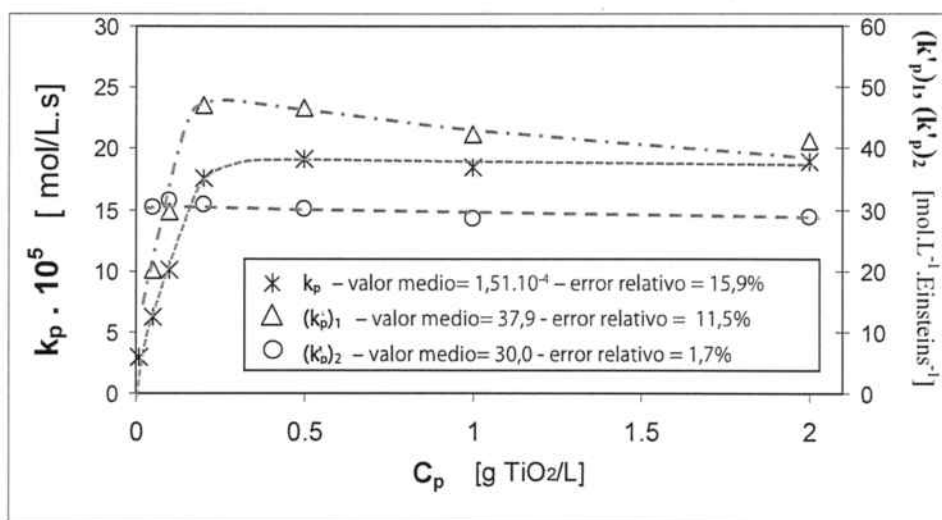


Figura 4.48. Constantes cinéticas de degradación de DCP para diferentes concentraciones de TiO_2 . Incluye constantes cinéticas directamente obtenidas de aplicar el modelo de proporcionalidad de orden cero (k_p) y las constantes cinéticas obtenidas tras incluir en el modelo la radiación absorbida por el TiO_2 según los valores estimados en el sistema TiO_2 -uranilo ($(k'_p)_1$) y en el sistema TiO_2 -agua ($(k'_p)_2$). Las líneas solo pretenden aclarar la tendencia de los valores, sin tener otro significado.

En la figura 4.48 se aprecia como los valores de la constante aparente k_p crecen rápidamente con C_p para estabilizarse para valores entre 0,2 y 0,5g TiO₂/L. Su valor medio difiere de manera importante de los valores en los que la serie se estabiliza. El error relativo no es muy elevado pero es debido al peso de los puntos del tramo en que las constantes se estabilizan.

Con la inclusión en el modelo cinético de la radiación absorbida por el TiO₂ medida según el sistema TiO₂-uranilo, se observa como los valores de las constantes $(k_p)_1$ se aproximan, logrando un valor medio más cercano al del tramo constante y un error relativo menor. De todos modos, al observar la tendencia de la serie aun se corrobora una dependencia clara y no aleatoria con los valores de C_p . Ello probablemente se debe a que el valor de caudal fotónico absorbido por el TiO₂ se calculó en un medio diferente al de la degradación, con un medio homogéneo mucho más absorbente y en competencia con el TiO₂ por la radiación incidente. De todos modos, la inclusión de este valor en el modelo supone una mejora y ayuda a normalizar los valores de las constantes cinéticas.

La serie que mejor responde a la inclusión en el modelo cinético de la radiación absorbida es la de $(k_p)_2$. En este caso, se incluyó en el modelo el valor absorbido por el TiO₂ en una suspensión en agua, un medio no absorbente y por lo tanto más similar a la solución de DCP. Como se aprecia en la gráfica, todas las constantes cinéticas son prácticamente constantes e independientes de la concentración de catalizador cargado en el sistema. En consecuencia, el error relativo del valor medio calculado es despreciable, inferior al 2%, lo cual, considerando que se han realizado algunas asunciones, además del propio error experimental asociado al método, es una desviación muy aceptable. Se prueba por lo tanto que incluyendo el efecto de la radiación absorbida en el modelo, se logran unos valores para las constantes cinéticas mucho más reales e independientes del sistema. El método, por lo tanto, parece ser útil para conseguir el desarrollo de modelos mucho más extrapolables para el escalado y calcular constantes cinéticas mucho más comparables entre diferentes sistemas.

Una de las aplicaciones del coeficiente C_f que se ha introducido en el apartado anterior podría ser incluir la radiación absorbida en el modelo cinético. De hecho, si se considera una inclusión como la aquí presentada, sería suficiente utilizar la siguiente expresión (ec. 4.59) para disponer de las nuevas constantes cinéticas.

$$(k'_p)_2 = \frac{k_p}{C_f \cdot (\% \Gamma_{\lambda < 388}^{\text{abs TiO}_2})_{\text{uranilo}}} \quad \text{ec. 4.59}$$

donde $(\Gamma_{\lambda < 388}^{\text{abs TiO}_2})_{\text{uranilo}}$ se refiere al caudal fotónico absorbido por el TiO₂ en la solución de uranilo en el fotorreactor que se desee caracterizar.

4.5.5. MEDICIÓN DE LA RADIACIÓN ABSORBIDA APARENTE POR UNA SUSPENSIÓN URANILO-TiO₂: INCLUSIÓN EN LA ECUACIÓN CINÉTICA.

Como se ha comentado en la descripción de los modelos matemáticos empleados, durante el trabajo experimental se observó una relación fenomenológica entre la variación de la degradación de oxálico y la mineralización del DCP con respecto a la cantidad de TiO₂ añadida, siendo ambas velocidades bastante proporcionales. A partir de ello, en el apartado 4.5.1.5 se desarrollo una método para calcular la radiación absorbida aparente por una suspensión de TiO₂ $(\Gamma_{\lambda=UV}^{\text{abs TiO}_2})_{\text{ap}}$ y aplicarla al modelo cinético. Esta aproximación ya se introdujo en el artículo 5.1.

Para la determinación de la radiación absorbida aparente, se aprovechan los experimentos de degradación de oxálico en presencia de uranilo y TiO₂ realizados en el reactor de laboratorio tubular (Reactor B) y anteriormente utilizados para ajustar el modelo PAF (ver figura 4.42). La misma serie experimental también se llevó a cabo en el CPC de la planta piloto solar (reactor C): se recirculó una

suspensión de TiO_2 en una solución actinométrica a diferentes concentraciones de TiO_2 y se midió la velocidad de degradación de oxálico r_{ox} . Por lo tanto, se ajusta este método también a los experimentos obtenidos en la planta piloto. Los valores de r_{ox} en esta instalación se detallan en la figura 4.49 y se incluyen también los obtenidos en la instalación de laboratorio para permitir su comparación.

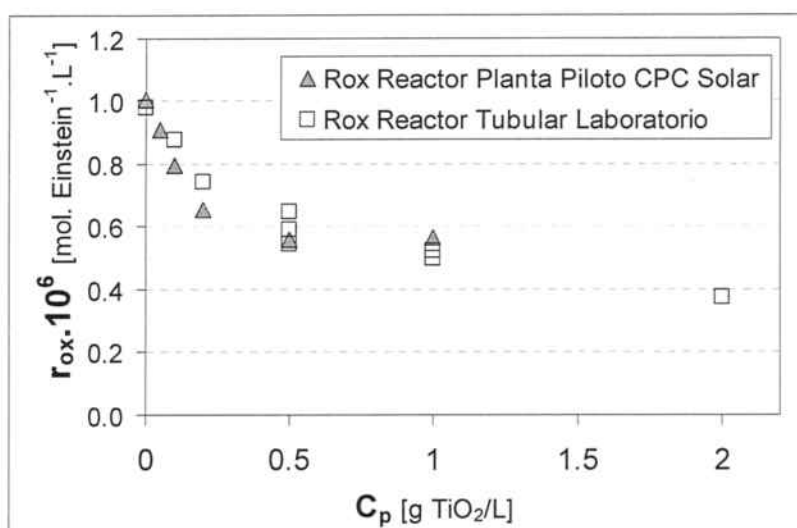


Figura 4.49. Velocidad de degradación de oxálico en una suspensión de TiO_2 -uranilo para diferentes concentraciones de TiO_2 en dos escalas: laboratorio y planta piloto. $[\text{oxálico}]_0=0,05\text{M}$, $[\text{uranilo}]=0,01\text{M}$. Reactor Planta piloto (reactor C): pH libre, caudal=20 L/min, 35 L de solución, $T=15\text{-}30^\circ\text{C}$. Reactor Laboratorio (reactor B): caudal = 27,5 mL/s, pH libre, $T=23^\circ\text{C}$, 1L de solución

Los valores iniciales son prácticamente los mismos ya que se ha expresado la velocidad de degradación respecto a los Einsteins UV absorbidos por el sistema. Dado que los espectros no son muy diferentes en el tramo por debajo de 546nm, la degradación de oxálico por Einstein UV incidente sobre la solución debe ser muy similar, como se demuestra experimentalmente. A partir de aquí, al añadir TiO_2 y en función de la geometría del sistema, los valores de r_{ox} en función de C_p podrían seguir tendencias distintas. De todos modos, como ambas instalaciones son similares (reactor tubular colocado en el eje de un espejo), el comportamiento es bastante cercano. Parece que, en la planta piloto, r_{ox} decae con C_p y se estabiliza a 0.5 g TiO_2/L , mientras que en el laboratorio se sigue un lento declive en r_{ox} incluso para concentraciones de TiO_2 más elevadas. De todos modos, dados los puntos disponibles, es difícil asegurar que la diferencia no se debe al error experimental.

Los valores de r_{ox} experimental se utilizan en la ec. 4.36 para obtener el caudal fotónico incidente aparente (F'_0)_{ap}. Una vez se conoce este dato, se introduce en la ecuación 4.56 y se calculan los valores de la radiación absorbida aparente ($F_{\lambda=UV}^{\text{abs TiO}_2}$)_{ap} para cada concentración de TiO_2 . A partir del balance de energía radiante, ec. 4.55, y asumiendo que un 5% de la radiación incidente escapa del sistema debido al efecto de reflectancia y difusión (i.e. $F_{bs,UV} + F_{fs,UV} = 0,05 \cdot F'_0$), se puede calcular el valor de ($F_{\lambda=UV}^{\text{abs TiO}_2}$)_{ap}. A modo de recordatorio, se recuperan las ecuaciones empleadas y presentadas en apartados anteriores:

$$F'_0 = \frac{R_{ox}}{\sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} f_{\lambda} \cdot \varphi_{\lambda} \cdot (1 - e^{(-\alpha_{\lambda} \cdot d)}) T_{\lambda}} = \frac{V_T \cdot (c_{0,ox} - c_{ox}) / t}{\sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} f_{\lambda} \cdot \varphi_{\lambda} \cdot (1 - e^{(-\alpha_{\lambda} \cdot d)}) T_{\lambda}} \quad \text{ec. 4.36}$$

$$(F_{\lambda=UV}^{\text{abs TiO}_2})_{ap} = F'_{0,UV} - (F_{\lambda=UV}^{\text{abs Ur}})_{ap} - F_{bs,UV} - F_{fs,UV} \quad \text{ec. 4.55}$$

$$(F_{\lambda=UV}^{abs UV})_{ap} = (F^o)_{ap} \cdot \sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} f_{\lambda} \cdot (1 - e^{(-\alpha_{\lambda} \cdot d)}) T_{\lambda} \quad \text{ec. 4.56}$$

En la figura 4.50 se representan los valores de $(F_{\lambda=UV}^{abs TiO_2})_{ap}$ calculados para cada concentración de TiO_2 y cada instalación.

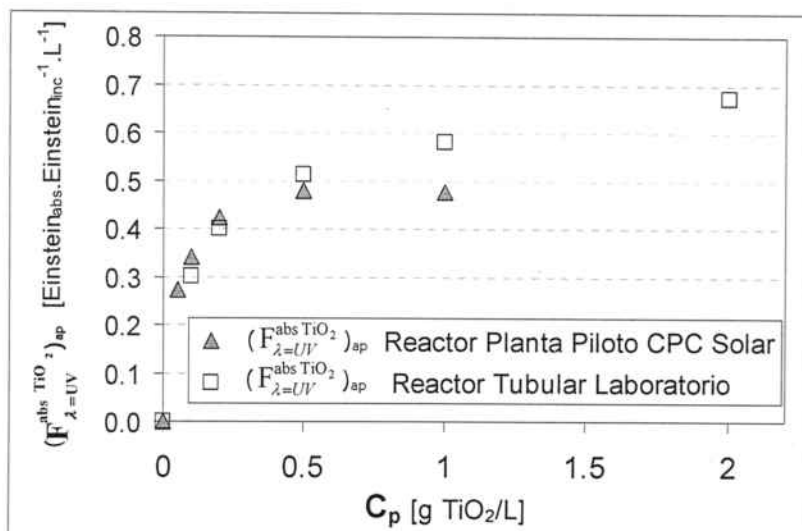


Figura 4.50. radiación absorbida aparente por suspensiones de TiO_2 en solución actinométrica ([uranilo]=0,01M) para diferentes c_p 's, para dos escalas diferentes. Reactor planta piloto (reactor C): pH libre, caudal=20 L/min, 35 L de solución, $T = 15-30^\circ C$. Reactor Laboratorio (reactor B): caudal = 27,5 mL/s, pH libre, $T=23^\circ C$, 1L de solución

Tal y como se procedió en la presentación de resultados cinéticos entre ambas instalaciones, los valores están referidos a los Einsteins UV incidentes sobre el sistema. Por lo tanto, la radiación aparente absorbida por el TiO_2 tiene las unidades "Einstein UV absorbido/Einstein UV incidente". Es interesante puesto que directamente permite tener una idea de la fracción total absorbida de radiación aparente.

Se aprecia como los valores de $(F_{\lambda=UV}^{abs TiO_2})_{ap}$ aumentan con C_p . Para el dispositivo de laboratorio, primero rápidamente, a partir de 0.5g TiO_2 /L, más paulatinamente. En el caso del CPC planta piloto, parece que la radiación absorbida aparente se estabilizan para 0.5g TiO_2 /L. Si se comparan los valores de radiación absorbida aparente obtenidos en el laboratorio con los valores de radiación absorbida que se calcularon con el modelo probabilístico PAF (ver figuras 4.45 y 4.47), se constata como no coinciden más que en la última concentración de TiO_2 , pero la forma de las curvas es muy diferente. Dado que el modelo probabilístico es mucho más real, se confirma que el valor de la radiación absorbida aparente no tiene por qué coincidir con la real.

También es interesante destacar que, en las dos instalaciones (planta piloto y laboratorio), se absorbe una cantidad de radiación similar por unidad de volumen. De hecho, una posible aplicación de $(F_{\lambda=UV}^{abs TiO_2})_{ap}$ es la caracterización de instalaciones para su comparación.

Dada la relación fenomenológica que se observó con la mineralización de TOC, se procede a incluir el valor de la radiación absorbida aparente en el modelo de orden cero que se utilizó para calcular las constantes cinéticas. Si el sistema no es especialmente selectivo para una especie o intermedio, el TOC es una aproximación bastante proporcional al número de moléculas global que se degradan en la solución. Por lo tanto, no es de extrañar que se de cierto paralelismo entre la variación de velocidad de TOC con la radiación absorbida aparente.

Para incluir la radiación, se sigue la misma idea que se utilizó en el apartado 4.5.4.3 para incluir la radiación en el modelo cinético. Por lo tanto, se considera que la mineralización de TOC es proporcional a la radiación absorbida aparente, con lo que la ecuación de orden cero (ec. 4.6) se modifica obteniendo la ecuación 4.60:

$$c_{r,TOC} = c_{r0,TOC} - k_{r,TOC} \cdot t = c_{r0,TOC} - k'_{TOC} \cdot (F_{\lambda=UV}^{abs TiO_2})_{ap} \cdot t \quad \text{ec. 4.60}$$

donde k'_{TOC} es la nueva constante cinética [M.L./Einstein], desligada de la radiación absorbida. Según esta ecuación, la constante cinética aparente sería proporcional a la radiación aparente absorbida. El modelo se ajustó para las nuevas condiciones, y se calcularon los valores de k'_{TOC} para el reactor tubular de laboratorio y el CPC planta piloto.

En la figura 4.51 (a) se muestran las nuevas constantes obtenidas k'_{TOC} . De cara a poder comparar la variación respecto a las constantes originales, se recuperan las series de la figura 4.29 (valores de k_{TOC} sin incluir la radiación en el modelo), y se representan en la figura 4.51 (b).

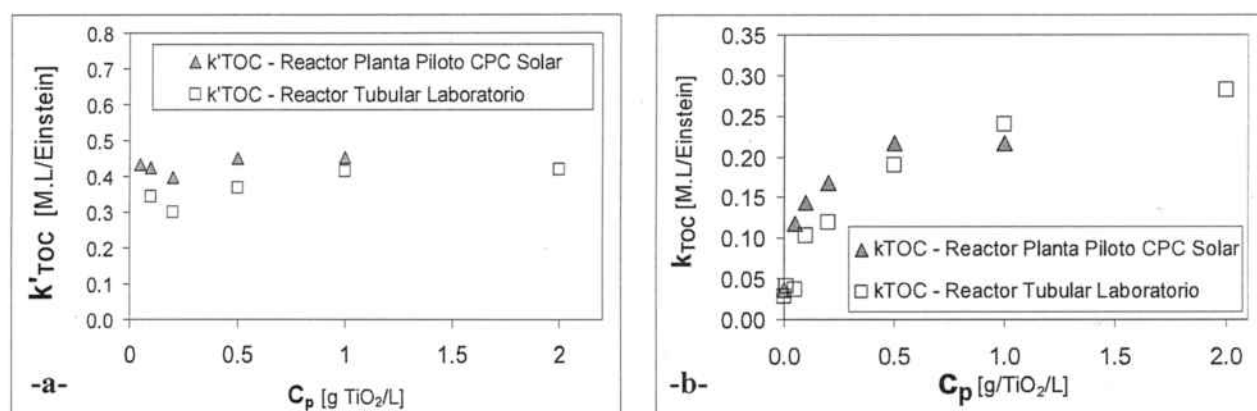


Figura 4.51. a) Valores de k'_{TOC} para degradación de DCP mediante fotocatalisis con TiO_2 , calculado incluyendo el valor de radiación absorbida aparente en el modelo cinético, para diferentes concentraciones de TiO_2 en 2 instalaciones (reactor B-tubular de laboratorio: $[DCP]_0=125\text{ppm}$, caudal = 27,5 mL/s, pH libre, $T=23^\circ\text{C}$, 1L de solución ; reactor C –CPC planta piloto: $[DCP]_0=125\text{ppm}$, pH libre, caudal=20 L/min, 35 L de solución, $T=15-30^\circ\text{C}$). b) Valores directos de k_{TOC} sin incluir la radiación absorbida aparente en el modelo para las mismas condiciones de a).

En la figura anterior se observa que, con la inclusión de la radiación absorbida aparente en el modelo cinético, se ha conseguido igualar de manera importante el valor de las constantes cinéticas. A pesar de darse cierta dispersión en los valores, las nuevas k'_{TOC} son prácticamente independientes de la cantidad de TiO_2 utilizada para llevar a cabo la fotocatalisis. Además, responden bastante bien a concentraciones pequeñas de TiO_2 , que corresponde al tramo en que se da mayor variación de degradación y radiación absorbida con C_p y en el que, por lo tanto, se podría esperar un mayor error.

Se puede remarcar también el hecho de que ambas series muestran valores numéricos en las nuevas constantes k'_{TOC} muy similares, a pesar de asumir unas pérdidas por radiación idénticas en ambas instalaciones y de que el espectro de la lámpara, aunque similar, abarca longitudes de onda menores. Obviamente, en esta ocasión, las constantes aparentes k_{TOC} ya son bastante parecidas, dado que se calcularon frente a la radiación UV incidente, lo cual es un primer paso de cara a normalizar los resultados. Sin embargo, si se aplica este método a valores obtenidos en condiciones de radiación y geometría muy distintas, el valor final de la constante cinética debería ser igualmente parecido. Al incorporar en el modelo el valor de la radiación absorbida aparente, en cierto modo la nueva constante cinética se está desligando del caudal fotónico y de su relación con el reactor.

A tenor de los resultados obtenidos, la radiación absorbida aparente es un parámetro fenomenológico que se prueba útil a la hora de desvincular las constantes cinéticas de TOC de la radiación incidente o la cantidad de catalizador utilizado. En base a ello y para confirmar esta tendencia, sería interesante caracterizar otra instalación muy diferente mediante la aplicación del método de la radiación absorbida

aparente. De corroborarse los resultados aquí obtenidos, se tendría un método sencillo que permitiría disponer de constantes cinéticas comparables fácilmente.

Por último, y a modo aclaratorio, hay que indicar que los resultados presentados en el artículo 5.1 en relación a la radiación absorbente aparente no son los mismos que los presentados en este apartado, ya que están calculados de manera distinta. Por un lado, los valores de TOC se ajustaron a una cinética de primer orden. Por otro, el cálculo de $(F_{\lambda=UV}^{abs TiO_2})_{ap}$ se realizó con una base teórica ligeramente distinta. En el artículo se considera el cálculo de la radiación absorbida aparente según las siguientes expresiones:

$$(F_{\lambda=UV}^{abs TiO_2})_{ap} = F_{0,UV} - (F_{\lambda=UV}^{abs Ur})_{ap} \quad \text{ec. 4.61}$$

$$(F_{\lambda=UV}^{abs Ur})_{ap} = (F_0)_{ap} \quad \text{ec. 4.62}$$

Esta aproximación es mucho más simplista e inexacta. Presupone que la radiación absorbida por el TiO_2 es la diferencia entre la radiación incidente ($F_{0,UV}$) y la radiación incidente aparente ($(F_0)_{ap}$). La radiación incidente aparente es la radiación que el modelo actinométrico homogéneo interpreta que está llegando al sistema. Al añadir TiO_2 , la radiación absorbida por el uranilo disminuye y el modelo lo traduce en una disminución de la radiación incidente aparente. Según esta aproximación en el sistema no hay ninguna pérdida de radiación. Aunque es una aproximación, no es tan correcta como la presentada anteriormente ya que considera que toda la radiación aparente medida es absorbida por el uranilo, sin tener en cuenta que la absorbancia del uranilo no es del 100% en todo el espectro UV. Para las longitudes de onda más cortas esto no tiene mucha importancia ya que se absorbe prácticamente el 100% de luz, pero para longitudes de onda mayores, la absorbancia del uranilo decrece y una fracción de la radiación no se absorbe, a pesar de que el modelo homogéneo si la tiene en cuenta como radiación incidente. Por lo tanto, el valor de $(F_{\lambda=UV}^{abs Ur})_{ap}$ se sobreestima.

Por lo tanto, la radiación absorbida aparente calculada en el presente apartado es el paso natural siguiente que viene después del trabajo presentado en el artículo y supone una mejora a la aproximación inicial y, por ende, de los resultados obtenidos.

4.6. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 4

- 1- Teleki, A.; Wengeler, R.; Wengeler, L.; Nirschl, H.; Pratsinis, S.E. (2008) "Distinguishing between aggregates and agglomerates of flame-made TiO₂ by high-pressure dispersion. *Powder Technology*. 181 (3), 292-300.
- 2- Fernández Ibáñez, P. (2003) "Propiedades coloidales de partículas de TiO₂ : aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas". Tesis Doctoral Universidad de Granada.
- 3- Jiang, J.; Oberdörster, G.; Biswas, P. (2009) "Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies". *Journal of Nanoparticle Research*. 11 (1), 77-89.
- 4- Wang, Y.; Hong, C.S. (2000) "TiO₂-mediated photomineralization of 2- chlorobiphenyl: the role of O₂". *Water Resesearch*. 34, 2791.
- 5- Schwarz, P.F.; Turro, N.J.; Bossmann, S.H.; Braun, A.M.; Abdel Wahab, A.-M.A.; Durr, H. (1997) "A New Method to Determine the Generation of Hydroxyl Radicals in Illuminated TiO₂ Suspensions". *Journal of Physical Chemistry B*. 101, 7127.
- 6- Vesilind, P.A. (1996) "Introduction to environmental engineering". PWS Publishing Company. 468.
- 7- Ad.dardak, A. (2002) "Degradación Fotocatalítica de compuestos fenólicos: parámetros de modelización y cambio de escala". Tesis Doctoral Universidad de Barcelona.
- 8- Searle, N. Z.; Giesecke, P. ; Kinmonth, R.; Hirt, R. C. (1964) "Ultraviolet Spectral Distributions and Aging Characteristics of Xenon Arcs and Filters". *Applied Optics*. 3 (8), 923-927.
- 9- Grela, M.A. et al. "Eliminación de Contaminantes por Catálisis Heterogénea". Capítulo 5, 103. Blesa for Red CYTED VIII-G.
- 10- Pandiyan, T.; Martinez Rivas, O.; Orozco Martinez, J.; Burillo Amezcuca, G.; Martinez-Carrillo, M. A. (2002) "Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 146 (3), 149-155.
- 11- Herrmann, M. (2005) "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications". *Topics in Catalysis*. 34, 1-4, 49-65.
- 12- Hoffmann, M.R.; Martin, S.T. et al. (1995) "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". *Chemical Reviews*. 95, 69.
- 13- Chen, C.; Lei, P.; Ji, J.; Ma, W.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N. (2004) "Photocatalysis by Titanium Dioxide and Polyoxometalate/TiO₂ Cocatalysts. Intermediates and Mechanistic Study". *Environmental Science & Technology*. 38 (1), 329-337.
- 14- Tseng, J.; Huang, CP. "Photocatalytic Oxidation Process for the Treatment of Organic Wastes". In *Proceedings of the First International Symposium Chemical Oxidation Technologies for the Nineties*.
- 15- Serpone, N.; Texier, I.; Emeline, A.V.; Pichat, P.; Hidaka, H.; Zhao, J. (2000) "Post-irradiation effect and reductive dechlorination of chlorophenols at oxygen-free TiO₂/water interfaces in the presence of prominent hole scavengers". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 136 (3), 145-155.
- 16- Sivalingam, G.; Priya, M.H.; Madras, G. (2004) "Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO₂". *Applied Catalysis B: Environmental*. 51 (1), 67-76.
- 17- D'Oliveira, J.C.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; Pichat, P. (1993) "Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 72 (3), 1, 261-267.
- 18- Vinu, R.; Poliseti, S.; Madras, G. (2010) "Dye sensitized visible light degradation of phenolic compounds". *Chemical Engineering Journal*. 165, 784-797.
- 19- Li, X.; Cubbage, J. W.; Tetzlaff, T. A.; Jenks, W. S. (1999) "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The Hydroquinone Pathway". *Journal of Organic Chemistry*. 64, 8509.
- 20- Lindner, J. T. M.; Bahnemann, D. W. (1996) *Langmuir*. 12, 6368.
- 21- Feitz, A.J.; Waite, T.D. (2003) "Kinetic modelling of TiO₂-catalysed degradation of trace levels of microcystin-LR". *Environmental Science and Technology*. 37 (3), 561-568.

- 22- Mazellier, P.; E. Leroy et al. (2002) "Transformation of carbendazim induced by the H₂O₂/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions : involvement of the carbonate radical". *New Journal of Chemistry*. 26, 1784-1790.
- 23- Chen, A. K. Ray; (1998) "Photodegradation Kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ Suspension". *Water Research*. 32, 3223-3234.
- 24- Son, H.S.; Lee, S.J.; Cho, I.H. y Zoh, K.D. (2004) "Kinetics and Mechanism of TNT Degradation in TiO₂ Photocatalysis". *Chemosphere*. 57, 309-317.
- 25- Terzian, R.; Serpone, N. (1995) "Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO₂ in oxygenated aqueous media". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 89 (2), 163-175.
- 26- Koci, K.; Zatloukalova, K.; Obalova, L.; Krejckova, S.; Lacny, Z.; Capek, L.; Hospodkova, A.; Solcova, O. (2011) "Wavelength Effect on Photocatalytic Reduction of CO₂ by Ag/TiO₂ Catalyst". *Chinese Journal of Catalysis*. 32 (5), 812-815.
- 27- Matthews, R.W. ; McEvoy, S.R. (1992) "A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 66 (3), 355-366.
- 28- Cao, Y.; Chen, J.; Huang, L.; Wang, Y.; Hou, Y.; Lu, Y.; Mol, J. (2005) "Photocatalytic degradation of chlorfenapyr in aqueous suspension of TiO₂". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 233 (1-2), 61-66.
- 29- Chun, H.; Yizhong, W.; Hongxiao, T. (2000) "Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis". *Chemosphere*. 41 (8), 1205.
- 30- C Wong, C. C., & Chu, W. (2003). "The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources." *Chemosphere*. 50 (8), 981-987.
- 31- Shie, J.L.; Lee, C.H.; Chiou, C.S.; Chang, C.T.; Chang, C.C.; Chang, C.Y. (2008) "Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst". *Journal of Hazard Materials*. 30, 155 (1-2), 164-72.
- 32- Lee, D.; Scott, A.S.; Sciombato, A.S.; Jung, S.; Krutz, L.J. (2003) "The Effect of Titanium Dioxide Alumina Beads on the Photocatalytic Degradation of Picloram in Water" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51 (9), 2659.
- 33- Li Puma, G.; Yue, P.L. (2002) "Effect of the Radiation Wavelength on the Rate of Photocatalytic Oxidation of Organic Pollutants". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41 (23), 5594-5600.
- 34- Brandi, R.J.; Citroni, M.A.; Alfano, O.M.; Cassano, A.E. (2003) "Absolute Quantum Yields in Photocatalytic Slurry Reactors". *Chemical Engineering Science*. 58, 979.
- 35- A. Salinaro, A. V. Emeline, J. Zhao, H. Hidaka, V. K. Ryabchuk, N. Serpone "Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part II: Experimental determination of quantum yields", *Pure and Applied Chemistry* 71 (2) , 321 - 335 (1999)
- 36- Stafford, U.; Gray, K.A.; Kamat, P.V. (1997) "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO₂ Concentration and Light Wavelength". *Journal of Catalysis*. 167, 25-32.
- 37- Metzler, D.M.; Li, M.; Erdem, A.; Huang, C.P. (2011) "Responses of algae to photocatalytic nano-TiO₂ particles with an emphasis on the effect of particle size". *Chemical Engineering Journal*. 170 (2-3), 538-546.
- 38- Almquist, C.B.; Biswas, P. (2002) "Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity". *Journal of Catalysis*. 212(2).
- 39- Grela, M.; Colussi, A. J. (1996) "Kinetics of stochastic charge transfer and recombination events in semiconductor Colloids. Relevance to photocatalysis efficiency" *Journal of Physical Chemistry*. 100, 18214.
- 40- Maira, A. J.; Yeung, K. L.; Lee, C. Y.; Yue, P. L.; Chan, C. K. (2000) "Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalyst" *Journal of Catalysis*. 192, 185-196.
- 41- Wang, C.C.; Zhang, Z.; Ying, J.Y. (1997) "Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania". *Nanostructured Materials*. 9, 583.
- 42- Kortu, M.G. (1969) "Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications". Springer-Verlag: New York.

- 43- McNeil, L. E.; French, R.H. (2000) "Multiple scattering from rutile TiO₂ particles". *Acta Materialia*. 48 (18-19), 4571-4576.
- 44- Kokhanovsky, A.A. (2010) "Light Scattering Reviews 5". ed. Springer.
- 45- Loddo, V.; Addamo, M.; Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Garrone, E. (2006) "Optical Properties and Quantum Yield Determination in Photocatalytic Suspensions". *AIChE Journal*. 52, 2565
- 46- Yang, Q.; Ang, P. L.; Ray, M.B.; Pehkonen, S.O. (2005) "Light Distribution Field in Catalyst Suspensions within an Annular Photoreactor". *Chemical Engineering Science*. 60, 5255.
- 47- Sagawe, G; Satuf, M.L.; Brandi, R.J, Muschner, J.P.; Federer, C.; Alfano, O.M.; Bahnemann, D.; (2010) Cassano, A.E.; Analysis of Photocatalytic Reactors Employing the Photonic Efficiency and the Removal Efficiency Parameters: Degradation of Radiation Absorbing and Nonabsorbing Pollutants", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (15), 6898-6908
- 48- Toepfer, B.; Gora, A.; Li Puma, G. (2006) "Photocatalytic Oxidation of Multicomponent Solutions of Herbicides: Reaction Kinetics Analysis with Explicit Photon Absorption Effects". *Applied Catalysis: B Environmental*. 68, 171.
- 49- Satuf, M.L.; Brandi, R.J.; Cassano, A.E.; Alfano, O.M. (2005) "Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44, 6643-6649.
- 50- Malato, S. (1999) "Solar Photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water". Editorial CIEMAT.
- 51- Volman, D.H.; Seed, J.R. (1964) "The photochemistry of uranyl oxalate". *Journal of the American Chemical Society*. 86, 5095-5098.
- 52- Heidt, L.J.; Tregay, G.W. Middleton, F.A. (1970) "Influence of pH upon the photolysis of the uranyl oxalate actinometer system". *Journal of Physical Chemistry*, 74, 1876-1882.
- 53- Curco, D.; Malato, S.; Blanco, J.; Gimenez, J. (1996) "Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant, *Solar Energy Materials and Solar Cells*". 44 (2), 199-217.
- 54- Rabek, J. F. (1982) "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics". Ed. J Wiley and sons. New York.
- 55- Cassano, A. E. (1968) "Uso de actinómetros en reactores tubulares continuos". *Revista de la Facultad de Ingeniería Química*. 37, 469-501
- 56- Yokota, T.; Takahata, Y.; Nanjo H.; Takahashi, K. (1989) "Estimation of Light Intensity in a Solid-Liquid Photoreaction System" *Journal of chemical engineering of Japan*, 22(5), 537-542.
- 57- Curcó, D.; Giménez, J.; Addardak, A.; Cervera-March S.; Esplugas, S. (2002) "Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants" *Catalysis Today*. 76 (2-4), 177-188.
- 58- Brandi, R.J.; Alfano, O.M.; Cassano, A.E. (2000) "Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 2. Experimental Verification of the Proposed Method". *Environmental Science & Technology*. 34 (12), 2631-2639.
- 59- Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. (1991) "Photon absorption by aqueous TiO₂ dispersion contained in a stirred photoreactor". *AIChE Journal*. 37 (7), 1096-1100.
- 60- Schiavello, M.; Augugliaro, V.; Palmisano, L. (1991) "An experimental method for the determination of the photon flow reflected and absorbed by aqueous dispersions containing polycrystalline solids in heterogeneous photocatalysis". *Journal of Catalysis*. 127 (1), 332-341
- 61- Sun, L.; Bolton, J.R. (1996) "Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO₂ Suspensions". *The Journal of Physical Chemistry*. 100 (10), 4127-4134
- 62- Arancibia-Bulnes, C.A.; Bandala E.R.; Estrada, C.A. (2002) "Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector". *Catalysis Today*. 76(2-4), 149-159.
- 63- Gerischer, H.; Heller, A. (1992) "Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water". *Journal of the Electrochemical Society*. 139, 113.

64- Grela, M.A.; Loeb, B.; Restrepo, G.M.; Lagorio, M.G.; San Román, E. (2001) "Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos". Ed. Miguel A. Blesa. CYTED. La Plata. Argentina. Capítulo 6.

5. ARTÍCULOS PRINCIPALES

A partir de los resultados obtenidos en la presente tesis, se han publicado, entre otros, los siguientes artículos científicos, referenciados a lo largo del texto como “*artículo 5.X*” (*X* del 1 al 6):

- 5.1. B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó y S. Esplugas, (2005) “Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: kinetics, actinometries and models”, *Catalysis Today*, 101, 227-236.
- 5.2. B. Bayarri, M.N. Abellán, J. Giménez y S. Esplugas, (2007) “Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis”, *Catalysis Today*, 129, 231–239.
- 5.3. S. Yurdakal, V. Loddo, B. Bayarri, G. Palmisano, V. Augugliaro, J. Giménez y L. Palmisano, (2007) “Optical Properties of TiO₂ Suspensions: Influence of pH and Powder Concentration on Mean Particle Size”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 7620-7626.
- 5.4. B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó y S. Esplugas, “Direct evaluation of the absorbed photon flow in a photocatalytic reactor by an actinometric method”, envío previsto a “*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*” en Septiembre de 2011.
- 5.5. B. Bayarri, E. Carbonell, J. Giménez, S. Esplugas y H. García, (2008) “Higher intrinsic photocatalytic efficiency of 2,4,6-triphenylpyrylium-based photocatalysts compared to TiO₂ P-25 for the degradation of 2,4-dichlorophenol using solar simulated light”, *Chemosphere*, 72, 67-74.
- 5.6. B. Bayarri, O. González, M.I. Maldonado, J. Giménez y S. Esplugas, (2007). “Comparative study of 2,4-dichlorophenol degradation with different advanced oxidation processes”, *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 60-67

A continuación se comenta la contribución del autor de la tesis al contenido de las publicaciones (siempre bajo la supervisión y consejo de sus directores):

- 5.1. El autor ha realizado los experimentos, cálculos, interpretación y discusión de resultados y escritura de la publicación.
- 5.2. El autor ha realizado todos los experimentos, cálculos, interpretación y discusión de resultados y escritura de la publicación, conjuntamente con la Dra M. Navarro Abellán en lo relativo a los experimentos de degradación de SMOX.
- 5.3. El autor ha realizado todos los experimentos actinométricos y la mayoría de los de degradación. Ha colaborado en los cálculos e interpretación de resultados con el Dr. V. Loddo.
- 5.4. El autor ha realizado los experimentos, cálculos, interpretación y discusión de resultados y escritura de la publicación.
- 5.5. El autor ha realizado todos los experimentos y cálculos. La interpretación, discusión de resultados y escritura de la publicación se ha llevado a cabo conjuntamente con el grupo de H. García.
- 5.6. El autor ha realizado todos los experimentos relativos a la fotocatalisis y, conjuntamente con el Dr. O. García, se ha encargado de recopilar y tratar la información disponible en el grupo de los otros AOPs para su comparación. La interpretación, discusión de resultados y escritura se ha realizado conjuntamente con el Dr. O. García.

En los artículos 5.2 y 5.4, para la obtención de algunos de los datos experimentales se contó con la colaboración de estudiantes de TFC (trabajo final de carrera) supervisadas por el autor (Elba Illana y Cristina González), a las que se agradece su implicación y esfuerzo.

En los siguientes apartados de este trabajo se incluyen los artículos citados.

5.1. "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: kinetics, actinometries and models"

B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó y S. Esplugas,
(2005) *Catalysis Today*, 101, 227-236.



Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models

B. Bayarri, J. Giménez*, D. Curcó, S. Esplugas

Departament d'Enginyeria Química, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

Available online 25 March 2005

Abstract

Heterogeneous photocatalysis has proved to be a useful tool for the degradation of water pollutants as it can be observed by the high number of references appeared the last 30 years. Despite this strong research, some points, as more satisfactory and accurate kinetic models, still have to be more developed. In this work, as reaction model, the photocatalytic treatment of 2,4-dichlorophenol has been studied by using TiO₂ in suspension as catalyst. The influence of different variables (TiO₂ concentration, pH effect, radiation) on the reaction rate has been tested. Afterwards, two new kinetic models are proposed. The first one takes into account the effect of intermediates in the degradation rate of the parent pollutant, which allows a better agreement for long time reactions. The second one attempts to include the radiation effect into the kinetic expression by means of a new term which refers to the absorbed light by the photocatalyst. Both models fit quite well with the experimental data and seem to be interesting future tools for the comparison and scaling-up of different photocatalytic systems.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Photocatalysis; Radiation models; Reactor modelling; Pollutants treatment; Kinetic models

1. Introduction

In the last years, a big concern about the environment has emerged. One of the most striking problems is wastewater treatment and depuration. Biological systems are the most common treatment facilities used because they tend to be cheap and easy to operate. However, some industrial waste streams are not suitable for biological processes due to their high toxicity. In these cases, their treatment by traditional chemical processes, or incineration may be too energetically expensive or produce some hazardous final products, even more dangerous than the initial pollutants.

As a response to this problem, Advanced Oxidation Processes (AOPs) have appeared as potentially powerful methods for transforming pollutants into harmless substances [1–3]. AOPs are based on the generation of hydroxyl radicals (OH•). These radicals can degrade a big number of water pollutants, very frequent in industrial wastewater. However, their main disadvantage is that they require a high amount of energy or use of chemicals (H₂O₂, O₃, ...).

This fact may add significant cost to the process, and therefore, may not be always suitable or competitive.

Among the AOPs, heterogeneous photocatalysis has been widely studied as an effective technology for the purification of water against a high number of pollutants [4–9], and it is under a constant research, as can be proved by the high number of references appeared in the last years [10]. This process is based on the utilisation of a catalyst (generally TiO₂) activated by the absorption of UV radiation. When this radiation with enough energy (over the TiO₂ band gap, approximately with $\lambda < 388$ nm) arrives to the surface of the catalyst, electrons may jump up from the valence band to the conduction band, and electron-hole pairs are created. Most of them are recombined and their energy is dissipated as heat. However, some can migrate to the surface of the catalyst where they can react with the substances adsorbed there. In the wastewater treatment, the most reasonable adsorbed substances are H₂O or OH⁻ due to their much higher concentration. It is generally accepted that both compounds can easily donate their electrons to the surface holes to generate OH• radicals [11,12]. It is also necessary an electron acceptor to balance the process. Dissolved oxygen is believed to play mainly this role, generating more

* Corresponding author. Tel.: +34 93 402 1293; fax: +34 93 402 1291.

E-mail address: gimenez@angel.qui.ub.es (J. Giménez).

OH^\bullet and $\text{H}_2\text{O}^\bullet$ [6,11]. Several authors have detected also, a direct reaction between the pollutants and the electron-hole pairs [13,14] but the extension of these reactions is a controversial matter [15]. Presumably, independently of the reaction pathway followed, most of the reactions take place very close to the catalyst surface so the pollutant adsorption is also very important.

Photocatalysis with TiO_2 presents some distinct advantages: high TiO_2 chemical stability in a large pH range, low cost of catalyst and chemicals, none or low inhibitions by common ions present in water, relatively mild reaction conditions required and success in the decomposition of several toxic refractory pollutants. To sum up, it can attack a wide variety of water pollutants, some of them very toxic for biological treatment, and in addition, photocatalysis is quite more inexpensive than the rest of AOPs if sun is used as radiation source. Although being a promising technology, it presents some obscure points; yet the wastewater to treat needs to be quite transparent at the spectral region semiconductor absorbs and, in some cases, the whole process is a bit slow because only about a 3% of solar radiation can be used. A great effort is being done to overcome these inconveniences and achieve a more competitive process [16].

Modelling of photocatalytic processes can be quite a complicated matter because it adds the radiation absorption to the classical aspects of the heterogeneous catalytic systems. Therefore, a lot of photocatalytic studies are focused on the usual issues of normal catalysis without light: degradation of pollutants, simple kinetics and mechanism reactions and enhancement of the conditions of operation (catalyst immobilisation and doped, optimal pH, etc.) [17–21]. There is another particular group, the main goal of which is the study of radiation phenomena: intrinsic study of the functioning of the catalyst, radiation models, reactors designs taking into account the radiation way, etc. [22–24,26–30,32]. Most of authors have studied both fields separately and a little effort to interconnect both of them has been done. The progressive union of both concepts here detailed will be necessary to be able to design efficient photocatalytic equipment and develop universal future useful tools that allow the scaling-up of this technique independently of the system employed.

The work reported here is part of a kinetic study on photocatalysis using a TiO_2 suspension. 2,4-dichlorophenol (DCP) has been chosen as the model pollutant, representing the chlorophenol family due to its environmental hazard. Degradation rates, influence of the amount of catalyst loaded, initial pH effect and other results are presented.

New models are proposed by considering the influence of intermediates and radiation on the reaction rate. First-order kinetic expression has often been used due to its simplicity [25] with good agreement for initial reaction times of a wide variety of pollutants. However, when experiment continues, it is observed that the degradation rate decreases more slowly. In that zone, kinetic data do not fit well first-order

kinetics. This fact can be explained by the presence of intermediates that compete with the initial pollutant. By considering all that, the variation of the pollutant concentration during time is described by a model which includes the influence of the first intermediates present in the reaction medium. Thus, the kinetic equation takes the form:

$$r = k_1c - k_2(c_0 - c) \quad (1)$$

where r is the intensive reaction rate, c_0 the initial concentration of pollutant, c the pollutant concentration at any time, k_1 the kinetic constant related to the pollutant decomposition and k_2 the kinetic constant associated to the intermediates decomposition. It is evidently an empirical equation, directly deduced from the common first-order kinetics equation. It is proposed because it is possible to apply Eq. (1), although the intermediates concentrations are not known, a very common problem in degradation of complex compounds. Although it is not really useful for mechanistic issues, it can be interesting for a simple description of the system behaviour and for scaling-up purposes.

Obviously, the reaction rate is also dependent on the amount of light absorbed by the catalyst. Not all the useful arriving radiation into the reactor is used to generate electron-hole pairs because part of it is lost in different ways: back-scattering, absorption in the liquid phase and transmittance. Thus, a new modification in the model is related to this last point, that is, trying to correlate the fraction of entering light absorbed by the catalyst ($F_{\text{abs}}^{\text{cat}}$) as function of catalyst concentration. In this way, if radiation is included into the kinetic model, a novel kinetic constant independent from the intensity of light arriving or the amount of catalyst loaded can be obtained. As a first approach to this objective, a first modification is done in the common first-order kinetics:

$$r_{\text{TOC}} = k_{\text{ap}}c_{\text{TOC}} = k'F_{\text{abs}}^{\text{cat}}c_{\text{TOC}} \quad (2)$$

where k_{ap} is the apparent kinetic constant, k' the real kinetic constant, $F_{\text{abs}}^{\text{cat}}$ the amount of useful radiation absorbed by the catalyst and c_{TOC} the carbon found in the sample by means of TOC measurements at any time.

The estimation of $F_{\text{abs}}^{\text{cat}}$ is not a simple matter, because the physical equations that could provide the fraction of absorbed light in a disperse media are only applicable to spherical particles (Mie equation), particles much more small than the radiation wavelength (Rayleigh equations) or much bigger (classical optics). In photocatalysis system, however, no one of these requirements are fulfilled.

Given that no theoretical equations can be applied, the only way to obtain $F_{\text{abs}}^{\text{cat}}$ is experimental, combined, if the case, with some analytical models and computer simulations. In this way, from several works made in this sense, it is especially remarkable the owned to the Cassano's group [26–30]. These works are mainly based in reflectance-transmittance experiments and some cases can be solved analytically for photocatalytic systems with a simple geometry, although these models always require some

experimental parameter. Our alternative to these procedures consists on finding $F_{\text{abs}}^{\text{cat}}$ by means of actinometric experiments.

In summary, this work is focused on characterising the behaviour of a photocatalytic system operating with a TiO_2 suspension and using the data obtained to test two new proposals that concern the effect of intermediates and radiation in the kinetic models.

2. Experimental

2.1. Chemicals

The TiO_2 samples used in this study were Degussa P25. 2,4-Dichlorophenol (99%) was supplied by Aldrich, while sulphuric acid (98%), sodium hydroxide (97%) and the reagents to carry out the actinometries, i.e., oxalic acid (99%), uranyl nitrate (98%) and potassium permanganate (99%) were obtained from Panreac. The chemicals were used without further purification. All solutions were prepared using ultra pure filtered Millipore water ($18 \mu\text{S cm}^{-1}$).

2.2. Reactor

The experimental set-up is shown in Fig. 1. It was composed by a tubular reactor made of quartz providing a length of 26 cm with an inner diameter of 1.95 cm. This reactor was located in the axis of two parabolic mirrors in a Solar Simulator "Solarbox" from CO.FO.ME.GRA, already described in previous papers [31,32]. Both mirrors ensured that all the radiation emitted by the lamp was mostly used and arrived perpendicularly to the reactor. The solution to be treated was recirculated to the reactor from a reservoir tank, the temperature of which was controlled by

means of a thermostatic bath. This design allowed to maintain constant the temperature in the whole system. The source of radiation was a Xenon lamp (PHILIPS XOF-15-OF, 1500 W), with a spectrum very close to the solar one in the UV range (see Table 1). It was placed in the upper part of the Solarbox, also in the axis of the parabolic mirrors.

2.3. Procedures

In order to carry out the photodegradation experiments, the 2,4-dichlorophenol solution was prepared to a concentration of 125 ppm, loaded to the reservoir tank (from 0.5 to 1.5 L) and circulated through the system for 10 min. Then a sample was taken. Afterwards, the desired amount of TiO_2 was added to the solution and the resulting suspension was recirculated again for an hour in the darkness to ensure that the adsorption equilibrium was achieved (after 15 min, the 2,4-dichlorophenol concentration remained practically unchangeable). Then the light was turned on and the photodegradation started. For 6 h, periodic samples were taken to follow the process and pH and temperature were measured. In the experiments where the initial pH was modified, it was adjusted by using NaOH and H_2SO_4 1 M solution.

The evolution of 2,4-dichlorophenol and the intermediates was tracked during the experiment by HPLC with a Waters Chromatograph (600 Controller Pump, 717 Photodiode Array Detector, Millennium 2.1 software, 717plus Autosampler). The detection wavelengths were 287 and 254 nm. The column was a TRACER EXTRASIL ODS2, 5 μm pore; 25 cm \times 0.46 cm. A mixture of 40% of acetonitrile and 60% of water adjusted at pH 3 with phosphoric acid was chosen as the optimal mobile phase.

TOC was monitored with a Shimadzu TOC-V_{CSN} provided with an automatic autosampler. This measure allowed to follow the final mineralisation of the pollutant and its intermediates.

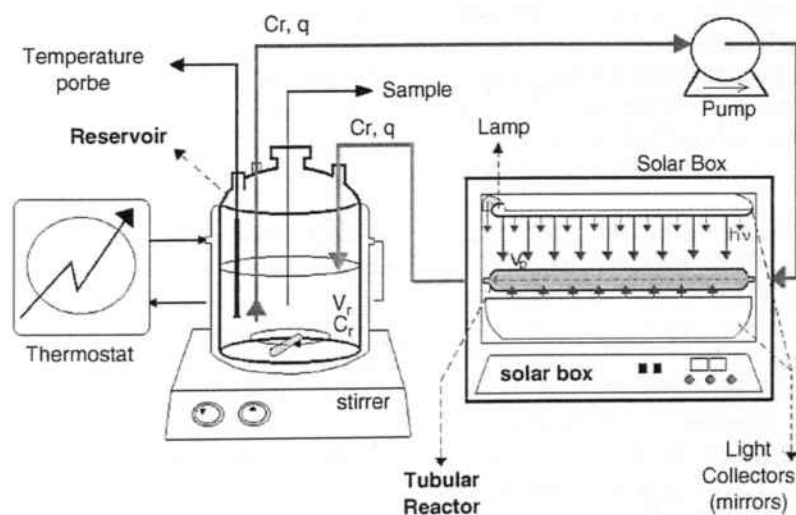


Fig. 1. Experimental set-up for the photodegradation and actinometric experiments.

Table 1
Spectrum of the lamp

λ (nm)	$f(\lambda)$	λ (nm)	$f(\lambda)$	λ (nm)	$f(\lambda)$	λ (nm)	$f(\lambda)$
300	0	335	0.00111	370	0.00210	405	0.00374
301	0	336	0.00114	371	0.00212	406	0.00380
302	0	337	0.00117	372	0.00214	407	0.00386
303	0	338	0.00120	373	0.00216	408	0.00392
304	0	339	0.00123	374	0.00218	409	0.00398
305	0.00002	340	0.00126	375	0.00220	410	0.00404
306	0.00004	341	0.00126	376	0.00222	411	0.00406
307	0.00006	342	0.00127	377	0.00224	412	0.00408
308	0.00008	343	0.00128	378	0.00226	413	0.00410
309	0.00009	344	0.00128	379	0.00228	414	0.00411
310	0.00011	345	0.00129	380	0.00230	415	0.00414
311	0.00015	346	0.00132	381	0.00231	416	0.00416
312	0.00018	347	0.00135	382	0.00232	417	0.00417
313	0.00022	348	0.00138	383	0.00233	418	0.00419
314	0.00025	349	0.00141	384	0.00234	419	0.00421
315	0.00029	350	0.00144	385	0.00235	420	0.00423
316	0.00033	351	0.00146	386	0.00236	421	0.00420
317	0.00037	352	0.00147	387	0.00237	422	0.00417
318	0.00041	353	0.00149	388	0.00237	423	0.00414
319	0.00045	354	0.00150	389	0.00238	424	0.00411
320	0.00049	355	0.00152	390	0.00239	425	0.00408
321	0.00053	356	0.00153	391	0.00249	426	0.00405
322	0.00057	357	0.00155	392	0.00260	427	0.00402
323	0.00061	358	0.00156	393	0.00270	428	0.00398
324	0.00064	359	0.00158	394	0.00281	429	0.00395
325	0.00068	360	0.00159	395	0.00291	430	0.00392
326	0.00077	361	0.00164	396	0.00302	431	0.00402
327	0.00085	362	0.00169	397	0.00313	432	0.00411
328	0.00094	363	0.00174	398	0.00323	433	0.00420
329	0.00102	364	0.00179	399	0.00334	434	0.00430
330	0.00111	365	0.00184	400	0.00345	435	0.00439
331	0.00111	366	0.00189	401	0.00351	436	0.00449
332	0.00111	367	0.00194	402	0.00356		
333	0.00111	368	0.00199	403	0.00362		
334	0.00111	369	0.00205	404	0.00368		

λ is the wavelength in nm; $f(\lambda)$ is the spectral distribution of the lamp.

Actinometric experiments were also made using the well-known oxalic–uranyl method [31,33,34], and the incoming radiation to reactor was evaluated. 0.05 M of oxalic acid and 0.01 M of nitrate of uranyl in a free pH medium were used. Under the tested experimental conditions, the uranyl (dissolved catalyst) absorbs the arriving radiation and then, attacks the oxalic acid. The degradation rate of oxalic follows a first-order kinetics with respect to the arriving radiation and zero order with respect to the concentration of uranyl or oxalate.

After that, a slight modification of the method was made, and different amounts of TiO_2 (from 0 to 2 g/L) were added to the system, without changing any other condition. Previously, it was checked that oxalic acid was not substantially adsorbed or degraded by the TiO_2 . The removal of oxalic acid was never higher than 3% in the time and conditions of the experiment. Therefore, it was possible to do a first approach to the photocatalyst interaction with the entering light and evaluate, in an empirical way, the amount of useful radiation absorbed by the catalyst.

3. Results and discussion

3.1. Kinetic model and mass balances

In order to work with the proposed kinetic models, firstly the flow model of the system has to be known. As it has been described, the experimental installation consists of a continuous stirred tank reactor (the reservoir) and a small tubular reactor (the photoreactor). The tubular reactor is quite short and wide. It was checked that it does not have time by far to develop a plug-flow behaviour. Therefore, it is accepted that both parts follow a perfect mixing flow model. It is also assumed that the chemical reaction only takes place in the photoreactor [35]. The reaction rate is very slow and due to the small size of the photoreactor and high flowrate, it can be assumed that the pollutant concentrations in the photoreactor are practically the same as in the reservoir. In fact, it was observed that, for a time equal to the photoreactor residence time, only 0.035% of conversion was achieved.

Taking into account all those considerations, a mass balance around the system leads to:

$$-V_T \frac{dc_r}{dt} = rV_p \quad (3)$$

where V_T is the total volume of the system (it is assumed that the volume of the tubes connecting the reservoir and the photoreactor is negligible with respect to the volume of the reservoir and the photoreactor), V_p the volume of the photoreactor, c_r the pollutant concentration in the reservoir and t the time. This expression is very similar to the normal one applied to a batch reactor. However, it takes into account that only exists reaction in a small part of the total volume (approximately 1/10 of the volume).

Including the kinetic expression (Eq. (1)) into the last equation and integrating, expression (3) becomes:

$$c_r = \frac{k_2 c_0 + k_1 c_0 \exp(-(V_p/V_T)(k_1 + k_2)t)}{k_1 + k_2} \quad (4)$$

which relates the concentration in the reservoir with time being the boundary conditions: $c_r = c_0$ when $t = 0$ and $c_r = c_r$ when $t = t$.

For the simplest case of $k_2 = 0$ (normally at the initial step of the reaction), Eq. (4) leads to an exponential decay:

$$c_r = c_0 \exp\left(-\frac{V_p}{V_T} k_1 t\right) \quad (5)$$

which describes the typical first-order kinetics observed by many authors during the initial moments of the process.

Eq. (3) should describe the behaviour of the system in a more satisfactory way than the traditional first-order kinetics, since it includes the competition of the intermediates against the initial pollutant (Eq. (1)).

3.2. Radiation model

An attempt was made to estimate the radiation arriving to the reactor and the fraction of light absorbed by the catalyst

as function of catalyst concentration and its physical nature as well as function of the liquid absorbance. It was evaluated by means of actinometric experiments. The radiation emitted by the lamp was always constant. When adding TiO_2 to the actinometric solution, a direct competence for the entering radiation exists, so it is expected that the radiation absorbed by uranyl (employed to destroy the oxalic) will decrease. Consequently, it is assumed that when the photocatalyst is added, the radiation that is not absorbed by the actinometric solution anymore is absorbed by the TiO_2 . Obviously, when the TiO_2 is loaded, part of the radiation cannot enter into the reactor due to the back scattering. But, on the other hand, it seems clear that once it is into the solution, part of the radiation cannot leave the system due to the same effect. Thus, it is considered that the available light into the reactor is approximately constant for all the experiments.

On this work, we call “useful radiation” that one useful for electron-hole pairs generation. The range of this radiation can be found in the literature. For Degussa P25, it is that one with a λ lower than 388 nm [36,41–43] and it corresponds almost exclusively to the total radiation absorbed by the TiO_2 . Thus, only the radiation under 388 nm is considered from now on.

It can be assumed that the arriving radiation to the system was absorbed by the TiO_2 and the solution. Previous tests show that uranyl oxalate is not adsorbed on TiO_2 . Thus, we can write:

$$F_{\text{abs}} = F_{\text{abs}}^{\text{sol}} + F_{\text{abs}}^{\text{cat}} \quad (6a)$$

where F_{abs} is the total useful radiation arriving to the system, $F_{\text{abs}}^{\text{sol}}$ the arriving useful radiation absorbed by the solution and $F_{\text{abs}}^{\text{cat}}$ the arriving useful radiation absorbed by the TiO_2 . Obviously, the percentage of radiation absorbed for each one is function of the amount of TiO_2 loaded into the system. Therefore, the more quantity of TiO_2 loaded, the more amount of radiation will be absorbed by the TiO_2 particles, and the amount of radiation absorbed by the solution decreases.

According to all explained, it seems clear that the number of reactive points on the catalyst surface, which initiate the degradation (i.e., electron-hole pairs), are function of $F_{\text{abs}}^{\text{cat}}$. Therefore, it is logical to include this parameter into the kinetic equation.

To estimate $F_{\text{abs}}^{\text{cat}}$ by means of Eq (6a), it is necessary to know previously $F_{\text{abs}}^{\text{sol}}$. The actinometric experiments allow to calculate directly the amount of light absorbed by the solution ($F_{\text{abs}}^{\text{sol}}$). If $c_p = 0$ (being c_p the concentration of TiO_2 in the suspension), Eq. (6a) becomes:

$$F_{\text{abs}} = F_{\text{abs}}^{\text{sol}} \quad (6b)$$

Thus, doing an actinometry without loading TiO_2 , F_{abs} can be measured directly. When titania is added, $F_{\text{abs}}^{\text{cat}}$ has to be considered. Thus, for each concentration of TiO_2 , $F_{\text{abs}}^{\text{cat}}$ can be calculated by the difference between F_{abs} (the radiation absorbed by the actinometer when $c_p = 0$) and $F_{\text{abs}}^{\text{sol}}$

for the considered concentration. It must be pointed again that only radiation below 388 nm is taken into account. It can be estimated easily since the actinometric method calculates the total radiation flow by adding the arriving radiation due to each wavelength λ_i . These contributions can be estimated since the requested parameters are conveniently tabulated [32,44–46].

As it was said before, it is possible to include radiation simply into the kinetic equation to find a real kinetic constant (k'), which should not be depending neither on the amount of radiation emitted nor on the amount of catalyst loaded (Eq. (2)).

Eq. (2) must be also included into the flow model of the system. Doing an analogue mathematical development, and introducing Eq. (2) in Eq. (3) as in the previous case, the resulting equation is close to Eq. (5):

$$c_{\text{TOC}} = c_{\text{TOC}}^0 \exp\left(-\frac{V_p}{V_T} k_{\text{ap}} F_{\text{abs}}^{\text{cat}} t\right) \quad (7)$$

where c_{TOC}^0 is the initial concentration of TOC in the solution.

3.3. Degradation of DCP: optimal concentration of TiO_2

First, degradation of DCP for different amounts of TiO_2 was studied. In Fig. 2, DCP and TOC conversion values are presented. It can be seen how photocatalysis is capable of degrading DCP and its intermediates and proves to be an useful technique. The figure shows typical degradation curves. For DCP conversion, a fast degradation can be observed for initial times and later on it decreases. It is probably because for higher times, DCP has to compete with

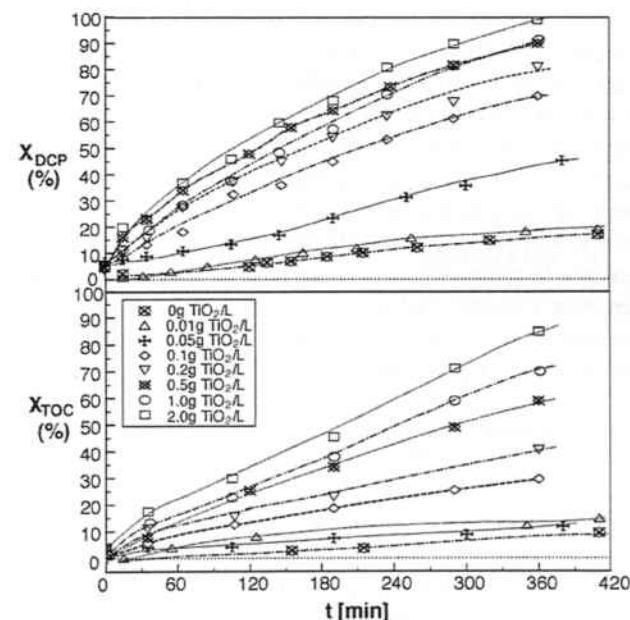


Fig. 2. DCP and TOC conversion vs. time for different amounts of TiO_2 loaded. $[\text{DCP}]_0 = 125$ ppm; flowrate = 27.5 mL/s; free pH (initially pH 5.5); $T = 23$ °C.

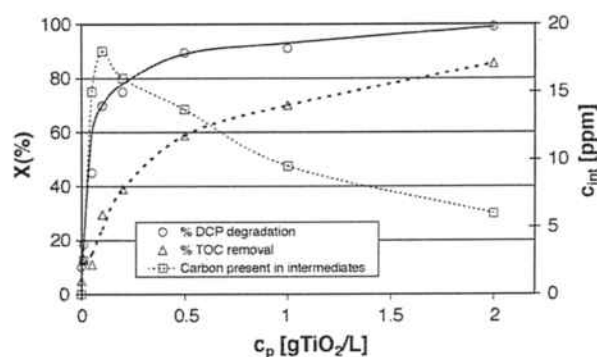


Fig. 3. Final DCP, TOC conversion and carbon present in intermediates compounds after 6 h of radiation for different amounts of TiO_2 loaded. $[DCP]_0 = 125$ ppm; flowrate = 27.5 mL/s; free pH (initially pH 5.5); $T = 23$ °C.

intermediates for the TiO_2 sites. However, TOC conversion increases quite more smoothly during all the experiment. The higher TOC removal achieved was for 2 g TiO_2 /L, when about 85% of pollutant was mineralised after 6 h of radiation. It means that the global degradation of organic matter is quite mild along the experiment, although some compounds could present more affinity to be degraded.

It was attempted to study the behaviour of the process for different concentrations (c_p) of TiO_2 and find the most optimal value. From Fig. 2 data, Fig. 3 has been prepared. It illustrates the final conversion of TOC and DCP for different c_p after 6 h of radiation. For low c_p , it can be observed how the final DCP and TOC conversion increased rapidly with the amount of catalyst. However, for c_p higher than 0.5–1 g TiO_2 /L the rising became fairly smoother, maybe because there existed a higher competence between TiO_2 particles for the arriving photons and not all the catalyst surface was used. The shape of the curve is more clear for the DCP. After 6 h of irradiation with 0.5 g TiO_2 /L, a 90% of DCP had disappeared. For the same time, 2 g TiO_2 /L, DCP degradation was over 99%, so the difference was patent but not really large. In the case of the TOC curve, although the rising was smoothed down for c_p higher to 0.5 g TiO_2 /L, the plateau zone is never so flat as for DCP case. This is probably because, while almost all the DCP is exhausted, there was present high concentration of intermediates, yet decreasing the TOC value. According to this, 0.5 g TiO_2 /L is chosen as the optimal value of operation.

3.4. Intermediates compounds analysis

A study of the intermediates was also made. The change of colour of the solution already warned about the presence of intermediates. In Fig. 3 is also depicted a curve which shows the amount of carbon present in the solution as intermediate compounds (TOC minus DCP carbon). It can be seen how, after an intermediate maximum, the decrease of them presented logically a parallel tendency to the TOC removal and how the presence of intermediates was quite

important at the optimal value chosen for operating. Since the final mineralisation was not achieved, it is necessary to note which intermediates and their toxicity were present. HPLC results revealed the clear presence of seven intermediate compounds. All of them appeared at lower retention times than DCP. It means that they had a more hydrophilic structure than DCP. This agrees to the findings of other authors indicating that degradation products produced from photocatalytic oxidation usually present a more hydroxylated structure than the original molecule [41]. A preliminary study confirmed the existence of acids, some of them identified (maleic, acetic) for the lowest retention times. It was also corroborated by the fact that during the radiation period, pH decreases from 5.6 to about 2.7. Furthermore, two of the chromatogram peaks correspond to the retention time of 4-chlorophenol and phenol. These two intermediates are definitely uncommon in the DCP degradation; however, something similar was previously found by Pandiyan et al [25]. In consequence, more research has to be done in order to define them to ensure their identity accurately. It might be also pointed out that the only peaks detected for mineralisation higher than 70% were those associated to acids. It seems that these compounds are accumulated and degraded, once the rest of the substances are not present, probably because they are the last step of the degradation mechanism and they present lower affinity for the TiO_2 . It is not a real inconvenient, since this type of compounds is normally less toxic and problematic than other more complex intermediates.

3.5. pH effect

It is known that pH can affect the mechanism and routes of degradation [7]. The TiO_2 point of zero charge (pzc) is between pH 5.6 and 6.4 [8,37]. Hence, depending on the pH the catalyst surface will be charged positively (for $pH < pzc$), negatively (for $pH > pzc$) or neutrally (for $pH \approx pzc$). This characteristic affects significantly on the adsorption and desorption properties of TiO_2 . Also, the structure of the pollutants will change with the pH. For example DCP has a $pK_a = 7.98$ and can be charged also positively or negatively on basis of the pH. To sum up, it seems clear that the interaction and affinity between both species will be different relying on the pH.

To study this aspect in our system, degradation experiments with different initial pHs (2, 5.5, 7.5, 11) in non-buffering conditions were made. The results obtained are presented in Fig. 4. It was found that pH has a pronounced influence on the mechanism pathway and final degradation of DCP. In all the cases, the pH decreased along the time, showing that more acidic species were appearing. Analysing the DCP curve, it can be observed how for pHs greater than 5.5, the final DCP removal decreased. For lower pH, the final conversion was practically the same. These results would suggest that the affinity between DCP and TiO_2 improves in acidic conditions. It is probably because

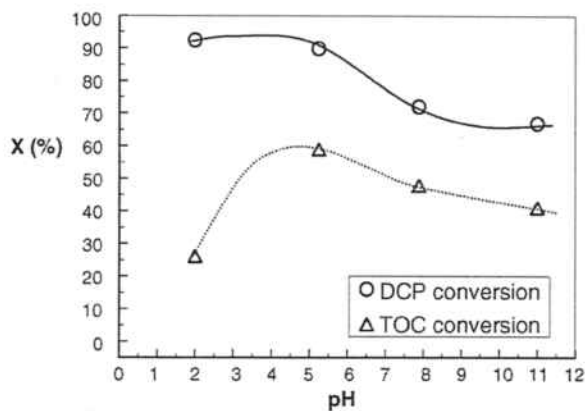


Fig. 4. Final TOC and DCP conversion after 6 h of illumination for different pHs in non-buffered conditions. $[DCP]_0 = 125$ ppm; flowrate = 27.5 mL/s; $c_p = 0.5$ g TiO_2/L ; $T = 23$ °C.

DCP is mostly in the un-ionized form at acidic conditions and then, it could be more easily adsorbed onto the TiO_2 surface. On the other hand, for alkaline conditions, DCP and TiO_2 are mostly charged negatively so can exist a repulsion between both compounds. This fact would enhance other different degradation pathways which are slower as homogeneous mechanism. This assertion could be verified by means of the study of the HPLC chromatogram. It showed different intermediate peaks for the case of pH 11 compared with the rest of the pH chromatograms, pointing out that at pH 11 a different degradation pathway is followed with respect to the rest of pHs. These results seem also to show that for lower pH the degradation takes place through a reaction of the adsorbed compounds with the photo-generated holes. Meanwhile, for high pH compounds may react with diffuse OH^\bullet radicals. It can be important and demand further research. Although for pH 11 the final degradation is worse, maybe the intermediates produced are less toxic or easy to degrade by other methods than those produced in the rest of conditions.

The curve referred to the TOC removal is a bit different. It shows a maximum for pH 5.5. Experiments for pH equal to 5.5, 7.5 and 11 followed the same trend explained for the curve of DCP removal. It might be explained because of the intermediate appeared. During the photocatalytic degradation of DCP, it is common to obtain carboxylic acid structures (actually some acids were detected by HPLC). At high pH, these compounds would be totally deprotonated and charged negatively. As for DCP, a repulsion would exist due to the negative charge of the TiO_2 surface so the adsorption and degradation would become more difficult. Another reason to explain the slowness of the process at high pH is the existence of carbonate ions which could scavenge the hydroxyl radicals or holes produced on TiO_2 surface to form less reactive carbonate radical $CO_3^{\bullet-}$ [38,39]. Therefore, there would be less available reactive points for the pollutants degradation and the mineralisation process would be slower.

Total mineralisation for pH 2 shows to be worse than for the rest of conditions. HPLC chromatograms revealed

identical intermediates to those observed at pH 5.5 but in this case, the peaks which probably belonged to acids compounds were accumulated without being mineralised. Following with the previous deductions, it should be because bad interaction between the catalyst and those compounds existed. At low pH, probably most of the acids were protonated and it seems that those structures were barely attacked by the TiO_2 . For slightly higher pHs, maybe the acid compounds were deprotonated and charged negatively and then, the interaction with the surface of the TiO_2 charged positively would be more efficient. Another fact to explain the low mineralisation at pH 2 could be that pointed by Chen et al [12]. They found that Cl^- ions have an inhibitory effect on the photodegradation, maybe because at so low pH value that ion can competitively adsorb on the surface of TiO_2 with big adsorption constant.

3.6. Kinetic model including intermediate compounds

As it has been seen, intermediate compounds play an important role in the photocatalytic degradation. Thus, they should appear in the kinetic model presented to avoid bad predictions for long reaction times, although some times these compounds cannot be quantified and then they are difficult to take into account. A new kinetic model including these compounds was presented before (Eq. (1)) in order to solve this problem. The experiments presented previously were fitted to this new model to test its validity. The degradation of DCP for different amounts of TiO_2 was fitted to Eq. (4) and the kinetic constants k_1 and k_2 compiled in Table 1 were obtained for each TiO_2 concentration. The agreement between experimental data and the model is quite satisfactory in all the cases. In Fig. 5, an example of this good agreement is presented. Again the optimal value for DCP photodegradation is found at c_p 0.5 g TiO_2/L . Once this value is exceeded, k_1 does not increase anymore. It is also noticeable that k_2 is generally rather smaller than k_1 , which would mean that DCP degradation is quite favoured with respect to the rest of intermediates degradation.

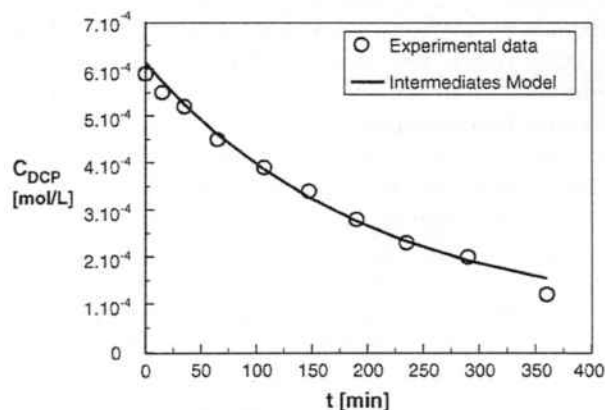


Fig. 5. DCP degradation vs. time. Experimental and theoretical (intermediate kinetic model) values are presented. $[DCP]_0 = 125$ ppm; flowrate = 27.5 mL/s; $c_p = 0.5$ g TiO_2/L ; $T = 23$ °C.

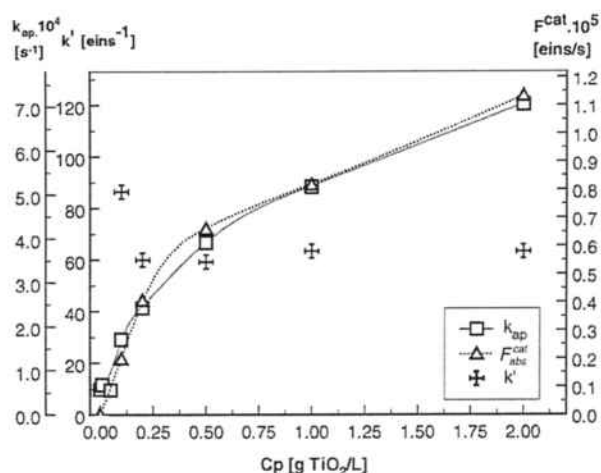


Fig. 6. Useful radiation absorbed by the catalyst, kinetic constants estimated for the TOC removal (k_{ap} , k') presented for different amounts of catalyst loaded. $[DCP]_0 = 125$ ppm; flowrate = 27.5 mL/s; free pH (5.6); $T = 23$ °C.

Although this model is empirical and has no mechanistic contributions, it can be very useful for scaling-up purposes because of its simplicity.

3.7. Kinetic model including radiation

Radiation is another variable that usually is not taken into account by kinetic models, although it has been proved by several authors [23,40] that degradation rate in photocatalysis depends strongly of the amount of radiation absorbed by the catalyst. For that reason, it is important to include this variable into the kinetic model in order to be able to compare systems more effectively and to develop an accurate and realistic model of the process. Previously, a novel kinetic model including the arriving radiation has been proposed (Eq. (2)) adding a new term (F_{abs}^{cat}). As explained in the Section 3.2, F_{abs}^{cat} can be easily estimated through actinometric measurements. The found values are shown in Fig. 6. For low c_p , F_{abs}^{cat} increases rapidly when the concentration of TiO_2 does it, probably because most of the surface of the photocatalyst is irradiated by light. For c_p over 0.5 g TiO_2/L , the rising of F_{abs}^{cat} is not so pronounced, maybe because of the stronger competition between the TiO_2 particles themselves for the light absorption.

In order to fit the new model to the experimental data presented above, the TOC values (and not the DCP ones) were chosen because it is believed that the final mineralisation of the pollutants is a more general aspect of the photocatalysis. Furthermore, F_{abs}^{cat} is used for the degradation of all the present pollutants and TOC values are more useful because they include the most of the given reactions in the solution.

Previously to the fitting of the model and to allow further comparisons, the apparent first-order kinetic constant (k_{ap}) was calculated for different concentrations of TiO_2 by fitting the experimental values to Eq. (7). The resulting k_{ap} are

Table 2
Kinetic constants estimated in this work

c_p	Intermediate model		Radiation model	
	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	Apparent k k_{ap} (min^{-1})	k corrected k' (einstein^{-1})
0	0.012	0.045	0.003	–
0.01	0.007	0.014	0.004	–
0.05	0.017	0.004	0.003	–
0.1	0.034	0.003	0.01	86.4
0.2	0.045	0.005	0.015	59.9
0.5	0.062	0.007	0.023	59.2
1	0.060	0.007	0.031	63.3
2	0.066	0.009	0.042	62.2

k_1 and k_2 for the intermediates model and k' for the radiation model.

shown in Fig. 6 and in Table 1. The trend of the values is a typical one in this situations and very similar to that one where the optimal concentration of TiO_2 was discussed on basis of the TOC conversion (see Fig. 2). After a fast growing of k_{ap} with c_p , it becomes more steady for values of c_p higher than 0.5 g TiO_2/L . As it can be seen in Fig. 6, the general trend of this curve is completely parallel to the trend of F_{abs}^{cat} presented in the above paragraph. It seems to indicate a clear relationship between the degradation rate and the useful absorbed light.

The experimental values were finally fitted to the new model (Eq. (7)). The resulting kinetic constants (k') are compiled in Table 2 and depicted in Fig. 6. It can be observed that the new kinetic constants are quite more invariable than the apparent ones. Thus, the model behaviour agrees notably with the hypothesis formulated: by considering the apparent kinetic constant (k_{ap}) as function of the light absorbed by the catalyst, a new kinetic constant (k') independent of the amount of TiO_2 was found.

The values of k' present a slight deviation for the experiment with less TiO_2 loaded. In that experiment, the degradation rate is quite slow and an important part is owned to the direct photolysis. When the concentration of the TiO_2 is increased, the degradation rate due to the photocatalysis increases rapidly and the contribution because of the photolysis can be underestimated. Thus, for the rest of values of c_p , k' is almost constant. Anyway, this deviation is not really important to invalidate the model because it happens for very low TiO_2 concentration that are not in the usual range of operation.

To sum up, the attempt to include the absorbed radiation into the kinetic model seems to be quite encouraging and the new models could explain more satisfactorily the behaviour of the system than the usual first-order kinetic models. k' has shown to be independent on the amount of catalyst loaded to the system. Furthermore, this constant is also independent on the radiation emitted by the lamp, since a variation in the radiation source would be automatically included in the term F_{abs}^{cat} .

It is normal to find difficult to compare photocatalytic works because of its strong dependence on the conditions of operation and set-up used. In this context, the obtained

kinetic constant k' can be a very useful parameter to compare photocatalytic processes independently of the operating device or the amount of catalyst used. Moreover, k' can be an interesting tool employed in the scaling-up of devices.

4. Conclusions

It has been proved that the heterogeneous photocatalysis using a suspension of TiO_2 can degrade effectively pollutants as DCP and can be a useful technique for the treatment and cleaning of wastewater. In 6 h of treatment with 2 g TiO_2/L loaded, more than 99% of DCP was degraded and a mineralisation up to 80% was achieved. In the experimental conditions tested, an optimal loading of 0.5 g TiO_2/L was fixed. The use of a bigger amount of TiO_2 do not enhance significantly enough the yield of the process.

It has been corroborated that pH is an important factor in the photocatalytic degradation mechanism. Different intermediate compounds and different removal of pollutants were detected depending on the pH. Thus, it is important to study the proper conditions of operation to find the pH which leads to an optimal degradation rate through compounds of low toxicity, if it is possible. In this work, it was found that the best degradation rate was for free pH (5.6).

An empirical kinetic model including the effect of intermediate compounds was presented. It tries to be more accurate for long-time reaction than the usual first-order kinetic models. It was fitted to the experimental data with good agreement. This model can be useful for scaling-up purposes.

Finally, a novel model containing the action of light was presented. In this case, a new term, which included the "useful" light absorbed by the TiO_2 , was added. This term was estimated in basis on actinometric experiments. The new model was fitted to the experimental data with remarkable results. From this new model, a new kinetic constant k' was obtained.

The new kinetic constant obtained is independent on the amount of catalyst loaded and on the source of radiation. k' can be a very useful tool in the scaling-up and comparison of different systems due to its simplicity and applicability. Thus, the results are satisfactory enough to encourage further research in this topic.

Acknowledgement

Authors are grateful to Spanish Ministry of Education and Culture (CICYT projects PPQ2001-3046 and PPQ2002-00565) for funds received to carry out this work.

References

- [1] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez, *Water Res.* 36 (2002) 1034.

- [2] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 219.
- [3] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today* 53 (1999) 51.
- [4] Y. Ku, C.-B. Hsieh, *Water Res.* 26 (1992) 1451.
- [5] J. Araña, J.A. Herrera Melián, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, A. Viera, J. Pérez Peña, P.M. Marrero Sosa, V. Espino Jiménez, *Catal. Today* 76 (2002) 279.
- [6] K. Chhor, J.F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 123.
- [7] K. Chiang, T.M. Lim, L. Tsen, C.C. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.* 261 (2004) 225.
- [8] R. Terzian, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995) 163.
- [9] J. Beltran De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres, *J. Hazard. Mater. B* 83 (2001) 255.
- [10] D.M. Blake, NREL/TP-510-31319, Colorado, USA, 2001.
- [11] N.C. Baird, *J. Chem. Educ.* 74 (1997) 817.
- [12] D. Chen, A.K. Ray, *Water Res.* 32 (1998) 3223.
- [13] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 145.
- [14] E.R. Carraway, A.J. Hoffmann, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 786.
- [15] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 134 (2000) 139.
- [16] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, *Chemosphere* 48 (2002) 1047.
- [17] M. Sturini, E. Fasani, C. Prandi, A. Albin, *Chemosphere* 35 (1997) 931.
- [18] H.D. Burrows, M.L. Canle, J.A. Santaballa, S. Steenken, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 67 (2002) 71.
- [19] M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, S. Yoshikawa, *Chem. Lett.* 29 (2000) 942.
- [20] N.I. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmitt, A.J. McQuillan, A.M. Mills, M.J. Ryan, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2358.
- [21] M.-C. Lu, G.-D. Roam, J.-N. Chen, C.-P. Huang, *Water Res.* 30 (1996) 1670.
- [22] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 1.
- [23] L. Vincze, T.J. Kemp, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 87 (1995) 257.
- [24] O.M. Alfano, D. Bahnemann, A.E. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, *Catal. Today* 58 (2000) 199.
- [25] T. Pandiyan, O. Martínez Rivas, J. Orozco Martínez, G. Burillo Amezcua, M.A. Martínez Carrillo, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 146 (2002) 149.
- [26] O.M. Alfano, M.I. Cabrera, A.E. Cassano, *J. Catal.* 172 (1997) 370.
- [27] R.J. Brandi, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *J. Adv. Oxid. Technol.* 3 (1998) 213.
- [28] R.J. Brandi, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 2817.
- [29] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20043.
- [30] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *J. Adv. Oxid. Technol.* 3 (1998) 220.
- [31] D. Curc6, S. Malato, J. Blanco, J. Giménez, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 44 (1996) 199.
- [32] D. Curc6, S. Malato, J. Blanco, J. Giménez, P. Marco, *Solar Energy* 56 (1996) 387.
- [33] D.H. Volman, J.R. Seed, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5095.
- [34] L.J. Heidt, G.W. Tregay, F.A. Middleton, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 1876.
- [35] M.A. Grela, et al. Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos, in: M.A. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Catálisis Heterogénea*, CYTED, La Plata, Argentina, 2001, p. 103 (Chapter 5).
- [36] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1.
- [37] M.-C. Lu, G.-D. Roam, Chen FJ.-N., C.-P. Huang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 76 (1993) 103.
- [38] A.J. Feitz, T.D. Waite, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 561.

- [39] P. Mazellier, E. Leroy, et al. *New J. Chem.* 26 (2002) 1784.
- [40] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115.
- [41] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [42] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 178.
- [43] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
- [44] A.E. Cassano, *Revista de la Facultad de Ingeniería Química*, 37, Santa Fe, Argentina, 1968, 469 pp.
- [45] M. Vicente, S. Esplugas, *Afinidad* 40 (1983) 453.
- [46] J.F. Rabek, *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, Part 2, John Wiley and Sons, New York, 1982 (Chapter 27).

5.2. "Photocatalytic Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis"

B. Bayarri, M.N. Abellán, J. Giménez y S. Esplugas
(2007) *Catalysis Today*, 129, 231–239.



Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis

B. Bayarri, M.N. Abellán, J. Giménez*, S. Esplugas

*Departament d'Enginyeria Química, Facultat de Química, Universitat de Barcelona,
C/ Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain*

Available online 17 September 2007

Abstract

In this work, photocatalytic and photolytic degradation of two model pollutants has been done. The chosen substances were 2,4-dichlorophenol (DCP) and sulfamethoxazole (SMOX), both with different absorptive properties in the UV range. The experiments were carried out under UV-A and concomitant UV-ABC radiation, studying the effect of each type of radiation on each type of degradation. Different kinetic orders were applied to the experimental series, results were fitted to the time and incident radiation. Also, the photon flow absorbed by the suspension and the quantum yield was measured for each condition tested. It was found that UV-ABC radiation can be more efficient than UV-A, although it depends also on the properties of the pollutant. It was demonstrated that the plotting of compounds degradation versus the incident UV radiation offers more accurate perspectives in establishing comparisons between different radiation sources. In this way, the conclusions are very similar to those obtained calculating the quantum yield, which is probably one of the best options to analyze a process.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Dichlorophenol; Sulfamethoxazole; Photocatalysis; Photolysis; UV radiation; Radiation wavelength; Quantum yield

1. Introduction

Heterogeneous photocatalysis has been one of the most studied oxidation processes over the last decades, because of its efficiency in the treatment of a wide variety of pollutants in wastewaters [1–3]. In these processes, TiO₂ is the most employed catalyst. As known, electron-hole pairs can be generated in titania when it absorbs radiation with an energy level higher than the one corresponding to the band gap (3.2 eV for titania), that is, radiation with a wavelength (λ) lower than 387 nm, corresponding to the UV region of the electromagnetic spectrum (200–380 nm). On the other hand, photolysis is other phenomenon that can take place, when a solution is irradiated. The mechanism of the photolysis is based on the fact that the chemical species undergo photochemical reactions, by which molecules are broken down into smaller molecules, merely through the absorption of light.

The photon flux necessary to initiate these processes can be supplied whether by the sunlight, or by artificial lamps. There is

a broad variety of artificial radiation sources when working at the laboratory: black, germicide, solar simulating lamps, etc. The most commonly used are usually high-, medium- and low-pressure mercury lamps, and xenon lamps, to generate UV radiation [4].

Photocatalytic studies are normally carried out under UV-A (320–380 nm) and UV-B (280–320 nm) radiation range [5,6], since this is the spectrum range of the solar radiation, in the UV range, arriving at the surface of the earth and photocatalysis is commonly understood as a process to be used with solar energy. In fact, the UV-C radiation emitted by the lamps mentioned above is normally cut off by filters or by the material of the photoreactor. On the contrary, very little work has been made under UV-C radiation to study the efficiency or parallel effects of photochemical reactions occurring. Chun et al. [7] studied the photocatalytic oxidation of phenol under UV light at $\lambda > 330$ nm and $\lambda > 200$ nm, and they obtained a slightly better response in the last case, both with and without catalyst. Matthews and McEvoy [8] obtained similar results, when working on the degradation of phenol and salicylic acid employing radiation of 254 and 350 nm. The considerably more effectiveness of 254 nm radiation was attributed to the shorter penetration capability of the higher energy photons, so there

* Corresponding author. Tel.: +34 934021293; fax: +34 934021291.

E-mail address: gimenez@angel.qui.ub.es (J. Giménez).

Nomenclature

A	Absorbance [–]
c	concentration of pollutant [mol/L]
DCP	2,4-dichlorophenol
F_{abs}	photonflow absorbed by the catalyst [Einstein/s]
F_0	reactor incident photonflow [Einstein/s]
f_λ	ratio of Einsteins of wavelength λ and total incident Einsteins (in the considered range)
k_r	DCP or SMOX first-order pseudokinetic constant considering incoming photonflow as independent variable [Einstein ⁻¹]
k_r^{TOC}	TOC zero order kinetic constant considering incoming photonflow as independent variable [mol/s]
k_t	DCP or SMOX first order pseudokinetic constant considering time as independent variable [s ⁻¹]
k_t^{TOC}	TOC zero order kinetic constant considering time as independent variable [mol/s]
l	distance that the light travels through the material (path length) [cm]
Q	incoming photons to the reactor [Einstein] in the considered part of the spectrum
q_y	quantum yield. [mol degraded/Einstein absorbed]
SMOX	sulfamethoxazole
T	Transmittance [–]
TDAB	low-pressure metal organic chemical vapor deposition titanium dioxide alumina beads
TOC	total organic carbon [ppm]
α	absorption coefficient or molar absorptivity. [L/(cm mol)]
λ	wavelength [nm]

were more electron-hole pairs available for the target compounds. Most recently, Puma and Yue [9] followed this trend and compared the effectiveness of UV-A and concomitant UV-ABC in the photocatalytic and photolytic degradation of 2-chlorophenol, obtaining a slight higher yield for the UV-ABC radiation. A similar study and results were obtained by Lee et al. [10] but using TDAB instead of TiO₂. Cao et al. [11] used different glass filters to work at 300 or 350 nm and degraded chlorfenapyr using photocatalytic and photolytic processes. Again, the 300 nm radiation demonstrated to be more efficient than the longer one. Some different results were obtained by Wong and Chu [12], who photodegraded alachlor by means of 254, 300 and 350 nm radiation, finding that the best quantum yield was obtained at 300 nm, followed by the one at 254 nm and finally 350 nm. In summary, it seems that the lower the wavelength of the radiation, the better efficiency is obtained, although some authors disagree about this point. Unfortunately, some of the studies do not consider the incident photonflow as an important parameter. When a filter is placed between the lamp and the reactor, part of the available radiation is lost, and therefore a lower degradation must be expected for the same time of irradiation. The same may occur when the lamp is

changed. It is also important to control the lamp aging, since spectral energy distributions and intensities can change along the time [13]. Actually, only Puma and Yue [9] and Wong and Chu [12] take some of these facts into account to some extent, and they do not come exactly to the same conclusions. Therefore, it is not totally clear from the previous literature, if the most energetic radiation is more efficient than the less energetic one or if the results are disguised by some other considerations.

When the effectiveness of photocatalysis and photolysis are compared in the degradation of wastewaters, the former usually yields to a higher degradation rate than the latter, due to the enhancing effect of the catalyst on the use of the light. It is a subject of discussion how much the photolysis interferes in the photocatalysis process, since it is important to know the extension of the photocatalytic process to understand it [12]. A first clue about the importance of the photolysis can be obtained comparing the absorbance spectrum of the target compounds with the emission spectrum of the lamp [14]. Obviously, if the compounds can absorb light in the region of the lamp emission, both the catalyst and the molecules will compete for the photons. Nevertheless, one of the two mechanisms, either photolysis or photocatalysis, may predominate in the process. How important is the photolysis on the photocatalytic process might be deduced from the study of the reaction pathways.

The aim of the present work is to determine the importance of the photolysis in a photocatalytic process, by studying the degradation of two organic compounds, under UV radiation of $\lambda > 235$ nm (UV-ABC) and $\lambda > 300$ nm (mainly UV-A). It is also focused on the effectiveness of each type of radiation in a photocatalytic process, paying special attention to the incoming and absorbed radiation in the system. To reach these goals, photooxidation of two model compounds (2,4-dichlorophenol (DCP) and sulfamethoxazole (SMOX)) has been done. These substances can absorb light until a wavelength of 315 nm. Although both compounds absorb approximately in the same range of the UV spectrum, SMOX retains quite higher amount of radiation than DCP. Thus, it is also possible to study the effect when working in a medium more or less avid for the entering radiation.

These chemicals are also chosen because both are typical and toxic pollutants, and SMOX is in addition an emerging pollutant. DCP is a key intermediate in the synthesis of the herbicide 2,2-DT, and it is classified as a toxic, non-biodegradable compound [15] and it is usually chosen as a representative of chlorophenol's family. SMOX is an antibiotic commonly used in the treatment of urinary tract infections [16].

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

The chemicals used in these experiments were 2,4-dichlorophenol (>98%, Merck), sulfamethoxazole (100%, Sigma), uranyl nitrate (98%, Panreac), oxalic acid (99.5%, Panreac), potassium permanganate (>99%, Panreac), acetonitrile (99.8%, isocratic grade for HPLC, Merck), orthophosphoric

acid (85%, Panreac) and Millipore water (Milli-Q Millipore system with a 18 M Ω /cm resistivity). TiO₂ Degussa P25 was used as catalyst.

As commented in the Introduction section, DCP and SMOX absorb radiation in a similar range of the UV spectrum, but sulfamethoxazole absorbs quite more radiation than DCP. Fig. 1 shows both absorption spectra, and it can be observed how DCP needs about four times the concentration of SMOX to reach the same absorptivity. f_{λ} is the fraction of incoming light absorbed by the pollutants. It is explained in more detail in Section 2.5.

2.2. Analytical methods

The DCP and SMOX concentrations were measured by using a Waters' HPLC (photodiode array detector 996, auto sampler 717, controller 600) equipped with Millennium software. The reverse-phase column was a Tracer Extrasil ODS2. The mobile phase was a mixture of water, acetonitrile and phosphoric acid (60:40:5%) isocratically delivered by a pump at a flow rate of 1 mL/min. The wavelength of the UV absorbance detector was 287 nm for DCP and 270 nm for SMOX. The total organic carbon was measured using a TOC analyzer (Shimadzu TOC-VCSN) provided with an auto-sampler. The DCP and SMOX spectrum were determined with a Spectrophotometer (Perkin-Elmer, Lambda 20) that supplies values of absorbance versus wavelength (λ). The samples were filtered before analysis by 0.22 μ m PVDF filters (Millipore).

2.3. Reactors and procedure

The experimental set-up was formed by a tubular reactor made of quartz, with a length of 26 cm and an inner diameter of 1.97 cm. This reactor was located in the axis of two parabolic mirrors in a Solar Simulator "Solarbox" from COFOMEGRA (Milan, Italy). Both mirrors ensured that all the radiation emitted by the lamp was mostly used and arrived perpendicularly to the reactor. The solution to be treated was recirculated to the reactor from a reservoir tank, the temperature of which was controlled by means of a thermostatic bath (Selecta Frigiterm S382, Abrera, Barcelona, Spain). This design allowed controlling the temperature in the whole system. The source of radiation was a Xenon lamp (PHILIPS XOP-15- OF, 1000 W), whose spectrum is very

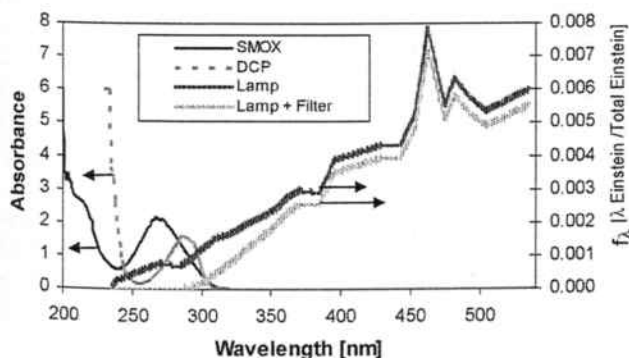


Fig. 1. Absorbance spectrum of DCP and SMOX (right axis) and lamp spectrum when the filter is placed (UV-A radiation) and without the filter (UV-ABC) (left axis). [DCP] = 120 ppm [SMOX] = 30 ppm.

close to the solar one in the UV range. It was placed in the upper part of the Solarbox, also in the axis of the parabolic mirrors [17].

Carrying out the photodegradation experiments, solutions of 2,4-dichlorophenol and sulfamethoxazole were prepared (100–120 mg/L), loaded in the reservoir tank (1 L) and circulated through the system (27.5 mL/s) in the darkness together with 0.5 g TiO₂/L to ensure that the adsorption equilibrium was achieved (after 15 min, both the 2,4-dichlorophenol and SMOX concentrations remained practically constant). Then the light was turned on and the photodegradation started. Periodic samples were taken to monitor the process. All the experiments were made at free, non-buffered pH.

2.3.1. Filters limiting spectrum of xenon lamp

The experimental set-up explained above was operated with and without limiting radiation filters. Two spectral distributions were studied:

- Light emission starting at 235 nm (UV-ABC), which corresponds to the experiment carried out *without any filter*.
- Light emission starting at 300 nm (mainly UV-A), which corresponds to the experiment carried out *with a soda-lime glass UV filter* placed in a filter support system.

Fig. 1 shows the spectral distribution of the lamp radiation either alone or using the filter.

2.4. Actinometric experiments

Actinometric experiments were performed to determine the amount of radiation emitted by the lamps and transferred into the reactors. The method is based on the well-known photochemical decomposition of oxalic acid in the presence of uranyl [18]. On basis of the available data (reactor geometry, lamp spectrum and quantum yield), the incident photon flow for the different conditions was found [19]. They are shown in Table 1.

An annular reactor was used to estimate the photonflow absorbed by the suspension in each experimental condition. The actinometric solution was placed in the outer jacket and the studied suspension was placed in the inner reactor. By difference with a blank of water, it was possible to determine the radiation absorbed both by the catalyst and the solution. This method has been explained in detail elsewhere [20]. The absorption values are also shown in Table 1.

2.5. Estimation of photonflow absorbed by the solutions

When no catalyst was loaded to the wastewater, the actinometric method was not sensitive enough to measure the photonflow absorbed by the studied pollutants with an acceptable degree of error. Therefore, to estimate the photonflow absorbed by the solutions of DCP and SMOX, it was assumed they followed Beer–Lambert's law:

$$A = -\log(T) = \alpha \times l \times c \quad (1)$$

where A is the absorbance (measured directly by the spectrophotometer), T is the transmittance, α is the absorption

Table 1

Incident and absorbed photonflow (into brackets, the % of light absorbed by the medium in the UV range), kinetic constants fitted vs. time, regression coefficient for each lineal fitting, and accumulated UV radiation and quantum yield for DCP and SMOX removal

	Radiation UV-ABC				Radiation UV-A			
	0 g TiO ₂ / L + DCP sol	0.5 g TiO ₂ / L + DCP sol	0 g TiO ₂ / L + SMOX sol	0.5 g TiO ₂ / L + SMOX sol	0 g TiO ₂ / L + DCP sol	0.5 g TiO ₂ / L + DCP sol.	0 g TiO ₂ / L + SMOX sol	0.5 g TiO ₂ / L + SMOX sol
Incident $F_0 \times 10^6$ UV [Einstein/s]	6.30	6.30	6.30	6.30	4.41	4.41	4.41	4.41
Absorbed $F_{abs} \times 10^6$ UV (f_λ) [Einstein/s]	0.61 (9.8%)	5.31 (84.4%)	2.3 (37%)	5.46 (86%)	0.05 (1.2%)	3.71 (84.2%)	0.28 (6.5%)	3.88 (88%)
$k_t \times 10^4$ [min ⁻¹]	29.8	67.2	144.0	66.7	2.6	38.0	13.2	33.2
R^2	0.996	0.977	0.983	0.994	0.972	0.999	0.985	0.999
$k_t^{TOC} \times 10^7$ [mol/min]	11.6	84.4	25.3	25.4	0.5	52.0	3.5	18.5
R^2	0.928	0.997	0.984	0.935	0.999	0.999	0.990	0.950
k_r [Einstein ⁻¹]	7.9	17.8	38.1	17.6	1.0	14.3	5.0	12.5
R^2	0.996	0.977	0.983	0.994	0.972	0.999	0.985	0.999
k_r^{TOC} [Einstein/mol]	3.1	22.3	6.7	6.7	0.22	19.6	1.3	7.0
R^2	0.928	0.997	0.984	0.935	0.999	0.999	0.990	0.950
qy % [mol/Einstein]	6.1	1.6	7.9	1.0	6.3	1.3	3.8	0.7
qy ^{TOC} % [mol/Einstein]	3.1	2.6	1.8	0.8	1.4	2.3	2.0	0.8

coefficient or the molar absorptivity of the absorber, l is the distance that the light travels through the material (the path length) and c the concentration of pollutant.

The absorbance was measured by means of a spectrophotometer, in a 1 cm path length cuvette. Thus, the absorptivity could be calculated for each wavelength. Using the Eq. (1), the fraction of light absorbed by the pollutants (f_λ) could be estimated, in a system like the reactor employed (1.97 cm inner diameter and 125 ppm of diluted pollutant), assuming that the entire light was incoming perpendicularly to the reactor due to the collector effect. Obviously, f_λ was calculated for each wavelength by using the spectrum emitted by the xenon lamp. The amount of the incoming UV radiation (with and without filter) absorbed by DCP, was about 1.2% and 9.8%, respectively, and on the other hand, SMOX absorbs 6.5% and 37% of the incoming UV radiation with and without the filter. These values were multiplied by the incoming UV radiation flow obtaining the absorbed UV radiation F_{abs} , was calculated, as shown in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Degradation experiments

Fig. 2 depicts the photocatalytic and photolytic degradation of DCP when using UV-ABC and UV-A as radiation source. All the series are plotted versus time and the removal of DCP and TOC is included. The photocatalytic experiments with UV-ABC reach a higher degradation and mineralization of DCP, in agreement with most of the results found in the literature. Actually, the photocatalytic DCP degradation and the TOC removal was about 20% higher with UV-ABC than with UV-A. In case of the DCP photolysis, the observed degradation was about 60% by using UV-ABC, and about 10%, when using UV-A radiation. This value was expected since DCP does not practically absorb in this spectrum range. Finally, it is

noteworthy, although it is common for UV-C wavelengths, to point out that the TOC removal using photolysis was less than 10% for both radiation types, probably due to the formation of some intermediates which cannot be photolytically degraded in this range of radiation. If both processes are compared, photocatalytic process is always much faster than the photolytic degradation of DCP. Therefore, it is obvious the interest of using photocatalysis in the treatment of this type of pollutant.

As it was previously mentioned, it is very important, when working with photocatalysis, to consider the arriving radiation at the system. When the influence of this parameter is considered, the interpretation of the experimental results can change. Thus, Fig. 3 represents the same degradation experiments shown in

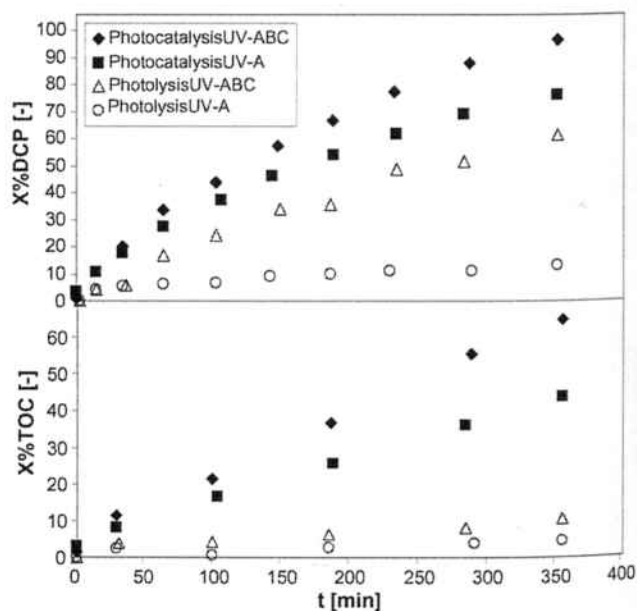


Fig. 2. DCP (upper box) and TOC (lower box) conversion vs. time, using UV-A and UV-ABC radiation in photocatalytic and photolytic experiments. Experimental conditions as detailed in Section 2.3.

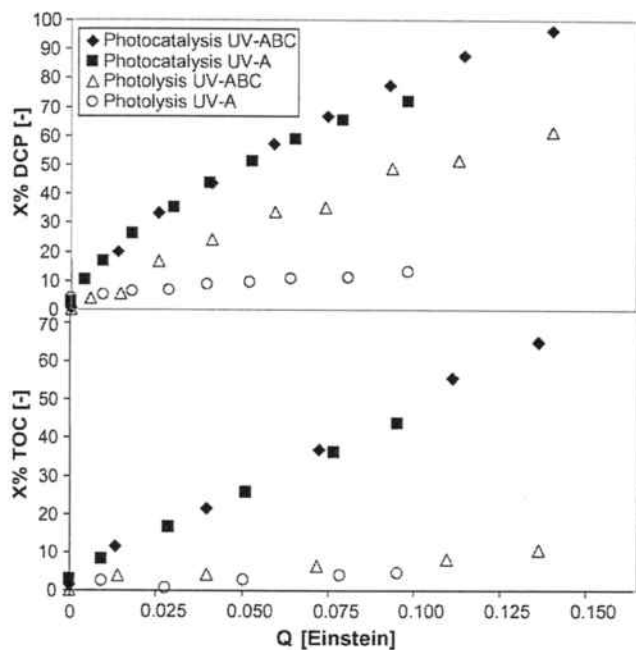


Fig. 3. DCP (upper box) and TOC conversion (lower box) vs. accumulate incoming UV radiation " Q ", using UV-A and UV-ABC radiation in photocatalytic and photolytic experiments. Experimental conditions as detailed in Section 2.3.

Fig. 2, but the degradation and the TOC are represented versus the accumulated incident radiation.

This parameter, as explained in the previous section, was determined by means of actinometric experiments and presented in Table 1 as "incident F_0 ". It is interesting to remark that only a 70% of the emitted UV radiation arrives at the system when the filter was placed. Although the value of F_0 is not actually the radiation absorbed by the TiO_2 (the useful one), it is much more accurate to represent the degradation experiments versus this variable (Q) instead of time, being the experiments compared much more precisely. In this way, Fig. 3 shows that the degradation of DCP using UV-A is much closer to that obtained when using UV-ABC, if only the incoming UV radiation is considered.

If the TOC is analyzed, the obtained results are practically the same when UV-A or UV-ABC radiation is used, for both photocatalysis and photolysis. Thus, it has been proved that the conclusions found when plotting the experiments versus time or F_0 may be different. Hence, it is important to pay attention to the amount of UV radiation arriving to the system, and it must be carefully considered when different radiation sources are employed or the photonflow is not constant (e.g. if sunlight is used).

The experiments of SMOX degradation versus time are presented in Fig. 4. All the conditions and graphics are equivalent to those shown for DCP. In these experiments, the behavior of the series is different to that found for DCP. SMOX degrades faster in the experiments without TiO_2 and with UV-ABC, and it has been completely degraded in 200 min. This agrees the fact that SMOX absorbs about four times more radiation than DCP in this part of the spectrum (see Fig. 1 and Section 2.5), being more easily photolytically degraded. Actually, photolysis is still faster than

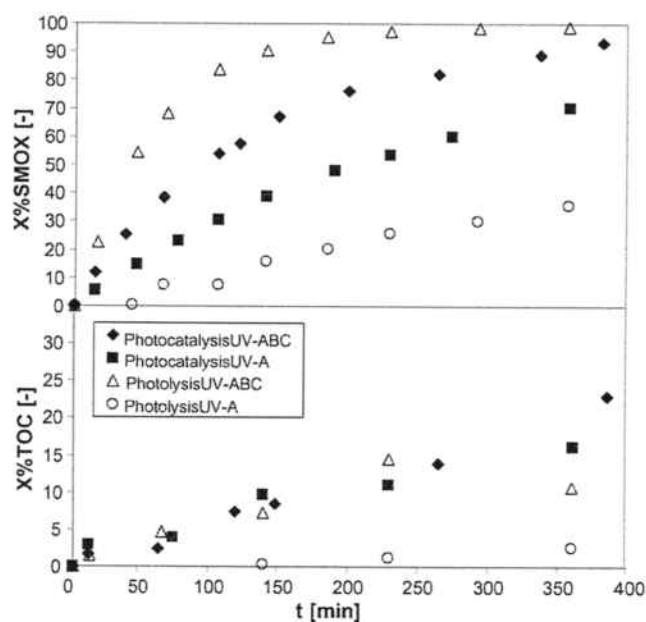


Fig. 4. SMOX (upper box) and TOC conversion (lower box) vs. time, using UV-A and UV-ABC radiation in photocatalytic and photolytic experiments. Experimental conditions as detailed in Section 2.3.

photocatalysis when UV-ABC radiation is used, probably because the catalyst absorbs an important part of the UV spectrum (so there is no much available radiation for the SMOX photolytic degradation) but photocatalysis is not so efficient as photolysis. This point will be developed later. When the filter is placed, the photolytic degradation of SMOX decreases dramatically, since a very small fraction of light may be absorbed. If the photocatalytic experiments with TiO_2 are compared, the series using concomitant UV-ABC radiation are again much faster than the series using UV-A radiation. Fig. 4 shows also that all the series of TOC mineralization present a similar trend. All the series exhibit a moderate disappearance rate and only the experiments done without catalyst and with UV-A radiation are practically zero. The rest of them are quite similar, although the photocatalytic experiment with UV-ABC radiation seems to be slightly faster than the others.

If SMOX degradation is presented versus the incoming energy Q (Fig. 5), trends do not change as clearly as in the case of DCP. Photolysis is again the fastest way to degrade SMOX with UV-ABC radiation, followed by photocatalysis with UV-ABC radiation, photocatalysis with UV-A radiation and photolysis with UV-A radiation. In spite of this fact, the differences between all the series are not so large when the experiments are plotted versus Q , as in the case of DCP series. If TOC is analyzed, all the experimental series are quite similar for all the tested conditions and only the experiments carried out without catalyst and with UV-A radiation were clearly slower. TOC mineralization was much slower than that corresponding to DCP mineralization due to the presence of some intermediates not easily attacked by the radicals or to the more complicated structure of SMOX. Therefore, SMOX mineralization requires a longer time of operation.

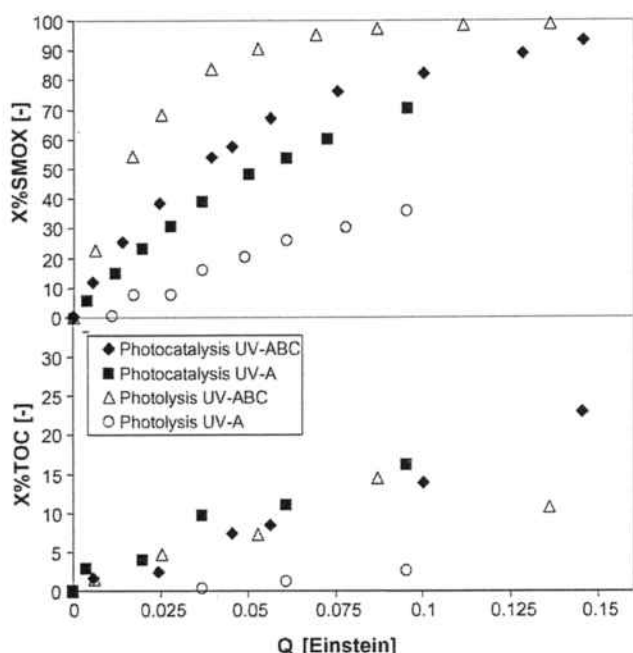


Fig. 5. SMOX (upper box) and TOC conversion (lower box) vs. accumulate incoming UV radiation “ Q ”, using UV-A and UV-ABC radiation in photocatalytic and photolytic experiments. Experimental conditions as detailed in Section 2.3.

3.2. Kinetic fitting

For a more objective analysis, all the series were fitted to different kinetic equations. In the case of the DCP and the SMOX degradation, the experimental series were fitted to a typical first order kinetic equation:

$$r = k \times c \quad (2)$$

where r is the degradation rate of the substance, k is the pseudo-first order kinetic constant and c the pollutant concentration. The decay of SMOX and DCP versus time was fitted to the kinetic model and k_t [min^{-1}] (see Table 1) was obtained. It was also fitted to the decay versus Q , and then k_r [Einstein^{-1}] (see Table 1) was obtained.

The TOC mineralization series were fitted to a zero order kinetic model:

$$r^{\text{TOC}} = k^{\text{TOC}} \quad (3)$$

where r^{TOC} is the mineralization rate of TOC and k^{TOC} is the zero order kinetic constant. Analogously, the kinetic model was fitted to a decay of TOC versus time and Q . Thus, k_t^{TOC} and k_r^{TOC} were obtained for each pollutant and each type of radiation. (see Table 1). All the series fitted quite satisfactorily to the proposed equations, so the obtained kinetic constants seems to be appropriate to compare the effectiveness of all the conditions tested.

Once Figs. 2–5 have been analyzed, all the assumptions previously proposed are confirmed by the calculated values of the kinetic constants. When the kinetic constants were fitted employing time as variable, always the concomitant UV-ABC

radiation proved to be faster than UV-A radiation, for both the disappearance of the target compound and the TOC. The difference can be up to 10 times higher for the photolytic k_t 's of DCP. The minor differences found between UV-A and UV-ABC are for photocatalytic kinetic constants (between 1.2 and 2 times higher), but also in these ones, the use of the full spectrum leads to a best performance. In the case of the degradation of DCP, the photocatalytic kinetic constants k_t are 2 and 14 times higher than the photolytic ones when using UV-ABC and UV-A, respectively. Obviously, DCP practically does not absorb UV-A radiation, and it cannot be directly degraded. Thus, the difference regarding the photocatalysis is very important. If the behavior of SMOX is analyzed, it is found again that the kinetic constant for the photolysis with UV-ABC radiation is the highest one. It is obvious that if the light source provides UV-ABC radiation, is better to operate without catalyst because the degradation becomes less effective. However, if the radiation source is UV-A (e.g. sunlight), kinetic constants show that photocatalysis is about 2.5 times better than photolysis.

If the kinetic constants are fitted to the incident UV radiation (k_r), the difference between the constants k_r is not as significant as in the last case. As it was already seen in the plotting of the experimental data, UV-ABC radiation proves to be again more effective than UV-A, but these results are not as clearly better as the ones fitting with time. The differences between both photolytic kinetic constants k_r are still quite important, but it is only due to the fact that SMOX and DCP absorbs scarcely in the UV-A region, and the direct photolysis can hardly practically take place. On the other hand, if the photocatalytic k_r 's are compared, the difference between the use of UV-A and UV-ABC is not so significant. In the case of DCP, photocatalytic k_r and k_r^{TOC} when using UV-ABC were 40% higher than when UV-A is used. Meanwhile, k_r and k_r^{TOC} were only 15% higher when using UV-ABC radiation. Something similar can be concluded analyzing the SMOX degradation kinetic constants: if the photocatalytic process is considered, the difference between the kinetic constants comes from 50 to 30%, fitting to time or radiation, respectively. Besides, the obtained photocatalytic k_r^{TOC} for SMOX removal with UV-A radiation is still slightly higher than with UV-ABC. These conclusions were quite expected because the incident radiation when the filter is placed is not the same. However, they are highlighted here since a lot of literature references present experimental data only versus time, although it would be much more accurate to consider the entering radiation, especially when different radiation sources are used. As it was mentioned in Section 1, some authors do not forget this aspect of the study. However, the importance of incident useful radiation is sometimes wrongly underestimated. It is also important not to rely only on the power data supplied by the manufacturer of the lamp, because it could not be very accurate or it could change along the time due to the aging of the lamp. Therefore, the best option is always to carry out some periodical actinometric or radiometric measurements in order to be precise in the estimation of the incident photonflow, which is a key variable of the process.

3.3. Absorbed photons flow and quantum yield

In the Sections 2.4 and 2.5 it was briefly explained the measurement of the absorbed radiation by the TiO_2 . The results are presented in Table 1, showing that the SMOX and DCP suspensions practically absorb the same amount of radiation, around 85% of incident UV light and also absorb approximately the same fraction of UV-ABC and UV-A radiation. According to some authors [21,22], TiO_2 presents a maximum absorbance around 300 nm. This absorbance decreases faster for higher wavelengths than for lower ones. Hence, it would be expected that the absorbed fraction of UV-A radiation was a little bit lower than the fraction considering the entire spectrum (UV-ABC). The TiO_2 absorbance in each part of the spectrum may not be as different as it was expected or the fraction of UV-BC (about a 30% of the total UV light) is not important enough to modify the overall values.

Another fact to point out is related to the effect of solved substances in the suspension when total absorption is considered. Although SMOX absorbs almost four times more UV radiation than DCP, within the same wavelength range, it does not seem to affect the total absorption of the suspension: regardless of the characteristics of tested substances, the final amount of UV absorbed radiation was always the same. A possible explanation is the lost of a part of the incident radiation, due to the back scattering, but the fraction "entering" the reactor is absorbed either by the TiO_2 or by the solution. The fraction of back-scattered light would be only a consequence of the amount of TiO_2 present in the suspension since the chosen homogeneous solutions do not present a high refraction index. Therefore, for this type of compounds the amount of radiation absorbed is probably only controlled by the catalyst loaded to the system. Unfortunately, it is not possible to determine in this work which fraction of light is absorbed by the catalyst and which fraction is absorbed by the solution. However, in the next section, on the basis of the found intermediates, some predictions may be attempted. Due to the strong absorption of UV light by TiO_2 , it can be expected that the catalyst absorbed most of the entering radiation.

Once the absorbed photons flow and the degradation rates are known, the quantum yield can be calculated at the different tested conditions. In the case of the degradation of DCP and SMOX, the quantum yield has been calculated as the ratio of the initial degradation rate and the photons flow absorbed by the suspensions. Initial degradation rate has been chosen since, in this period, there is no interference with the intermediates generated. Thus, the obtained quantum yield will be much more accurate because it only includes the degradation of the target compound. In the case of the TOC mineralization, since it follows a zero order kinetic and includes all the organic matter in the solution, the quantum yield has been calculated as the direct ratio of the degradation rate and the absorbed photon flow. The obtained quantum yields are shown in Table 1. Analyzing the results, it can be checked that all the quantum yields referred to photolysis are from two to eight times higher than those referred to photocatalysis. It seems that photolysis is much more efficient than photocatalysis but, unfortunately,

these compounds absorbs considerably less light than TiO_2 , becoming the overall photolytic degradation rate slower than the photocatalytic one.

If the effectiveness of each type of radiation is compared in the photocatalytic series, it is found that, in general, UV-ABC radiation exhibits a better quantum yield than UV-A. In spite of this, the difference of effectiveness shown by the two types of radiation was not so high as other authors reported elsewhere [7,9,11]. In the case of DCP, the photocatalytic quantum yield using concomitant UV-ABC radiation was about 20% higher than the one using UV-A. If SMOX values are examined, this difference increases up to 30%. Some authors [8,9] consider that this effect may be due to a lower recombination of electrons and holes in TiO_2 when using UV-ABC radiation, since the lower wavelengths present a minor penetration capacity. Hence, the distance to the surface is shorter and there is not so much time for the recombination.

When TOC mineralization is considered, the differences of quantum yields for each type of radiation are much lower. For DCP mineralization, the quantum yield obtained by using UV-ABC radiation is only 10% higher than that using UV-A. In the case of SMOX mineralization, there is almost no difference and both types of radiation show a similar capacity of mineralization. Obviously, TOC mineralization is a complex issue, since several compounds are present in the solution with different relations and crossed effects. It is possible to find substances which either are difficult to be removed or present a slow degradation rate and, therefore, the mineralization rate will be also slower.

The type of radiation employed seems to affect the photolytic process in a different manner. With regards to DCP degradation, a similar quantum yield was obtained by using UV-A and UV-ABC radiation. However, TOC mineralization proved to be 54% faster when UV-ABC radiation was used. The quantum yield for the SMOX degradation rate was 50% higher if UV-ABC radiation was used, but the TOC mineralization was slightly lower. Thus, type of radiation seems to affect each substance in a different way, probably depending on the degradation pathway and characteristics of the initial compound and intermediates. The generated intermediates may absorb strongly in a specific region of the spectrum, changing the measured results. Hence, general conclusions could not be established on the effect of the radiation on the photolysis, since they may be different for each substance. When it is accurately calculated, the quantum yield is a parameter generally accepted as an objective and independent way for the evaluation of efficiency of a process. It is noteworthy that the ratios of the quantum yields are much more similar to the ratios of the kinetic constants obtained by using the incident radiation than those obtained by fitting the degradation rates to time. Thus, it is confirmed again the convenience of using the incident radiation when comparisons between different processes or systems were carried out.

3.4. Analysis of the intermediates

In Fig. 6, two chromatograms of DCP and SMOX degradation are shown. The chromatograms correspond to the photocatalytic experiments when using UV-A and UV-ABC

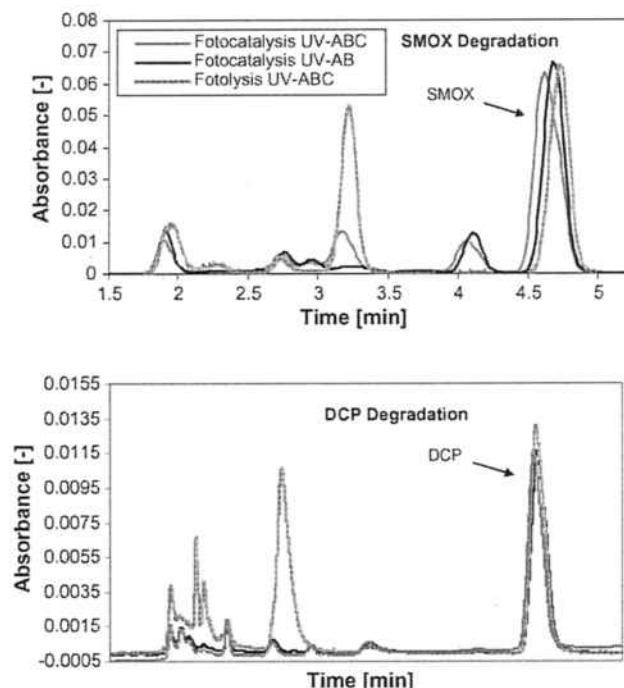


Fig. 6. SMOX (upper box) and DCP (lower box) chromatograms at the same degradation values, series with photocatalysis + UV-A, photocatalysis + UV-ABC and photolysis + UV-ABC are shown. The last peak of each box corresponds to the target compound.

radiation and the one obtained in the photolytic experiment done with UV-ABC radiation, all of them at the same degradation level of the target compound. In the case of DCP degradation, both experiments done with TiO_2 present exactly the same chromatogram, regardless of the type of the radiation used. Therefore in both cases the degradation pathway is the same. Previously it has been proved that the photolytic degradation of DCP is negligible when using UV-A radiation. Thus, it can be assumed that, in the series done with TiO_2 and UV-A, the entire degradation is due to the photocatalytic process. According to this, the fact that the chromatogram of the photocatalytic experiment done with UV-ABC radiation is equal to its analogous done with UV-A would indicate that in both cases the dominant process is photocatalysis, and photolysis is not important. It can be confirmed analyzing the chromatogram of the photolytic experiment. There is a characteristic intermediate at 5.5 min which is not present in the experiments carried out with TiO_2 (it was verified by comparing the residence time and the absorbance spectrum). Thus, the minor importance of photolysis in DCP degradation seems to be clear also when UV-ABC radiation is used.

In the case of SMOX degradation, some differences turn up. Again, the chromatograms of both photocatalytic experiments are very similar. However, when the photocatalysis is done with UV-ABC radiation, a new peak appears. This peak is not present in the chromatogram of the photocatalysis done with UV-A radiation. If the chromatogram of the photolytic experiments is now analyzed, this new peak is a characteristic peak of the photolytic degradation pathway of the SMOX. Therefore, it seems clear that the oxidation is due to

concomitant photolysis and photocatalysis. It is difficult to estimate the importance of each process in the overall degradation of the pollutant. However, a rough estimation can be done. In the case of the photocatalytic degradation, the common peak owns an area about five times smaller than the area found for the same peak in the photolytic experiment (considering the same decay of SMOX). Therefore, if it is considered that the rate of the photolytic process is proportional to the presence of this intermediate, photolysis would be responsible of 20% of the SMOX degradation in the experiments done with TiO_2 and UV-ABC radiation. Obviously, it is a risky assumption, since the intermediate can be also degraded photocatalytically. However, it can give an idea on the importance of photolysis in a photocatalytic process like this and the importance of the absorbance presented by the solution in which the catalyst is suspended.

4. Conclusions

A deep comparison of the efficiency of UV-A and UV-ABC in photocatalytic and photolytic degradation has been done, using SMOX and DCP as model pollutants. It has been proved that UV-ABC radiation is more effective than UV-A, although when the incident UV radiation is used instead of time in order to present the results, the enhancement is proved not to be so important. Thus, best results were obtained when calculations are made using the UV radiation arriving at the reactor instead of time. The SMOX and DCP decay were fitted to a first order kinetic model, meanwhile the TOC mineralization of both were fitted to a zero order kinetic model. In all cases, the fitting was quite successful. It was found that photocatalysis is always faster than photolysis when operating with UV-A radiation. When operating with UV-ABC radiation, SMOX proved to be degraded faster with photolysis, probably because this substance absorbs a lot of radiation. The photonflow absorbed by the solutions/suspensions was also estimated. It was found that the suspensions absorbed approximately the same fraction of incident radiation, independently of the optical properties of the tested substances dissolved in the solution (about 85% of UV radiation), and this value was also the same for UV-A and UV-ABC radiation. Quantum yield for the different conditions tested were calculated, and photolysis presented a higher quantum yield than photocatalysis. The ratios of the quantum yields were closer to the ratios of k_r and k_t^{TOC} than to k_t and k_t^{TOC} . This fact shows again that is better to use the UV radiation arriving at the reactor, instead of time of the experiment, at least when different radiation sources or systems are used or the photonflow is not the same. Finally, a brief analysis of the intermediates was done. For DCP, which absorbs moderately in the UV range, the predominant degradation pathway is the photocatalytic one, for both UV-A and UV-ABC radiation. However, for SMOX, which absorbs up to four times more than DCP in the same region, photolysis seems to compete with photocatalysis in the degradation of this pollutant when UV-ABC radiation is used. It was roughly estimated that photolysis may be responsible of 1/5 of the degradation in some moments of the process.

Acknowledgement

Authors are grateful to Spanish Ministry of Education and Science (CICYT Projects CTQ2004-02311/PPQ and CTQ2005-0446/PPQ) for funds received to carry out this work.

References

- [1] D.M. Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, (Update Number 4), NREL/TP-510-31319, National Renewable Energy Laboratory Golden Co., November 2001.
- [2] J.M. Herrmann, *Top. Catal.* 34 (1–4) (2005) 49.
- [3] D.F. Ollis, *C.R. Acad. Sci. II C* 3 (6) (2000) 405.
- [4] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, *Appl. Catal. B* 47 (4) (2004) 219.
- [5] B. Toepfer, A. Gora, G. Li Puma, *Appl. Catal. B* 68 (3–4) (2006) 171.
- [6] G. Sivalingam, M.H. Priya, G. Madras, *Appl. Catal. B* 51 (1) (2004) 67.
- [7] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, *Chemosphere* 41 (8) (2000) 1205.
- [8] R.W. Matthews, S.R. McEvoy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 66 (1992) 355.
- [9] L.P. Puma, P.L. Yue, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5594.
- [10] D. Lee, A.S. Scott, A.S. Sciombato, S. Jung, L.J. Krutz, *J. Agric. Food Chem.* 51 (9) (2003) 2659.
- [11] Y. Cao, J. Chen, L. Huang, Y. Wang, Y. Hou, Y. Lu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 233 (2005) 61.
- [12] C.C. Wong, W. Chu, *Chemosphere* 50 (2003) 981.
- [13] N.Z. Searle, P. Giesecke, R. Kinmonth, R.C. Hirt, *Appl. Opt.* 3 (8) (1964) 923.
- [14] M. Addamo, A. Augugliaro, A. Di Paola, E. Garcia-López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, *J. Appl. Electrochem.* 345 (2005) 765.
- [15] EC Decision 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of November 20, 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC (L 331 of 12-12-2001).
- [16] USP DI. Drug Information for the Health Care Professional, vol. I, 15th ed., Rockville Md, Maryland, 1995, p. 2542.
- [17] B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó, S. Esplugas, *Cat. Today* 101 (2005) 227.
- [18] J.F. Rabek, *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, John Wiley and Sons, Belfast, 1982, p. 937, chapter 27.
- [19] D. Curco, S. Malato, J. Blanco, J. Gimenez, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44 (2) (1996) 199.
- [20] B. Bayarri, E. Illana, D. Curcó, J. Giménez, S. Esplugas, Approach to the TiO₂-light interaction in the heterogeneous photocatalysis, in *Proceedings of 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, A. Vogelpohl, M. Sievers, S.U. Geissen (Eds), Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, ISBN 3-89720-860-1, pp. 201–205.
- [21] D. Vione, C. Minero, V. Maurino, M.E. Carloti, T. Picattonotto, E. Pelizzetti, *Appl. Catal. B* 58 (1–2) (2005) 79.
- [22] C. Wang, J. Rabani, D.W. Bahnemann, V. Dohrmann, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (1–3) (2002) 169.

5.3. "Optical Properties of TiO₂ Suspensions: Influence of pH and Powder Concentration on Mean Particle Size"

S. Yurdakal, V. Loddo, B. Bayarri, G. Palmisano, V. Augugliaro, J. Giménez y L. Palmisano
(2007) *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 7620-7626..

Optical Properties of TiO₂ Suspensions: Influence of pH and Powder Concentration on Mean Particle Size

Sedat Yurdakal,[†] Vittorio Loddo,^{*,‡} Bernardi Bayarri Ferrer,[§] Giovanni Palmisano,[‡] Vincenzo Augugliaro,[‡] Jaime Giménez Farreras,[§] and Leonardo Palmisano[‡]

Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, Yunus Emre Kampüsü, 26470 Eskişehir, Turkey, "Schiavello-Grillone" Photocatalysis Group, Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Università di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy, and Departament d'Enginyeria Química, Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

The optical properties of photocatalytic suspensions, that is, the absorption and scattering coefficients, depend on the effective size of particle agglomerates. This work aimed to investigate if the pH and powder concentration affect the particle size and eventually the optical properties of suspensions. Aqueous suspensions of commercial TiO₂ powders irradiated by monochromatic light have been optically characterized by measuring the transmitted photon flow as a function of catalyst mass and by applying an asymptotic form of the Kubelka–Munk solution of the radiative transfer equation. It was found that equal masses of catalyst at different pH and concentration values show different particle size distributions and therefore different optical properties. Moreover, the quantum yield for the photocatalytic reaction of phenol was determined for each catalyst and pH.

1. Introduction

Heterogeneous photocatalytic processes are generally carried out by using semiconductor catalyst particles suspended in aqueous solution and irradiated by monochromatic or polychromatic light with energy that exceeds the band gap of the used material. Among the various semiconductor oxides TiO₂ in the anatase phase (band gap energy $E = 3.2$ eV corresponding to 382 nm light) has been widely used¹ because of its high photostability, efficiency, and low cost and has proven to be able to decompose many organic and inorganic compounds to carbon dioxide, water, and mineral acids.

The basic principles of heterogeneous photocatalysis are well-established² even if, as a result of the inherent complexity of photocatalytic processes, there are still open questions concerning the role of the active species³ responsible for the photocatalytic reactions (HO• radicals and/or positive holes) and whether the reaction takes place on the surface or in solution.⁴ The applicative aspects of this technology are being also investigated with particular attention devoted to the optimization of the process operative conditions. On this ground it is necessary to know the optical properties of photocatalytic suspensions under real working conditions^{5–11} for evaluating the energetic efficiency of different photocatalytic systems and therefore for correctly comparing them.

The catalyst particle size plays an essential role in determining the optical properties of the suspension and consequently the radiant field inside the photoreactor.^{7,8} In water the TiO₂ catalyst is not dispersed as primary particles but as solid aggregates,⁵ called secondary particles; in fact, regardless of the primary particle size, there is particle aggregation¹¹ which depends on catalyst concentration and on factors such as the charge density/potential of the particle surfaces and van der Waals forces.

Indeed the presence of small catalyst particles suspended in the liquid phase causes scattering and absorption phenomena⁹

whose extent depends not only on catalyst concentration¹⁰ but also on physical and chemical properties of the catalyst powders. The kinetics of photocatalytic reaction is affected in a complex way both by the reactant and product concentrations and by the distribution of the radiant field inside the system,¹² so it may be concluded that the optical properties of the suspension eventually affects the performance of the photocatalytic process.¹³

To determine the optical properties of commercial polycrystalline TiO₂ catalysts suspended in water and irradiated by monochromatic radiation, a new approach has been applied.^{14–19} The values of absorption and scattering coefficients are obtained by measuring the incident and transmitted photon flows, determining the transmittance of the suspension as a function of the mass of the catalyst. An approximated form of the hyperbolic solution of the radiation transfer equation obtained by Kubelka and Munk can be applied for optically thick media; this solution assumes a simple expression of the kind of Lambert–Beer law with two adjustable parameters from which the optical coefficients can be readily calculated.²⁰

This paper aims to investigate if the pH of the solution and the amount of catalyst in the suspension may affect the mean particle size and therefore the optical properties of the suspension. Three commercial TiO₂ specimens have been used both for the optical characterization runs and for the reactivity runs which allowed to determine the quantum yield for the used test reaction, that is, the photocatalytic oxidation of phenol.

2. Experimental Section

2.1. Materials. The following commercial TiO₂ samples were used: Degussa P25 (80% anatase, 20% rutile, specific surface area, SSA, 50 m²·g⁻¹), Merck (100% anatase, SSA 10 m²·g⁻¹), and Tioxide A (100% anatase, SSA 8 m²·g⁻¹); all samples were used as received from the factory. All the chemicals used were reagent grade (Aldrich).

2.2. Apparatus. The experimental apparatus mainly consists of a radiation source and a photoreactor. An illuminator–collimator (Oriel Corporation, U.S.A.) equipped with a 1000 W high-pressure Hg lamp (L5173 Hanovia) and a monochro-

* To whom corresponding should be addressed. Tel.: + 39 091 6567221. Fax: + 39 091 6567280. E-mail: loddo@dicpm.unipa.it. URL: www.dicpm.unipa.it.

[†] Anadolu Üniversitesi.

[‡] Università di Palermo.

[§] Universitat de Barcelona.

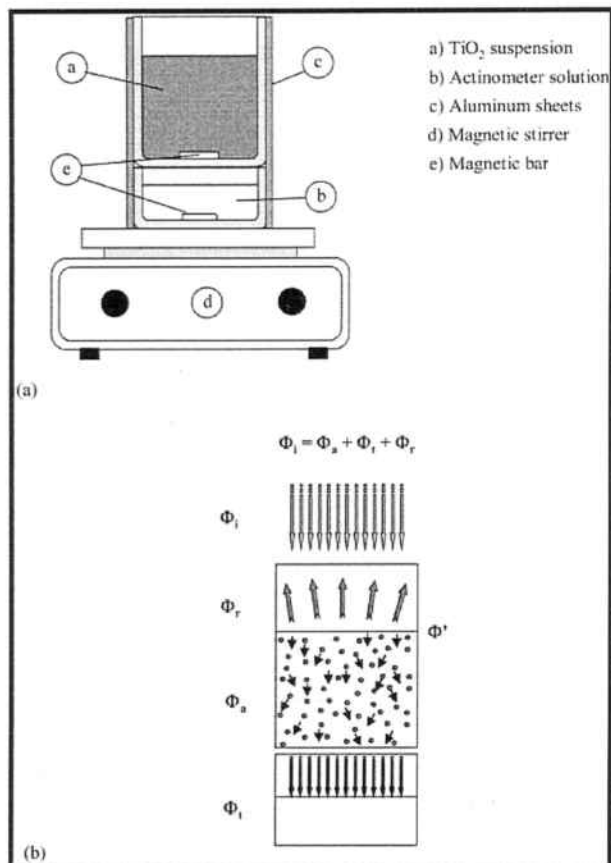


Figure 1. (a) Scheme of the experimental setup; (b) macroscopic photon balance on the suspension.

mator (Oriol 7240) was allowed to carry out runs at fixed wavelength (370 or 310 ± 2 nm). A water filter was present in the illuminator so that IR radiation was cut-off. The photoreactor, whose scheme is reported in Figure 1a, consisted of two cylindrical vessels (i.d. 58 mm) of quartz glass, vertically positioned one on the top of the other; the upper vessel contained the catalyst suspension, and the lower one contained the actinometer solution. The external surfaces of both vessels were covered by mirror-polished aluminum sheets. The suspension was directly irradiated from the circular top surface having a cross-sectional area of 26.42 cm².

The volume of the actinometer solution was always 40 cm³. The suspension and the actinometer solution were mixed by using a magnetic stirrer at a constant speed of 240 rpm, which allowed the good suspension of the solid with a formation of a small whirl at the free liquid-air surface. The temperature of the whole system was about 308 K for all the experiments.

2.3. Experiments. For determining the particle size distribution a known amount of catalyst was suspended in 100 cm³ of water and agitated by a magnetic stirrer (240 rpm) for 20 min, and after that the sample was analyzed. It was checked that with this treatment time the size distribution of secondary particles was independent of the agitation time. For each catalyst these measurements were carried out at pH values of 2, 4, 8, 8.5, and 10 in a concentration range of 40–200 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

The experimental runs aimed to determine the optical properties of suspensions consisted in measuring the transmitted photon flow as a function of the catalyst mass. These runs lasted 120 s when irradiating with 370 nm light or 180 s with 310 nm light and were carried out by using suspension volumes ranging from 50 to 240 cm³. For each experiment the same procedure

followed for determining the particle size distribution was strictly repeated: the agitation of the suspension was carried out at a constant speed of the magnetic stirrer (240 rpm) and lasted 20 min before starting the irradiation. The transmittance measurements were carried out at pH values of 3, 6.5, and 8.5 and for a particle concentration of approximately $65 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

A series of photoreactivity tests were carried out by using the phenol photodegradation as the test reaction. These runs lasted a maximum of 240 min and were performed under the same experimental conditions used for the transmittance measurements with a suspension volume of 100 cm³ and a catalyst amount of approximately $65 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The initial phenol concentration was about 0.2 mM. Suspension samples of 4 cm³ were withdrawn every approximately 30 or 60 min for analyzing; the catalyst was immediately separated from the aqueous solution by filtering through 0.45 μm Millex Millipore filters. After each withdrawal the vessel containing the suspension was raised to maintain a constant incident photon flow.

2.4. Analytical Methods. The size distribution of secondary particles was measured by using a Malvern laser light scattering apparatus (model ZetaMaster).

Actinometry was used for determining the transmitted photon flow. The actinometer solution was a ferrioxalate one, appropriate for measuring the 370 or 310 nm photons.²¹ The absorbance of the actinometer samples was measured at $\lambda = 510$ nm by using a Shimadzu UV2401 spectrophotometer.

Phenol quantitative determination was carried out by means of a HPLC Beckman Coulter (System Gold 126 Solvent Module and 168 Diode Array Detector), equipped with a Luna 5 μ Phenyl-Hexyl column (250 mm long \times 2 mm i.d.); the eluent consisted of methanol, acetonitrile, and a 40 mM KH₂PO₄ aqueous solution with volumetric ratio of 17.5:17.5:65%, respectively. The flow rate was 3.33×10^{-3} cm³ \cdot s⁻¹.

3. Optical Properties Determination

The optical properties of an irradiated scattering medium may be evaluated by solving the radiation transfer equation that expresses the radiation intensity balance at a fixed wavelength.⁷ The analytical solution of this integro-differential equation is very difficult so that it is necessary to introduce some simplifying assumptions. A very easy approach is the Schuster-Schwartzschild approximation²² based on the main assumptions that (i) the scattering and absorption phenomena are properties of a continuum irradiated layer;⁸ (ii) the Lambert cosine law holds involving isotropic distribution of scattering;²³ (iii) the particles are randomly distributed, and their size is smaller than the thickness of the layer; and (iv) the layer is subjected to diffuse radiation. Under these statements the radiation field inside the layer is assumed to consist of two isotropic diffuse fluxes propagating in opposite directions. The intensities of I and J (the fluxes in the forward and backward directions, respectively) are coupled according to two differential equations:

$$-\frac{dI}{dx} = (k + s)I - sJ \quad (1)$$

$$+\frac{dJ}{dx} = (k + s)J - sI \quad (2)$$

in which x is the coordinate along which light propagation occurs and k and s are the absorption and scattering coefficients, respectively.

Among the several solutions proposed for these equations, the most accepted one in the field of diffuse reflectance is the

hyperbolic solution of Kubelka–Munk²⁴ which reads

$$T = \frac{(1 - R_{\infty}^2) \exp\left(-b \frac{2s^* m_{\text{cat}}}{A}\right)}{1 - R_{\infty}^2 \exp\left(-2b \frac{2s^* m_{\text{cat}}}{A}\right)} \quad (3)$$

where b is defined as

$$b = \sqrt{\left(1 + \frac{k^*}{s^*}\right)^2 - 1} \quad (4)$$

in which T is the medium transmittance (the ratio of the transmitted photon flow to the incident one), m_{cat} is the mass of catalyst, A is the cross section of photoreactor, s^* and k^* are the scattering and absorption coefficients per unit catalyst concentration, and R_{∞} is the diffuse reflectance of the sample; its value is always less than the unity and depends only on the k^*/s^* ratio:

$$R_{\infty} = 1 + \frac{k^*}{s^*} - \sqrt{\left(\frac{k^*}{s^*}\right)^2 + 2 \frac{k^*}{s^*}} \quad (5)$$

For an optically thick participating medium,²⁰ that is, at values of R_{∞} and m_{cat} for which the inequality

$$R_{\infty}^2 \exp\left(-2b \frac{2s^* m_{\text{cat}}}{A}\right) \ll 1 \quad (6)$$

holds, eq 3 may be approximated by the following one:

$$T = (1 - R_{\infty}^2) \exp\left(-b \frac{2s^* m_{\text{cat}}}{A}\right) \quad (7)$$

which indicates an exponential relationship between the transmittance and the mass of catalyst.

It was experimentally found^{16–19} that the dependence of transmitted photon flow on mass of catalyst follows an apparent Lambert–Beer law when the mass of catalyst is higher than a threshold value:

$$\Phi_t = \Phi' \exp(-Em_{\text{cat}}) \quad (8)$$

in which Φ' is a constant and E is the Napierian extinction coefficient.

By comparing eq 8 with eq 7, the following identities may be deduced:

$$\Phi' = \Phi_i (1 - R_{\infty}^2) \quad (9)$$

$$E = 2 \frac{s^*}{A} \sqrt{\left(1 + \frac{k^*}{s^*}\right)^2 - 1} \quad (10)$$

On this ground, if the inequality expressed by eq 6 is satisfied, the transmittance data may be fitted to eq 8, then allowing the determination of the values of Φ' and E by a suitable least-squares best fitting procedure.

The Φ' parameter of eq 8 has a physical meaning. In fact, as in the present case there is no radiation loss through the lateral wall,²⁵ a macroscopic energy balance on the total volume of the irradiated suspension (see Figure 1b) gives the following relationship:

$$\Phi_i = \Phi_r + \Phi_a + \Phi_t \quad (11)$$

in which Φ_i is the incident photon flow, Φ_r is the backward

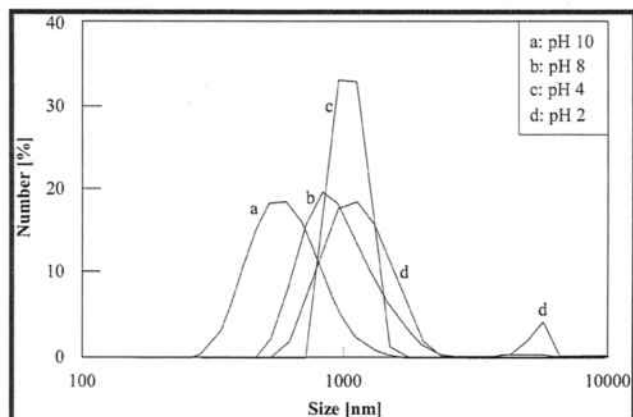


Figure 2. Particle size distribution at different pH value's for a TiO₂ Merck concentration of 65 μg·cm⁻³.

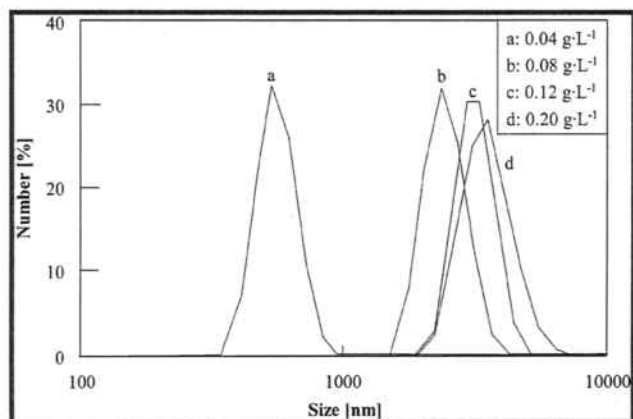


Figure 3. Particle size distribution for different TiO₂ Degussa P25 concentrations at pH 8.5.

scattered one, Φ_a is the absorbed one, and Φ_t is the transmitted one. This balance, by substituting eq 8 into it, allows Φ' to be determined under the limiting condition of $m_{\text{cat}} = 0$

$$\Phi' = \Phi_i - \Phi_r \quad (12)$$

and therefore the Φ' parameter indicates the difference between the incident and the backward reflected photon flow, that is, the photon flow able to penetrate the suspension.

4. Results and Discussion

Figures 2 and 3 report representative distribution curves of the dimensions of the aggregates at different pH values and concentrations, respectively. The general indication of the results (see Figure 2) is that the aggregate size distribution is binomially dispersed at pH 2 while it gets monodispersed at higher pH values; moreover, an increase of pH determines a shift of the distribution curve toward lower values of particle size. As far as the influence of catalyst concentration is concerned, the results indicate (see Figure 3) that the monodispersed aggregate size distribution shifts to higher values by increasing the catalyst concentration. Figures 4–6 show the mean sizes of the agglomerates for Merck, Degussa P25, and Tioxide A catalysts, respectively, as a function of catalyst concentration at different pH values. Figure 7 reports the same values plotted versus the pH for a fixed catalyst concentration. As it may be noted from these figures, the particle size increases with the catalyst concentration and generally decreases by increasing the pH. As far as Merck and Tioxide A are concerned, a slight dependence on the catalyst concentration was found with the pH being the

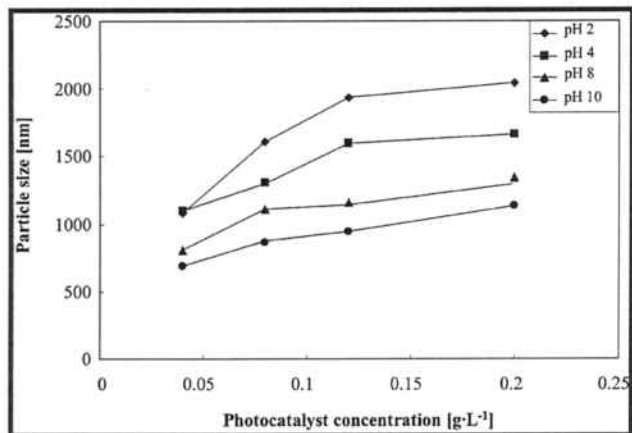


Figure 4. Mean particle size versus photocatalyst concentration at different pH values for TiO₂ Merck.

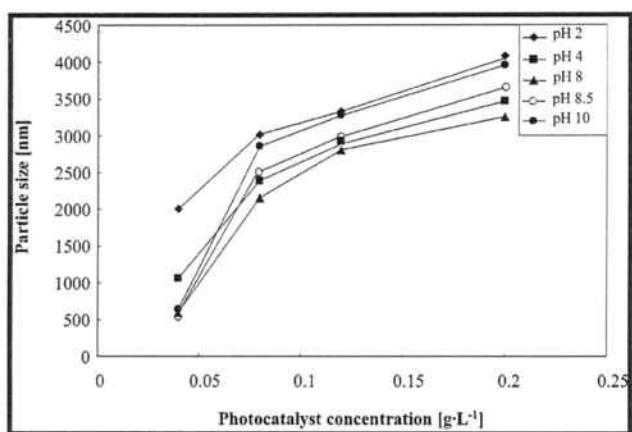


Figure 5. Mean particle size versus photocatalyst concentration at different pH values for TiO₂ Degussa P25.

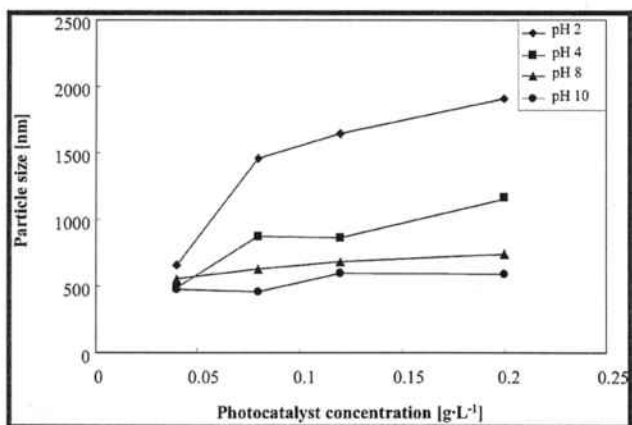


Figure 6. Mean particle size versus photocatalyst concentration at different pH values for TiO₂ Tioxide A.

most important parameter. On the contrary, Degussa P25 showed the strongest dependence on catalyst concentration while the influence of pH was less important. Moreover, it must be noted that the particle size values decrease from pH 2 to pH 8; for pH values higher than 8 they increase, and for pH 10 the values are very near to those obtained at pH 2. The different behavior among the catalysts can be due to the different allotropic phases present: only anatase for Merck and Tioxide A and anatase and rutile for Degussa P25.

The aggregation occurring in stirred suspensions of small particles is a well-known phenomenon.^{11,26–28} It has been reported that the dynamics of aggregation²⁶ mainly depend on

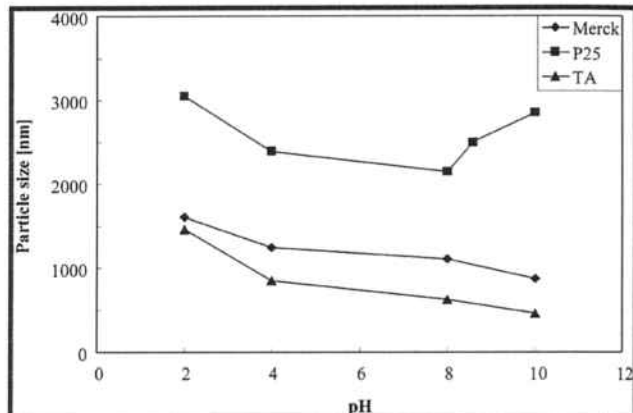


Figure 7. Mean particle size versus pH for a catalyst concentration of 65 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

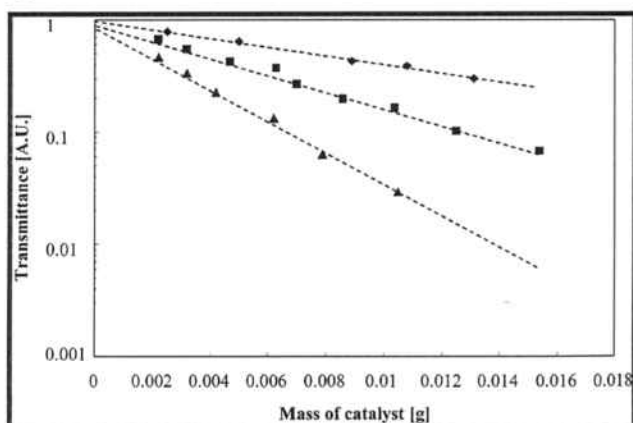


Figure 8. Transmittance values versus the amount of solid in the presence of 370 nm monochromatic radiation at pH 3 (\blacklozenge), 6.5 (\blacksquare), and 8.5 (\blacktriangle) for Merck photocatalyst (constant catalyst concentration of 65 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). The broken lines through the data represent the phenomenological relationship (eq 8).

the particle collisions which are related to the local shear flow. In suspensions for which light backscattering can be measured, aggregation occurs under physicochemical conditions corresponding to long-range attractive forces and short-range repulsive forces. The aggregation property of the particles together with their size distributions have been also investigated by measuring the rheological properties^{27,28} of titanium dioxide dispersions in water over a wide range of powder concentrations, temperatures, and pH values, and the same behavior here reported has been observed.

Figure 8 reports typical results of transmittance versus mass of catalyst for the different pH values used. The phenomenological equation (eq 8) was found to fit the experimental data for almost all the mass amounts used in this work, and by applying a least-squares best fitting procedure the values of Φ' and E were determined. Table 1 reports the Φ'/Φ_i ratio and E figures together with d , the mean particle size, obtained under different irradiation conditions. The values of the Napierian extinction coefficient increase by decreasing the mean particle size and by increasing the radiation energy. The Degussa P25 catalyst shows the highest E values as also the strongest dependence on the wavelength. The E and Φ'/Φ_i figures have been used for determining the values of s^* and k^* by means of eqs 9 and 10. In fact by knowing Φ' , eq 9 gives the R_{∞} value which through eq 5 furnishes the value of the k^*/s^* ratio. By putting the known values of E and k^*/s^* in eq 10, the value of s^* and, therefore, that of k^* may be determined. The values of E , s^* , and k^* agree very well with literature data,^{10,20,29,30} even

Table 1. Values of the Napierian Extinction Coefficient, E , of the Mean Particle Size, d , and of the Φ/Φ_1 Ratio at Different pH Values and Radiation Wavelengths

catalyst	pH = 3			pH = 6.5			pH = 8.5		
	E [g ⁻¹]	d [μm]	Φ/Φ_1	E [g ⁻¹]	d [μm]	Φ/Φ_1	E [g ⁻¹]	d [μm]	Φ/Φ_1
Monochromatic Radiation at 370 nm: $\Phi_1 = 8.62 \times 10^{-8}$ Einstein/s									
Degussa P25	402	2.2	0.80	534	1.7	0.77	650	2.5	0.77
Merck	92	1.3	0.98	179	1.1	0.85	325	1.0	0.95
Tioxide A	87	0.9	0.98	250	0.7	0.98	327	0.6	0.6
Monochromatic Radiation at 310 nm: $\Phi_1 = 3.64 \times 10^{-8}$ Einstein/s									
Degussa P25	830	2.2	0.99	1000	1.7	0.93	624	2.5	0.85
Merck	122	1.3	0.999	173	1.1	0.999	328	1.0	0.999
Tioxide A	150	0.9	0.999	311	0.7	0.999	410	0.6	0.999

if different experimental apparatuses were used for their determination.

Figures 9 and 10 show the values of s^* and k^* as function of $1/d$ for all the catalysts at 370 and 310 nm, respectively. As reported in the pertinent literature^{31,32} both parameters increase by decreasing the particle size showing an almost linear dependence on the $1/d$ parameter, whereas the absorption coefficients increase by increasing the energy of the impinging radiation and the scattering coefficients generally decrease at very low values for Tioxide A and Merck samples while for Degussa P25 they remain almost constant.

The asymptotic solution of the Kubelka–Munk model is valid for describing the dependence of transmitted photon flow on the catalyst mass under the condition that the suspension is

optically thick,^{20,24} that is, that the strong inequality expressed by eq 6 is satisfied. This condition is safely fulfilled when the following inequality is satisfied (see eq 6):

$$m_{\text{cat}} > \frac{A}{4bs^*} R_{\infty}^2 \quad (13)$$

Introducing eqs 4 and 10 into eq 13 and rearranging results in

$$m_{\text{cat}} > \frac{1}{2E} R_{\infty}^2 \quad (14)$$

All the values of m_{cat} used for determining E and R_{∞} satisfy the previous inequality, and thus the asymptotic solution of the Kubelka–Munk model may be considered valid in this case.

To compare the performances of different photocatalytic systems,^{33,34} the rate of photon absorption and the intrinsic reaction rate must be determined. The knowledge of these parameters allows the quantum yield, φ , to be calculated for monochromatic radiation:

$$\varphi = \frac{\text{reacted molecules}}{\text{unit surface area} \cdot \text{time}} \cdot \frac{\text{absorbed photons}}{\text{reacted molecules}} = \frac{\text{absorbed photons}}{\text{unit surface area} \cdot \text{time}} \quad (15)$$

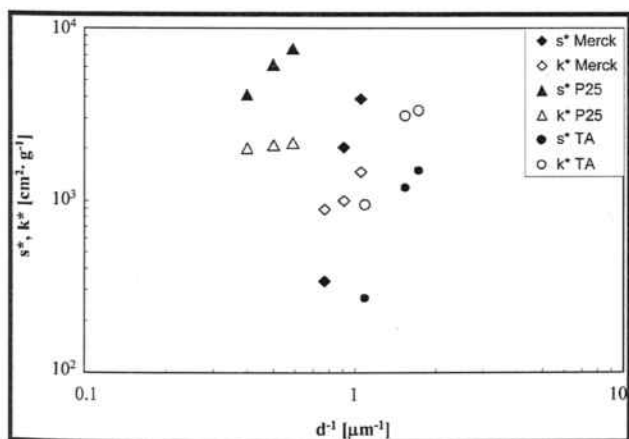
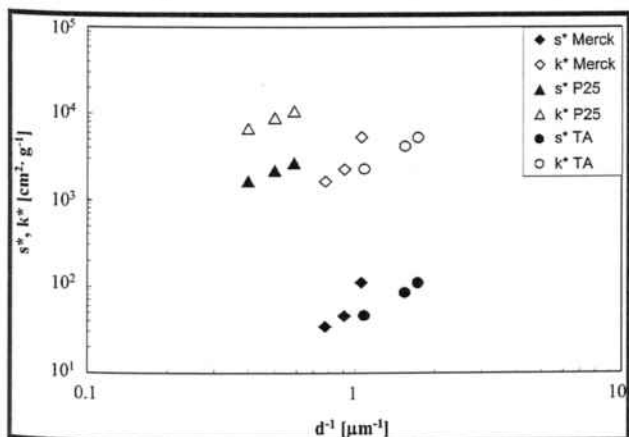
For determining the φ values the reaction rate for phenol degradation was determined under the same irradiation conditions used for transmittance measurements.

For engineering purposes it is useful to find out a simple and easy-to-use rate equation that fits the experimental rate data. It is generally accepted⁴ that the Langmuir–Hinshelwood (LH) model can phenomenologically represent the kinetics. In the simplest form this two-step model is based on the assumptions that (i) adsorption of reactants is a rapid equilibrium process and (ii) the slow rate-determining step involves species present in a monolayer at the solid–liquid interface. The simple rate form of the LH approach, however, may have origins which take into account different photoreaction mechanisms.^{35–37} For photocatalytic systems where adsorption–desorption is not equilibrated, the slow step approximation cannot be applied. In this case the steady state approach³⁸ has been applied by assuming that the surface concentrations of reacting species are in the steady state. This approach leads to a kinetic expression that resembles LH kinetics but with the advantage that the model parameters explicitly depend on light intensity. In fact, experimentally observed dependences of the rate parameters of the LH model on light intensity can only be explained if the assumption of the adsorption–desorption equilibrium is relaxed.

Under the operative conditions used the rate of phenol photocatalytic degradation in oxygenated suspensions can be described by a pseudo-first-order kinetics,^{39–41} and it can be written in terms of Langmuir–Hinshelwood kinetics as

$$r_s = -\frac{1}{S} \frac{dN}{dt} = k' \theta_{\text{PHEN}} = k' \frac{KC_{\text{PHEN}}}{1 + KC_{\text{PHEN}}} \quad (16)$$

in which N indicates the phenol moles present in the liquid phase, t indicates the reaction time, S indicates the catalyst surface area, k' indicates the surface pseudo-first-order rate constant, and θ_{PHEN} indicates the fractional sites coverage by phenol. This last parameter is given by the Langmuir relationship which has been substituted in eq 16, C_{PHEN} being the phenol concentration in the solution and K being the adsorption equilibrium constant. By considering that the phenol concentra-

**Figure 9.** Values of scattering (s^*) and absorption (k^*) coefficients as a function of mean particle size for radiation of 370 nm.**Figure 10.** Values of scattering (s^*) and absorption (k^*) coefficients as a function of mean particle size for radiation of 310 nm.

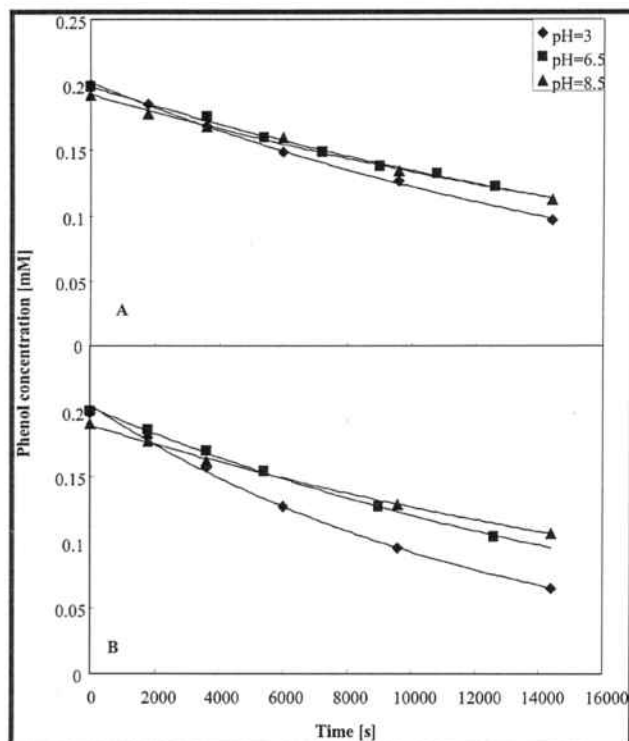


Figure 11. Values of phenol concentration versus irradiation time for runs carried out with TiO_2 Merck ($65 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) irradiated at 310 nm (A) and 370 nm (B): pH 3 (◆); pH 6.5 (■); pH 8.5 (▲).

tion was the parameter experimentally measured, the pseudo-first-order rate equation assumes the following form:

$$r_s = -\frac{V}{S} \frac{dC_{\text{PHEN}}}{dt} = k' \frac{KC_{\text{PHEN}}}{1 + KC_{\text{PHEN}}} \quad (17)$$

The runs carried out with both monochromatic radiations indicated that the phenol degradation rate follows first-order kinetics for all of the catalysts, thus suggesting that the inequality $KC \ll 1$ holds and therefore producing the following rate equation: $r_s = k_{\text{obs}}C_{\text{PHEN}}$ in which the observed rate constant, k_{obs} , is equal to $k'K$. By integrating the first-order rate equation and by fitting the resulting exponential relationship to the experimental $C-t$ data, the values of k_{obs} have been obtained. The continuous lines drawn in Figure 11 represent the kinetic model, which, as it may be noted, fits very well the experimental data. The large duration of the reactivity runs guaranteed a high confidence on the fitted k_{obs} values ($R^2 > 0.98$). For calculating the φ values from eq 15, the number of phenol molecules reacted in the first 120 or 180 s (the duration times of actinometer runs carried out at 370 or 310 nm, respectively) was determined from the values of k_{obs} , and the number of absorbed photons was obtained by using eqs 11 and 12. It was confidently assumed that at the start of the photodegradation runs only phenol molecules are present in the reacting mixture so that the aliquot of absorbed photons useful for the photoreaction is utilized only for phenol degradation.

Table 2 reports the figures of the observed rate constant, k_{obs} , and of the quantum yield, φ , for all the catalysts under the used experimental conditions; the φ values are comparable with those reported in the literature.⁴² For all the catalysts the quantum yield increases by increasing the energy of the radiation. For Merck and Tioxide A the kinetic constant decreases probably owing to the fact that the photon intensity at 310 nm is quite less than that at 370 nm; on the contrary for Degussa P25 the

Table 2. Values of Quantum Yield, φ , and of Observed Rate Constant, k_{obs} , for the Used Photocatalysts at Different pH Values and Radiation Wavelengths

catalyst	φ [%]			$k_{\text{obs}} \times 10^9$ [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]		
	pH = 3	pH = 6.5	pH = 8.5	pH = 3	pH = 6.5	pH = 8.5
Monochromatic Radiation at 370 nm						
Degussa P25	2.66	1.90	2.18	2.77	1.47	2.34
Merck	2.49	1.96	1.26	12.2	8.09	6.15
Tioxide A	2.80	1.32	1.27	12.56	8.74	8.08
Monochromatic Radiation at 310 nm						
Degussa P25	5.3	5.4	5.5	3.02	2.28	2.66
Merck	2.63	2.48	2.06	7.73	5.95	5.65
Tioxide A	4.54	2.3	2.1	11.12	7.92	7.18

k_{obs} values increase. Even if these catalysts show a Napierian extinction coefficient at 310 nm higher than that at 370 nm and then they absorb a greater aliquot of incident photons, the φ values indicate that at 310 nm a greater part of absorbed photons is useful for reaction events. As far as the influence of pH is concerned, the highest φ values are for pH 3, as expected.³¹ By increasing the pH, for Merck and Tioxide A the φ values decrease while for Degussa P25 at 310 nm they seem independent of the pH and at 370 nm there is a minimum both for φ and for k_{obs} .

The main findings of this work may be summarized as follows: (i) the optical properties of photocatalyst suspensions (Napierian extinction coefficient and absorption and scattering coefficients) depend on particle size and on radiation energy; (ii) the pH and the catalyst concentration affect the particle size; and (iii) the quantum yield of a photoreaction is a very complex function of all the previous parameters and then difficult to be foreseen.

In conclusion the performance of a photocatalytic process is strongly affected by the particle size, whose mean value depends on many factors among which are catalyst concentration and pH. Owing to the fact that the photocatalytic results obtained in slurries of particulate TiO_2 are sensitive to the state of dispersion of the TiO_2 , the particle size measurement must be carried out under the same experimental conditions used for performing the photoprocess. This conclusion is important because it affects any comparison of photoactivity of different TiO_2 samples when measured in a fixed reaction or of the relative activities of catalysts for two or more photoreactions.

Acknowledgment

The authors wish to thank Tioxide and Degussa for kindly furnishing some TiO_2 samples. MIUR (Rome, Italy) is gratefully acknowledged for financial support.

Literature Cited

- (1) Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; Bkc: Tokyo, 1999.
- (2) Schiavello, M. *Heterogeneous Photocatalysis*; John Wiley & Sons: New York, 1995.
- (3) Yang, S.; Lou, L.; Wang, K.; Chen, Y. Shift of Initial Mechanism in TiO_2 -Assisted Photocatalytic Process. *Appl. Catal., A* **2006**, *301*, 152.
- (4) Emeline, A. V.; Ryabchuk, V. K.; Serpone, N. Dogmas and Misconceptions in Heterogeneous Photocatalysis. Some Enlightened Reflections. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18515.
- (5) Alfano, O. M.; Cabrera, M. I.; Cassano, A. E. Modeling of Light Scattering in Photochemical Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 5327.
- (6) Pasquali, M.; Santarelli, F.; Porter, J. F.; Yue, P. L. Radiative Transfer in Photocatalytic Systems. *AIChE J.* **1996**, *42*, 532.
- (7) Romero, R. L.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Cylindrical Photocatalytic Reactors. Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by Suspended Fine Particles in an Annular Space. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3094.

- (8) Cassano, A. E.; Alfano, O. M. Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors. *Catal. Today* **2000**, *58*, 167.
- (9) van de Hulst, H. C. *Light Scattering by Small Particles*; Dover: New York, 1981.
- (10) Yang, Q.; Ang, P. L.; Ray, M. B.; Pehkonen, S. O. Light Distribution Field in Catalyst Suspensions within an Annular Photoreactor. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 5255.
- (11) Pirkanniemi, K.; Sillanpaa, M. Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: A Review. *Chemosphere* **2002**, *48*, 1047.
- (12) Brandi, R. J.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 1. Assessment of Methods in Use and New Proposal. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2623.
- (13) Martin, C. A.; Camera-Roda, G.; Santarelli, F. Effective Design of Photocatalytic Reactors: Influence of Radiative Transfer on their Performance. *Catal. Today* **1999**, *48*, 307.
- (14) Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. Photon Absorption by Aqueous TiO₂ Dispersion Contained in a Stirred Photoreactor. *AIChE J.* **1991**, *37*, 1096.
- (15) Schiavello, M.; Augugliaro, V.; Palmisano, L. An Experimental Method for the Determination of the Photon Flow Reflected and Absorbed by Aqueous Dispersions Containing Polycrystalline Solids in Heterogeneous Photocatalysis. *J. Catal.* **1991**, *127*, 332.
- (16) Augugliaro, V.; Loddo, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. Performance of Heterogeneous Photocatalytic Systems: Influence of Operational Variables on Photoactivity of Aqueous Suspension of TiO₂. *J. Catal.* **1995**, *153*, 32.
- (17) Augugliaro, V.; Loddo, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. Heterogeneous Photocatalytic Systems: Influence of Some Operational Variables on Actual Photons Absorbed by Aqueous Dispersions of TiO₂. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 411.
- (18) Augugliaro, V.; Loddo, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. Bestimmung der Quantenausbeute von Heterogenen Photokatalytischen Systemen. Bestimmung des Absorbierten und Reflektierten Photonenflusses in Wäßrigen Suspensionen von Polykristallinem Titandioxid. In *Photochemie konzepte, methoden, experimente*; Wöhrle, D., Tausch, M. W., Stohrer, W. D., Eds.; Wiley: Weinheim, 1998; p 459.
- (19) Schiavello, M.; Augugliaro, V.; Loddo, V.; López-Muñoz, M. J.; Palmisano, L. Quantum Yield of Heterogeneous Photocatalytic Systems: Revisiting an Experimental Method for Determining the Absorbed Photon Flow. *Res. Chem. Intermed.* **1999**, *25*, 213.
- (20) Loddo, V.; Addamo, M.; Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Garrone, E. Optical Properties and Quantum Yield Determination in Photocatalytic Suspensions. *AIChE J.* **2006**, *52*, 2565.
- (21) Murov, S. L. *Handbook of Photochemistry*; Dekker: New York, 1973.
- (22) Modest, M. F. *Radiative Heat Transfer*; McGraw-Hill: New York, 1993.
- (23) Brandi, R. J.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Rigorous Model and Experimental Verification of the Radiation Field in a Flat Solar Collector Simulator Employed for Photocatalytic Reactions. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 2817.
- (24) Kortüm, G. *Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications*; Springer-Verlag: New York, 1969.
- (25) Jirkovsky, J.; Boule, P. Actinometric and Spectrophotometric Study of the Light Interaction with Aqueous Suspensions of Various Solids. *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *111*, 181.
- (26) Tontrup, C.; Gruy, F.; Courmil, M. Turbulent Aggregation of Titania in Water. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *229*, 511.
- (27) Yang, H.-G.; Li, C.-Z.; Gu, H.-C.; Fang, T.-N. Rheological Behavior of Titanium Dioxide Suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*, 96.
- (28) Yaremko, Z. M.; Nikipanchuk, D. M.; Fedushinskaya, L. B.; Uspenskaya, I. G. Redispersion of Highly Disperse Powder of Titanium Dioxide in Aqueous Medium. *Colloid J.* **2001**, *63*, 253.
- (29) Salaices, M.; Serrano, B.; de Lasa, H. I. Experimental Evaluation of Photon Absorption in an Aqueous TiO₂ Slurry Reactor. *Chem. Eng. J.* **2002**, *90*, 219.
- (30) Toepfer, B.; Gora, A.; Li Puma, G. Photocatalytic Oxidation of Multicomponent Solutions of Herbicides: Reaction Kinetics Analysis with Explicit Photon Absorption Effects. *Appl. Catal., B* **2006**, *68*, 171.
- (31) Martin, C. A.; Baltanás, M. A.; Cassano, A. E. Photocatalytic Reactors I. Optical Behavior of Titanium Oxide Particulate Suspensions. *J. Photochem. Photobiol., A* **1993**, *76*, 199.
- (32) Cabrera, M. I.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20043.
- (33) Palmisano, L.; Augugliaro, V.; Camprostrini, R.; Schiavello, M. A Proposal for the Quantitative Assessment of Heterogeneous Photocatalytic Processes. *J. Catal.* **1993**, *143*, 149.
- (34) Serpone, N.; Terzian, R.; Lawless, D.; Kennepohl, P.; Sauve, G. On the Usage of Turnover Numbers and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol., A* **1993**, *73*, 11.
- (35) Ollis, D. F. Kinetics of Liquid Phase Photocatalyzed Reactions: An Illuminating Approach. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2439.
- (36) Minero, C.; Vione, D. A Quantitative Evaluation of the Photocatalytic Performance of TiO₂ Slurries. *Appl. Catal., B* **2006**, *67*, 257.
- (37) Murzin, D. Y. Heterogeneous Photocatalytic Kinetics: Beyond the Adsorption/Desorption Equilibrium Concept. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2006**, *89*, 277.
- (38) Murzin, D.; Salmi, T. *Catalytic Kinetics*; Elsevier: Amsterdam, 2005.
- (39) Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Minero, C.; Pelizzetti, E. Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Titanium Dioxide Dispersions. *Toxicol. Environ. Chem.* **1988**, *16*, 89.
- (40) Chen, D.; Ray, A. K. Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated TiO₂. *Appl. Catal., B* **1999**, *23*, 143.
- (41) Salaices, M.; Serrano, B.; de Lasa, H. I. Photocatalytic Conversion of Phenolic Compounds in Slurry Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 3.
- (42) Brandi, R. J.; Citroni, M. A.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Absolute Quantum Yields in Photocatalytic Slurry Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 979.

Received for review February 5, 2007

Revised manuscript received March 27, 2007

Accepted March 30, 2007

IE070205H

5.4. "Direct evaluation of the absorbed photon flow in a photocatalytic reactor by an actinometric method"

B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó y S. Esplugas

envío previsto a "Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry" en Setiembre de 2011.

DIRECT EVALUATION OF THE ABSORBED PHOTON FLOW IN A PHOTOCATALYTIC REACTOR BY AN ACTINOMETRIC METHOD

Bernardí Bayarri, Jaime Giménez, David Curcó and Santiago Esplugas*

Departament d'Enginyeria Química. Facultat de Química. Universitat de Barcelona.

C/ Martí i Franquès, 1. 08028-Barcelona. Spain. Tel. +34934021293. FAX +34934021291.

*E-mail: j.gimenez.fa@ub.edu

Abstract

Photocatalysis has been deeply studied but there are still some challenging issues to be solved before broadly scaling this technology to a commercial level. One of the most difficult questions to be answered is related to the role of light in the process and how to achieve modelling it in an accurate, simple and generic way. In this paper, experiments with TiO₂ suspension in an actinometric solution (uranyl nitrate + oxalic acid) have been carried out. A cylindrical reactor and a tubular reactor irradiated by a Xenon lamp were used to perform the experiments. Thus, it was possible to study and evaluate the absorbed light.

A probabilistic model is also presented. This model tries to explain and predict light behaviour when entering into the photocatalytic system. Fitting the experimental results obtained in the cylindrical reactor to the model, it was possible to estimate the probability of a photon to be absorbed by a TiO₂ particle after crashing it (P_{abs}). It is a TiO₂ characteristic parameter: once it is determined and if the same photocatalyst is used, P_{abs} would be able to be used in different systems. P_{abs} was estimated for different wavelengths ranges and was tested by applying the model to tubular reactors for different catalyst concentrations, which means that the geometry of the system and the TiO₂ concentration was modified. Despite of the new conditions, the model proved to be able to predict the system behaviour. Other data as the fraction of light lost from the photoreactor or the photonflow absorbed by TiO₂ are also presented.

1.- Introduction

Heterogeneous photocatalysis is a promising technology for waste water treatment, which has been deeply studied during last decades [1-5]. It is stable, cheap and suitable for a wide amount of pollutants. But even if basic principles of it are well established, there are still some remaining aspects which must be overcome to achieve the full development required for a wide commercialization. Currently, several research lines are open in order to answer these pending questions. Some efforts have been focused on finding the best photocatalyst [6-9], although TiO_2 is still the most widely option chosen. Other groups are studying the role of active species [10,11], how to improve photocatalyst properties [12-15] or how to facilitate its recovery by working with supported photocatalyst [16,17]. Finally, several papers have been published studying how to increase photoreactors performance by using new materials or minimizing the radiation losses [18-21].

The differential factor in heterogeneous photocatalysis is the involvement of light in the process. The study of the light effect and its links with the optical properties of the photocatalyst and the medium is an extremely complex issue. It depends on different parameters: photocatalyst aggregate size, pH and absorbance of the medium, spectrum and intensity of light, light scattering, geometry and material of the photoreactor, etc. Therefore, one of the most defiant challenges in photocatalysis is to understand the role of light and connect it with the rest of variables. The final goal is to obtain a general, reliable model, which must allow characterizing such an intricate system independently of all those variables. It would allow, for example, to characterize and design more efficient photoreactors or to facilitate their scaling up.

Therefore, success in developing a suitable model implies to estimate the amount of incoming radiation which is scattered, transmitted or finally absorbed by the photocatalyst. Since light distribution in a photoreactor determines the rates of chemical reactions involving absorbed photons, the assessment of the photon absorption rate is important for the estimation of parameters in reaction kinetics, quantum efficiency calculation [22] and photoreactor design [23].

Different approaches for modelling the inclusion of the radiation transport in the system may be attempted. For single particles of simple shapes, it is possible to calculate analytically the intensity of the scattered light. For those systems with a high number of particles, it is necessary to account for multiple scattering, which makes solution more complex. For this scenario, classical Physical equations like Mie solution or Rayleigh Scattering [24] cannot be always used since the requirements to apply them are not totally fulfilled by the photocatalytic systems. Thus, the answer obtained is not satisfactory.

A mathematical solution developed by several authors includes the radiation transport into the model by solving the radiative transfer equation (RTE). It takes simultaneously into account the effects of absorption and scattering of radiation in any point of the reactor and provides a reasonably exact solution. It can be solved by using numerical methods like the discrete ordinates method [25-28], the Finite Volume Method [32], or some probabilistic simplifications to the mathematical solution of the RTE, as the Six-Flux Absorption Scattering model [29-31]. These are good approaches and have proved to be effective and accurate in different tested systems. The modelling of those systems requires a good knowledge of analytical models.

From a practical point of view it is also desirable to have simple, quick methods, which allow to carry out approximate calculations with an acceptable error. Thus, several authors have used actinometric experiments to estimate the radiation absorbed by photocatalyst [33,34]. These methods are easier to apply to different systems but often only allow to obtain the attenuation coefficient, (i. e. the sum of absorption and scattering coefficient). Other times, the final measured optical properties of the photocatalyst can only be applied to the

actinometric system, being difficult to extrapolate these values for the photocatalyst in water [35,36].

The aim of this work is to present a simple methodology to carry out approximate calculations of the absorbed light by photocatalyst, with an acceptable degree of error and feasible for most of the systems. To achieve this goal, actinometric experiments in a cylindrical reactor are used together with a probabilistic model to estimate P_{abs} . P_{abs} can be defined as the probability of a photon to be absorbed when it collides against a photocatalyst particle. Once this optical parameter is found, it is applied to a different system to check its validity. A tubular reactor, which presents a totally different geometry, is chosen for this purpose.

2.- Experimental

2.1 Materials

TiO₂ was chosen as photocatalyst to carry out all the experiments. Degussa P25 (80% anatase, 20% Rutile, SSA 50 m²/g, 3,92 g/cm³) was used since it is the most commonly found in literature. Actinometric experiments were made by using the well-known oxalic-uranyl method [37-39]. 0.05M of oxalic acid and 0.01M of nitrate of uranyl in a free pH medium were used. All chemicals used were reagent grade and supplied by Panreac. With this method, oxalic acid is degraded proportionally to the incoming radiation. Uranyl nitrate acts as homogeneous photocatalyst. Thus, photonflow into the system can be easily estimated by finding the oxalic degradation rate by means of a simple titration with permanganate.

2.2 Apparatus and Procedures

The **size distribution of TiO₂ aggregates** was measured by using a Malvern laser light scattering apparatus (model Zetasizer Nano). For determining the aggregate size distribution 0.5 g TiO₂/L were suspended in 100 cm³ of water and agitated by a magnetic stirrer for 20 min, and after that the sample was analyzed. pH was fixed at 3, approximately the value of actinometric suspension. It was seen that, at this conditions, aggregate size distribution was monodispersed although the suspension prove to be very sensitive to the way it was prepared, easily presenting a bidispersed aggregate distribution sizes.

All the **radiation experiments** were carried out in a Solar Simulator (Solarbox), from CO.FO.ME.GRA, already described [40-44]. The source of radiation was a Xenon lamp (PHILIPS XOF-15-OF, 1500W), with a continuous spectrum close to the solar one in the UV range. It was placed in the upper part of the Solarbox, in the axis of the parabolic mirrors.

Two different reactors were used:

A flat cylindrical reactor (6.88 cm height and 5.54 cm diameter) was filled with 100 mL of actinometric solution. The system was operated in batch mode as previously described [40-42]. The reactor was located in the Solarbox, and perfect mixing flow was assured by using a magnetic stirrer. A schematic representation of this set up is presented in figure 1. Temperature was controlled with a jacket refrigerated by water. External lateral surface was covered by mirror-polished aluminium sheets, avoiding the entrance of light. Only upper face of the reactor was opened and allows the entrance of light to the system. The spectrum of the radiation entering the system was controlled by means of optical filters. Therefore, it was possible to study the effect of wavelength (λ) on the TiO₂ absorption of radiation. Six different filters (supplied by Schott) were used, references WG 305, WG 320, WG 350, GG 385, GG 420 and GG 435, being the number of the reference the cutting wavelength (it means, radiation with a wavelength below the number was absorbed by the

filter). The transmittance of the filters is presented in figure 2. In this reactor, two series of experiments were carried out. In the first one, the reactor was filled only with actinometric solutions. For each experiment, a sample was taken for different reaction time and oxalic concentration was measured. Working like this, it was possible to measure the oxalic degradation rate without modifying significantly the reactor volume. These experiments were repeated placing the optical filters on top of the reactor, measuring the entering light into the system. In the second series, the same experiments were repeated but 0.5 TiO₂ g/L were also added to the reactor. Thus, uranyl and TiO₂ were competing for the entering light.

A tubular reactor made in quartz (26 cm length and 1.95 cm inner diameter) was located at the axis of two parabolic mirrors as already described in previous papers [43,44], in the same solarbox as the previous set up (see figure 1). Due to the geometry of the mirrors, most of the light enters perpendicularly to the axis of the reactor. The actinometric solution was recirculated to the reactor from a reservoir tank which temperature was controlled by means of a thermostatic bath. Different experiments were carried out where the amount of TiO₂ added to the system was modified (from 0 to 2 TiO₂ g/L). In this set up, samples were taken regularly from the reactor, allowing to measure oxalic concentration with time. Like in the cylindrical reactor, less than 10% of volume was taken from the reactor and oxalic degradation was always lower than 20%.

3.- Model Development and Experimental Results

As it was introduced, the final goal is to determine the photonflow absorbed by the TiO₂ and introduce it in a kinetic model. To achieve it, the work was divided in two steps:

1 – Estimation of P_{abs}: A novel probabilistic model was developed to describe the behaviour of radiation in a photoreactor with a heterogeneous suspension. By means of experiments with TiO₂ suspended in an actinometric solution in a cylindrical reactor, it was possible to determine easily the probability P_{abs}.

2 – Validation of the probabilistic model and P_{abs}: to test the new parameter P_{abs}, similar actinometric experiments in a tubular reactor were carried out for different TiO₂ concentrations. The probabilistic model was applied in order to explain the experimental data obtained. In figure 10, it is presented a calculation flow diagram showing schematically how both steps are achieved.

3.1 Cylindrical Reactor Experiments: Estimation of P_{abs}

To determine P_{abs} the cylindrical reactor was employed. In this device, radiation enters perpendicularly to the system through a filter, which will absorb part of it. Once the light arrives at the system, it will be absorbed by uranyl and TiO₂, if it was loaded. As a first approximation, it is assumed that there are no radiation losses due to backscattering and all entering radiation is absorbed by actinometer and TiO₂. It was also experimentally checked that oxalic was not degraded significantly by TiO₂ (at least in the few minutes consumed by the experiment). According to it and as presented in previous papers [43, 45], oxalic degradation can be described for the first series of experiments without TiO₂, as:

$$R_{ox} = F_0 \sum_{\lambda=p \rightarrow m} f_{\lambda} \cdot F_{\lambda}^{abs Ur} \cdot \varphi_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \quad (\text{eq 1})$$

$$\text{where } F_{\lambda}^{abs Ur} = [1 - \exp(-\alpha_{\lambda} \cdot d_{ext})] \quad (\text{eq 2})$$

being $R_{\text{ox}}^{\lambda=p \rightarrow m}$ the oxalic degradation rate due to radiation of wavelength between "p" and "m" [mol/L], λ the wavelength [nm], F_0 the photonflow arriving to the reactor (before entering) [Einstein/s], f_λ the fraction of radiation for wavelength λ according to the lamp spectrum [-], $F_\lambda^{\text{abs Ur}}$ the fraction of photonflow absorbed by uranyl for wavelength λ [-], ϕ_λ is the quantum yield, T_λ is the transmittance at λ [-], α_λ is the uranyl attenuation coefficient at λ [m^{-1}] and 0.01M, and d_{ext} is the distance "travelled" by a photon [m].

From this expression, the radiation arriving to the system, F_0 , can be directly calculated.

For the second series of experiments where TiO_2 was added, this expression is not valid since it does not take into account the effect of the photocatalyst particles. To overcome this problem, a new approach is proposed. It is assumed that the system is perfectly mixed and all the particles are regularly distributed in the suspension. When a photon arrives to the system and after covering a distance h through the actinometric media, it will crash to the first TiO_2 particle. At that point, there is a probability P_{abs} that the photon is absorbed by the particle. Otherwise it will cover again a distance h through the actinometric media before crashing a new TiO_2 particle. This explanation is schematically represented in figure 3.

During its route through the system, photons will be absorbed by uranyl (estimated by normal actinometric method) or TiO_2 (represented as P_{abs}). For step "i", equation 2 can be developed to include the presence of TiO_2 in the system. The new equation is presented:

$$F_\lambda^{\text{abs Ur}}(i) = F_0 \cdot f_\lambda \cdot [1 - \exp(-\alpha_\lambda \cdot h)] \cdot \exp[-(i-1) \cdot \alpha_\lambda \cdot h] \cdot (1 - P_{\text{abs}})^{i-1} \quad (\text{eq 3})$$

where $F_\lambda^{\text{abs Ur}}(i)$ is the photonflow absorbed by uranyl for wavelength λ during step "i" [Einstein/s].

For h estimation, the volume of the reactor was divided in several cubes, containing each one a single TiO_2 particle, as it was already developed by Yokota [46] and followed by other authors [41]. If it is considered that particles are spherical, h can be calculated according to:

$$h = \left(\frac{\pi \cdot \rho_{\text{TiO}_2}}{6 \cdot C_p} \right)^{1/3} \cdot d_p - d_p \quad (\text{eq. 4})$$

Where h is the average distance between two TiO_2 particles [m], ρ_{TiO_2} is the TiO_2 density [g/L], C_p is the TiO_2 concentration in the suspension [g/L] and d_p is the average aggregate diameter [m].

Obviously, the higher is C_p , the smaller is h . It is supposed that all radiation arrives at first cell, and then to the second one, etc, as explained in figure 3. If it is considered that it will be necessary n steps to absorb all the entering radiation, the total amount of radiation absorbed by uranyl for each wavelength, in competence with TiO_2 can be easily described as:

$$F_{\lambda}^{\text{abs Ur}} = \sum_{i=1}^n F_{\lambda}^{\text{abs Ur}}(i) \quad (\text{eq. 5})$$

To know the amount of radiation absorbed by uranyl in a stretch of the spectrum between p nm and m nm, equation 6 can be easily used:

$$F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}} = \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} \sum_{i=1}^n F_{\lambda}^{\text{abs Ur}}(i) \quad (\text{eq. 6})$$

where $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}}$ is the photonflow absorbed by uranyl in a spectrum range of wavelengths from "p" to "m" [Einstein/s].

The experiments without TiO_2 allow knowing the value of F_0 , checking actinometric method and confirming that filter data was right. The experiments were done as previously described and oxalic degradation rate was measured according to that explained in section 2. From oxalic degradation rate, F_0 was calculated with equation 1 and 2. R_{ox} and total sumatory values are included in table 1. Also the photonflow entering into the system (F'_0), i.e, after crossing the filters, are included. F'_0 was calculated by multiplying F_0 per filter transmittance. In figure 4, F_0 vs. wavelength is shown. F_0 refers to the radiation before crossing the filter. Each point of the graph represents a series of experiments with a different optical filter on top of the reactor. As it was expected, the calculated amount of radiation available previous to the filter was found to be approximately the same, around $8,10 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s. Therefore, it was confirmed the reproducibility and good performance of the method employed.

Experiments where TiO_2 was added to the actinometric solution are also presented in figure 4 and experimental data listed in table 1. F_0 was calculated again by using equation 1 and 2. In this case, F_0 does not present a constant trend but increases asymptotically to the value obtained in the first series. In spite of it, it is obvious that the radiation emitted by the lamp and arriving to the reactor was constant and the same than in the previous presented experiments. The current wrong trend found is due to the way F_0 was calculated. It is not actually accurate since it does not take into account light scattering and the radiation absorbed by TiO_2 into the system. Thus, radiation "seen" by uranyl is minor to the real amount entering, and so the F_0 value obtained.

It is well known that TiO_2 reflectance is close to 100% for wavelengths over 400 nm. For wavelengths shorter, reflectance decreases quickly and it is minimum for radiation below 300 nm [47-49]. Radiation absorbance for TiO_2 behaves just opposite [52, 53]. This trend is found in figure 4: for those experiments carried out with filters cutting radiation over 300 nm, radiation absorbed by uranyl is constant and the lowest measured. At this scenario, the highest competence for entering radiation between TiO_2 and uranyl is given. Then, when optical filters are changed and the shortest wavelength radiation is not entering to the system anymore, uranyl absorbs more percentage of radiation. Finally, for those wavelengths over 400 nm, radiation measured by uranyl seems to be constant and very close to the value obtained when TiO_2 was not added to the system. At this spectrum zone, TiO_2 practically does not absorb any radiation, so all light is available for uranyl. At this point, a difference around 6% can be observed for F_0 between both series. This difference may be understood as the radiation losses due to backscattering. Thus, it can be conclude that backscattering losses will be always lower than 6% for the rest of conditions tested, since for these wavelengths, TiO_2 presents highest reflectance values.

After checking the importance of TiO_2 in the radiation absorption in this system, P_{abs} was estimated according to the method previously introduced. h was calculated by using equation 4 and an average particle size $d_p = 469 \text{ nm}$ was measured with the zetasizer for $C_p = 0.5 \text{ g/L}$ and used for the calculations. The rest of parameters and variables in equation 1 and 3 were well known from actinometric method, and only P_{abs} and $F_{\lambda}^{\text{abs Ur}}$ were unknown.

To calculate P_{abs} , a program was prepared, executing the following steps.

1- $F_{\lambda}^{\text{abs Ur}}$ (i) was calculated by using equation 3. It was considered that all entering radiation was absorbed by TiO_2 or by uranyl, so $i \approx \infty$. For this case, it was checked that with $i = 60000$ steps, the radiation not absorbed was insignificant and this condition was fulfilled. Thus, $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}}$ was calculated according to equation 5 and 6 and taking into account all steps up to $i = 60.000$. On the other hand, to complete the calculations, an initial, random P_{abs} was chosen. The rest of variables and parameters were known. Table 2 shows the values used for each studied range of the spectrum.

2- Once P_{abs} was proposed and then $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs Ur}}$ was calculated, equation 1 was used for estimating a theoretic $R_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{ox}}$.

3- The analytically $R_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{ox}}$ calculated was compared to the experimental one found with the actinometric experiments with TiO_2 and previously presented. These experimental values were determined by calculating the difference between the R_{ox} obtained with experiments done with consecutive filters.

4- If the analytical value of $R_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{ox}}$ was equal to the experimental one, it was considered that P_{abs} was right. Otherwise, a new P_{abs} was introduced at step one and the loop was started again. This process was repeated until both $R_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{ox}}$ were coincident.

This calculation sequence was carried out for each studied part of the spectrum, according to the optical filters used. Thus, a final average P_{abs} was found for each zone. P_{abs} values are shown in figure 5. This plot shows an expected trend: for that radiation longer than 385 nm, the probability for a photon to be absorbed by a TiO_2 particle is negligible. P_{abs} increase quickly for shorter wavelengths and gets maximum for radiation below 300 nm. It is in concordance with the results found by other authors [50]. According to its definition, P_{abs} can be considered an intrinsic property of the studied TiO_2 (Degussa P25). Therefore, for this photocatalyst, it should be possible to apply P_{abs} to other different systems (i.e. with different geometry, photocatalyst concentration, even without uranyl, etc.) and the presented probabilistic model should be able to predict its behaviour.

It must be pointed out that P_{abs} includes a small error due to the way it was estimated. Because of the characteristics of the system, it is assumed that radiation not absorbed by uranyl is absorbed by TiO_2 . Thus, all the radiation losses in the system due to backscattering are "seen" for the model as radiation absorbed by TiO_2 , which is not true. Anyway, it was proved that for the most unfavourable conditions, radiation over 420 nm where TiO_2 reflects almost all arriving light, losses were only of 6%. Therefore, for lower wavelengths where TiO_2 exhibits a strong absorption, it can be surely assumed that losses are imperceptible.

3.2 Tubular Reactor Experiments: Probabilistic Model Validation

In order to validate the probabilistic model, a series of experiments was carried out in other reactor of different geometry (a tubular reactor). For these experiments, different amounts of TiO_2 (from 0 to 2 g TiO_2/L) were loaded in 1 L of actinometric solution. For each concentration and once the lamp was switched on, different samples of the suspension were taken regularly from the tubular reactor. Thus, oxalic degradation R_{ox} could be measured, as is shown in figure 6. For $C_p = 0$ g TiO_2/L , R_{ox} is maximum. When adding TiO_2 to the actinometric system, there is a competence for the entering light between both photocatalyst. The bigger is the TiO_2 concentration, the lower is the amount of radiation available for uranyl and so the R_{ox} measured since TiO_2 absorbs more radiation. For the highest values of C_p , the system shows a typical behaviour: R_{ox} decrease smoothly and it is close to be constant because the system is almost saturated of photocatalyst and an increase of TiO_2 concentration does not achieve to absorb more light. This behaviour was found by several authors in non-absorbing systems, but in this case, with TiO_2 competing with another strong photocatalyst, we found a similar trend.

In parallel, R_{ox} was analytically calculated by means of the Probabilistic Model presented in the previous section. The same programme run to estimate P_{abs} was used. Thus, R_{ox} was calculated with equation 1. $F_{\lambda}^{\text{abs Ur}}$ was calculated with equations 3, 4, 5 and 6. In order to simplify the calculations, a constant value of d_p equal to that employed in the previous experimental series was chosen. The recently determined P_{abs} s were used for all the TiO_2 concentrations studied. The model was run and $F_{\lambda}^{\text{abs Ur}}$ was calculated for each range of spectrum ($\lambda=p \rightarrow m$) in concordance with the P_{abs} found. Finally, F_0 was determined by using the experimental R_{ox} value found with the actinometric experiment for $C_p = 0$ g TiO_2/L . For this case, equation 1 and 2 can be easily employed to find F_0 . According to the explained, all the parameters and variables were known and an analytical R_{ox} could be estimated.

Two different scenarios were simulated. In the first one, it was assumed that all the arriving radiation F_0 was absorbed by the system. It was checked that for $i = 60.000$ steps it was fully accomplished. In figure 6, can be observed how simulated R_{ox} s for this series are always higher than the experimental values. It is due to the fact that, in the simulation, radiation losses have not been considered so maximum R_{ox} is estimated for F_0 . But in the experimental device, there are radiation losses due to back and forward scattering so not all the arriving F_0 is absorbed, leading to a smaller R_{ox} .

In order to determine radiation losses, the model was run modifying the number of steps (i) in the system. For each C_p , it was calculated the number of steps necessary to make equal analytical R_{ox} with experimental R_{ox} . Remarkably, for all C_p s the number of steps was very similar. It was found that for an average $i = 3350$, analytical R_{ox} match up with experimental one, as can be checked in figure 6, sharing perfectly the trend of the curve. For $C_p = 0$ only one step is covered and distance h is the smallest since light perpendicularly cross the reactor without any particle modifying its direction. For the rest of studied conditions, it can be said that a photon will travel an average distance in the reactor of 3350 steps. Thus, according to the model, the average path in the reactor covered by a photon decreases when increasing C_p . It is due to the fact that when C_p gets higher, the distance between particles is shorter. Then, there are less options for uranyl to absorb radiation and for this reason R_{ox} decreases when increasing C_p . Furthermore, it means that more photons are available for crashing against TiO_2 particles so TiO_2 radiation absorption should increase with C_p . As hypothesis, no change in aggregate size as function of aggregate concentrations has been considered in this study.

In figure 7 and for each C_p , it can be seen the oxalic degradation rate due to each wavelength zone, according to the model: firstly, $F_{\lambda}^{\text{abs Ur}}$ was calculated by means of equation 3 for each estimated P_{abs} . Then, the obtained value was introduced in equation 1

and R_{ox} for each range of spectrum was found. As it was expected, longer wavelengths are responsible for most of the degradation, since it is the most "abundant" radiation in the spectrum (it is similar to the solar one) and TiO_2 is practically not absorbing it. It is interesting to remark that the higher is the amount of TiO_2 in the system; the lower is the fraction of oxalic degradation rate due to this portion of spectrum. It may be explained due to the fact that, when adding TiO_2 to the system, the light average path in the reactor decreases, so there are less options for uranyl to absorb light.

Finally, in figure 8, it is shown the ratio of radiation "used" by the system regarding to the maximum possible ($R_{ox}/R_{ox\ max}$), for each studied spectrum zone. It demonstrates the capabilities of the model for analyzing systems. It can be seen how for shorter wavelengths, all the radiation is absorbed by uranyl and TiO_2 . When increasing λ , some radiation losses are observed, which get bigger with λ . As it was previously commented, this behaviour can be explained because backscattering losses become more important for this spectrum fraction.

To take more advantage of the proposed model, it was slightly modified to estimate the radiation absorbed by TiO_2 , which actually is the interesting value to know. Previously, the probability of absorption of radiation for a single TiO_2 particle was estimated (P_{abs}). Now, the behaviour of the whole suspension, taking into account the number of steps ("crashes") produced in the system and the effect of uranyl, is considered. Applying the same scheme explained in figure 3, and in similar way for uranyl, it can be deduced that radiation absorbed at step "i" by TiO_2 can be written as:

$$F_{\lambda}^{abs\ TiO_2}(i) = F_0 \cdot f_{\lambda} \cdot \exp[-i \cdot \alpha_{\lambda} \cdot h] \cdot (1 - P_{abs})^{i-1} \cdot P_{abs} \quad (eq\ 7)$$

where $F_{\lambda}^{abs\ TiO_2}(i)$ is the photonflow absorbed by TiO_2 for wavelength λ during step "i" [Einstein/s].

Similarly to equation 6, the total amount of radiation absorbed by TiO_2 in a range of spectrum from p to m , $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{abs\ TiO_2}$ [Einstein/s], can be calculated by:

$$F_{\lambda=p \rightarrow m}^{abs\ TiO_2} = \sum_{\lambda=p}^{\lambda=m} \sum_{i=1}^n F_{\lambda}^{abs\ TiO_2}(i) \quad (eq.\ 8)$$

where n is the total number of steps that light covers in the system .

Running this variation of the model, for the number of steps determined previously ($i=3350$) and for those P_{abs} s found with the cylindrical reactor, $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{abs\ TiO_2}$ was estimated for the studied ranges. In figure 9 it is shown a summary of the results. Only useful radiation for heterogeneous photocatalysis with TiO_2 has been taken into account so just radiation below 385 nm has been considered in this case. As it was predicted previously, the radiation absorbed by TiO_2 increases with C_p , although for concentrations over 0,5 g TiO_2 /L the variation is very smooth. This trend is close to the experimental results found in the same system for photocatalytic degradation experiments with TiO_2 [51]. Thus, at least a relation between photocatalytic degradation and radiation absorption by photocatalyst can be set out. The radiation absorbed by uranyl is shown in the same graph. It can be seen how uranyl absorbs an amount of radiation much lower than TiO_2 , even for small amounts of TiO_2 . It makes clear that TiO_2 is much more avid for radiation than uranyl.

Regarding to radiation losses, it is considered that the radiation not absorbed by TiO_2 or uranyl is leaving the system. Based on it, the scattering (back & forward) losses are also

represented. They were estimated directly by means of a macroscopic radiation balance entering to the system:

$$F_{0'UV} = F_{\lambda=UV}^{abs Ur} + F_{\lambda=UV}^{abs TiO_2} + F_{bs}^{UV} + F_{fs}^{UV} \quad (\text{eq. 9})$$

Where $F_{0'}$ is the radiation *entering* the system, F_{bs} is the photonflow lost due to backscattering and F_{fs} is the photonflow lost due to forward scattering. Only UV radiation is considered since it is the useful radiation for TiO_2 , so $F_{\lambda=UV}^{abs Ur}$ and $F_{\lambda=UV}^{abs TiO_2}$ are written.

These losses ($F_{bs}^{UV} + F_{fs}^{UV}$) goes from 23% when $C_p=0$ to 5% when $C_p=2$ g TiO_2/L , if radiation below 385 nm is considered. According to the previous assumption declaring that F_{bs}^{UV} was not important, it can be deduced that for the model most of the losses comes from forward scattering. It means that radiation enters to the system but leave it before being absorbed by a photocatalyst. Although TiO_2 improves the amount of radiation used, still a small part of it is lost. Therefore, if losses are not due to reflectance but to light scattering, it may be attempt to optimize the system by changing the geometry of the reactor. Then, all radiation would be absorbed and a bigger quantity of water may be treated. Thus, the presented method allows us checking an optimal design of a photocatalytic system. Anyway, in the presented case losses are quite small and acceptable.

Finally, it is noteworthy to point out how, for this system, radiation losses are quite independent from the amount of TiO_2 added to the system since the total radiation absorbed is compensated between both photocatalyst, which is in agreement with similar results found by other authors, as Augugliaro et al [47]. Augugliaro et al measured the reflectance of a TiO_2 suspension in a stirred, cylindrical reactor and concluded that reflectance was independent of the suspension height or concentration. It was assumed that most of the reflected radiation was backscattered from the upper boundary of the reactor, i.e. the reflected photons were those backscattered from the top layers of particles, and the reflection of those top layers was essentially unaffected by c_p . Obviously, regarding to c_p influence, this statement should be broken at low TiO_2 concentrations, as actually was found for $c_p = 0.05$ g TiO_2/L .

4.- Conclusions

It has been proved that a probabilistic model fitted with experimental parameters may be a valid method to understand and describe the behaviour of a photocatalytic system. The probability of a photon to be absorbed (P_{abs}) could be estimated based on actinometric experiments where a strong competence for entering light between TiO_2 and uranyl was forced. It was found that P_{abs} was maximum for wavelengths lower than 320 nm. When increasing radiation wavelength, P_{abs} decreased being almost zero for wavelengths over 385 nm. It was also found that, for a cylindrical reactor with reflective walls and the suspension tested, less than 6% of radiation was back scattered for those wavelengths where TiO_2 presents maximum values of reflectance (above 420 nm). Thus, it was concluded that losses due to backscattering were insignificant for the spectrum area of interest (wavelength below 388 nm).

The presented probabilistic model and P_{abs} were tested in a different photoreactor (tubular photoreactor) and with different TiO_2 concentrations. Despite of changing C_p and the geometry of the system, the model and P_{abs} succeed in predicting the behaviour of the system. Oxalic acid degradation in the actinometric experiments could be anticipated for all the conditions experimented. It was also proved that with this method it was possible to estimate radiation losses. For the studied tubular reactor, it was found that between 23%

and 5% of incoming radiation was lost. For most of the condition tested, radiation losses were independent of the amount of loaded TiO₂.

Finally, the same model was used to estimate the amount of radiation absorbed by TiO₂. It was found how this value increased very fast for low concentrations of TiO₂, being almost constant for C_p over 0.5 g TiO₂/L, trend which can be found frequently in several photocatalytic degradation studies.

Despite of the assumptions and simplification made and focused on oxalic degradation and radiation absorbed, the proposed probabilistic model together with P_{abs} proved to be effective in describing the behaviour of a photocatalytic system. It also allowed estimating the amount of radiation absorbed by TiO₂.

Acknowledgement

The authors thank the Ministry of Science and Innovation of Spain (project CTQ2008-01710/PPQ) and NOVEDAR 2010 (SD2007-00055) for the financial support.

5.- Nomenclature

C _p	TiO ₂ concentration, g/L
d _p	TiO ₂ aggregate/particle diameter
d _{ext}	distance covered by a photon through uranyl solution, m
f _λ	fraction of spectrum for wavelength λ, dimensionless
F ₀	photon flow arriving to the photoreactor just before entering it, Einstein/s
F ₀ '	photon flow entering the photoreactor, Einstein/s
F _{bs}	photoreactor incident radiation backscattered, Einstein/s
F _{fs}	photoreactor incident radiation forward scattered, Einstein/s
F _{λ=UV} ^{abs TiO₂}	photonflow absorbed TiO ₂ in the UV range, Einstein/s
F _{λ=UV} ^{abs Ur}	photonflow absorbed by uranyl TiO ₂ in the UV range, Einstein/s
h	distance between to TiO ₂ particles in a suspension, m
P _{abs}	photon absorption probability, dimensionless
R _{ox}	oxalic degradation rate, mol/s
T	transmittance, dimensionless
ρ _{tiO2}	TiO ₂ density g/cm ³
λ	wavelength, nm
φ	quantum yield, mol/Einstein
α	uranyl attenuation coefficient (in this work, for 0,01M)

Subscripts & Superscripts

abs	absorption
ur	uranyl
λ	wavelength
TiO ₂	referred to TiO ₂

6.- Bibliography

- 1- Friedmann, D.; Mendiveb, C.; Bahnemann, D. (2010) "TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis". *Applied Catalysis B: Environmental*. 99, 398-406.
- 2- Ahmed, S.; Rasula, M.G.; Martens, W.N.; Brown, R.; Hashib, M.A. (2010) "Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments". *Desalination*. 261 (1-2), 3-18.
- 3- Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco J.; Gernjak, W. (2009) "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends". *Catalysis Today*. 147 (1), 1-59.
- 4- Akpan, U.G.; Hameed, B.H. (2009) "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review". *Journal of Hazardous Materials*. 170 (2-3), 520-529.
- 5- Blake, D.M. "Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air". National Renewable Energy Laboratory. Update Number 4: <http://www.osti.gov/bridge>
- 6- Bandara, J.; Mielczarski, J.A.; Kiwi, J. (1999) "2. Photosensitized Degradation of Azo Dyes on Fe, Ti, and Al Oxides. Mechanism of Charge Transfer During the Degradation". *Langmuir*. 15(22), 7680-7687.F.
- 7- Domenech, X.; Peral, J. (1999) "Kinetics of the Photocatalytic Oxidation of N(III) and S(IV) on Different Semiconductor Oxides". *Chemosphere*. 38(6), 1265-71.
- 8- Nakajima, M.; Nakajima, M.; Nakajima, A. (2000) "High Sensitive Photoinduced Hydrophilic TiO₂/WO₃ Composite Material". *Kogyo Zairyo*. 48(6), 45-48.
- 9- Lin, S.; Chena, J.; Weng, X.; Yang, L.; Chen, X. (2009) "Fabrication and photocatalysis of mesoporous ZnWO₄ with PAMAM as a template". *Materials Research Bulletin*. 44 (5), 1102-1105.
- 10- Zhang, D.; Qiu, R.; Songa, L.; Eric, B.; Mod, Huang, Y.X. (2009) "Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO₂ under visible light irradiation". *Journal of Hazardous Materials*. 163 (2-3), 843-847.
- 11- Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.; Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. (1995) *Chemistry Review*. 95, 69.
- 12- Leary, R.; Westwood, A. "Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis". *Carbon Article in Press*. Corrected Proof.
- 13- Wereszczako-Zielinska, G.; Wereszczako-Zielinska, J.; Wereszczako-Zielinska, I. (2000) "Catalysts in Environmental Protection. App of TiO₂". *Przemysl Chemiczny*. 79 (8), 263-66.
- 14- Adachi, Motonari, Murata, Y.; Harada, M.; Yoshikawa, S. (2000) "Formation of Titania Nanotubes With High Photo-Catalytic Activity". *Chemistry Letters*. (8), 942-43.
- 15- Ayllon, J.A.; Peiro, A.M.; Saadoun, L.; Vigil, E.; Domenech, X.; Peral, J. (2000) "Preparation of Anatase Powders From Fluorine-Complexed Titanium (IV) Aqueous Solution Using Microwave Irradiation". *Journal of Materials Chemistry*. 10(8), 1911-14.
- 16- Piscopo, A.; Robert, D.; Marzolin, C.; Weber, J.V. (2000) "TiO₂ Supported on Glass Fiber for the Photocatalytic Degradation of Benzamide". *Journal of Materials Science Letters*. 19(8): 683-84.
- 17- Chang, H.T.; Wu, N.M.; Zhu, F. (1999) "A Kinetic Model for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in a Thin-Film TiO₂ Catalyst". *Water Research*. 34(2), 407-16.
- 18- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. (2002) "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview". *Applied Catalysis B: Environmental*. 37 (1), 1-15.

- 19- Ajona, J.I.; Vidal, A. (2000) "The Use of CPC Collectors for Detoxification of Contaminated Water: Design, Construction and Preliminary Results." *Solar Energy*. 68 (1), 109-20.
- 20- Dionysiou, D.D.; Balasubramanian, G.; Suidan, M.T.; Baudin, I.; Laine, J.M. (2000) "Thin Film Photocatalytic Reactor for the Destruction of Organic Contaminants in Industrial Wastewater and Drinking Water". *Reaction Engineering for Pollution Prevention*. Abraham, M.A.; Hesketh, R.P. 137-53, Amsterdam, Neth.: Elsevier Science B.V.
- 21- Lee; Seockheon; Ohgaki, S. (1999) "Oxidative Degradation of TOC and THMFP by Fluidized Bed Photocatalysis Reactor." *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*. 34 (10), 1933-44.
- 22- Sun, L.; Bolton, J.R. (1996) "Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO₂ Suspensions". *Journal of Physical Chemistry*. 100 (10), 4127-4134.
- 23- Ray, A.K. (2009) "Photocatalytic Reactor Configurations for Water Purification: Experimentation and Modeling". *Advances in Chemical Engineering*. 36, 145-184.
- 24- Kortüm, G. (1969) "Reflectance spectroscopy : principles, methods, applications". Publisher/Distributor. New York (Springer-Verlag), Berlin, Heidelberg.
- 25- Satuf, M.L.; Pierrestegui, M.J.; Rossini, L.; Brandi, R.J.; Alfano, O.M. (2011) "Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO₂ suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation". *Catalysis Today*. 161, 121-126.
- 26- Sagawe, G.; Satuf, M.L.; Brandi, R.J.; Muschner, J.P.; Federer, C.; Alfano, O.M.; Bahnemann, D.; Cassano, A.E. (2010) "Analysis of Photocatalytic Reactors Employing the Photonic Efficiency and the Removal Efficiency Parameters: Degradation of Radiation Absorbing and Nonabsorbing Pollutants". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49, 6898-6908.
- 27- Romero, R.L.; Alfano, O.M.; Cassano, A.E. (2009) "Photocatalytic Reactor Employing Titanium Dioxide: From a Theoretical Model to Realistic Experimental Results". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 10456-10466.
- 28- Marugan, J.; Van Grieken, R.; Cassano, A.E.; Alfano, O.M. (2008) "Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions". *Applied Catalysis B: Environmental*. 85, 48-60.
- 29- Li Puma, G.; Puddu, V.; Tsang, H.K.; Gora, A.; Toepfer, B. (2010) "Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption". *Applied Catalysis B: Environmental*. 99, 388-397.
- 30- Colina-Marquez, J.; Machuca-Martínez, F.; Li Puma, G. (2009) "Photocatalytic Mineralization of Commercial Herbicides in a Pilot-Scale Solar CPC Reactor: Photoreactor Modeling and Reaction Kinetics Constants Independent of Radiation Field". *Environmental Science & Technology*. 43, 8953-8960.
- 31- Colina-Marquez, J.; Machuca-Martínez, F.; Li Puma, G. (2010) "Radiation Absorption and Optimization of Solar Photocatalytic Reactors for Environmental Applications". *Environmental Science & Technology*. 44, 5112-5120.
- 32- Roda, G.C.; Santarelli, F. (2007) "A Rational Approach to the Design of Photocatalytic Reactors". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46, 7637-7644.
- 33- Loddo, V.; Addamo, M.; Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. (2006) "Optical Properties and Quantum Yield determination in Photocatalytic Suspensions, Optical Properties and Quantum Yield determination in Photocatalytic Suspensions". *AIChE Journal*. 52 (7), 2565-2574.
- 34- Yurdakal, S.; Loddo, V.; Bayarri Ferrer, B.; Palmisano, G.; Augugliaro, V.; Gimenez Farreras, J.; Palmisano, L. (2007) "Optical Properties of TiO₂ Suspensions: Influence of pH and Powder Concentration on Mean Particle Size". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46, 7620-7626.

- 35- Zalazar, C.S.; Labas, M.D.; Martín, C.A.; Brandi, R.J.; Alfano, O.M.; Cassano, A.E. (2005) "The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data". *Chemical Engineering Journal*. 109 (1-3), 67-81.
- 36- Brandi, R.J.; Alfano, O.M.; Cassano, A.E. (2000) "Evaluation of radiation absorption in slurry photocatalytic reactors. 1. Assessment of methods in use and new proposal". *Environmental science & technology*. 34 (12), 2623-2630.
- 37- Rabek, J.F. (1982) "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics". John Wiley & Sons. New York. Part 2, Chapter 27.
- 38- Curc6, D.; Malato, S.; Blanco, J.; Gimenez, J.; Marco, P. (1996) "Photocatalytic degradation of phenol: Comparison between pilot-plant-scale and laboratory results". *Solar Energy*. 56 (5), 387-400.
- 39- Volman, D.H.; Seed, J.R. (1964) "The photochemistry of uranyl oxalate". *Journal of the American Chemical Society*. 86, 5095-5098.
- 40- Gim6nez, J.; Curc6, D.; Marco, P. (1997) "Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater". *Water Science and Technology*. 35 (4), 207-213.
- 41- Curc6, D.; Gim6nez, J.; Addardak, A.; Cervera-March, S.; Esplugas, S. (2002) "Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants" *Catalysis Today*. 76 (2-4), 177-188.
- 42- Esplugas, S.; Gim6nez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodr6guez, M. (2002) "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation". *Water Research*. 36, 1034-1042.
- 43- Bayarri, B.; Gim6nez, J.; Curc6, D.; Esplugas, S. (2005) "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics". *Actinometries and models*. 101 (3-4), 227-236.
- 44- Rodr6guez, M.; Malato, S.; Pulgar6n, C.; Contreras, S.; Curc6, D.; Gim6nez, J.; Esplugas, S. (2005) "Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up, S". *Solar Energy*. 79, 360-368.
- 45- Curc6, D.; Malato, S.; Blanco, J.; Gim6nez, J. (1996) "Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant". *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 44 (2), 199-217.
- 46- Yokota, T.; Takahata, Y.; Nanjo H.; Takahashi, K. (1989) "Estimation of Light Intensity in a Solid-Liquid Photoreaction System" *Journal of chemical engineering of Japan*., 22(5), 537-542
- 47- Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. (1991) "Photon absorption by aqueous TiO₂ dispersion contained in a stirred photoreactor". *AIChE Journal*. 37 (7), 1096-1100.
- 48- Wanga, C.; Rabani, J.; Bahnmann, D.W.; Dohrmann, J.K. (2002) "Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO₂ photocatalysts". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Volume 148 (1-3), 169-176.
- 49- Serpone, N.; Texiera, I.; Emelinea, A.V.; Pichat, P.; Hidaka, H.; Zhao, J. (2000) "Post-irradiation effect and reductive dechlorination of chlorophenols at oxygen-free TiO₂/water interfaces in the presence of prominent hole scavengers". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 136 (3), 145-155.
- 50- Arancibia-Bulnes, C.A.; Bandalab, E.R.; Estrada, C.A. (2002) "Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector". *Catalysis Today*. 76 (2-4), 149-159.
- 51- Abell6n, M.N.; Bayarri, B.; Gim6nez, J.; Costa, J. (2007) "Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂". *Applied Catalysis B: Environmental*. 74 (3-4), 233-241.
- 52- Arancibia-Bulnes, C.A.; Bandala E.R.; Estrada, C.A. (2002) "Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector" *Catalysis Today*. 76(2-4), 149-159.
- 53- Salinaro, A.; Emeline, A.V.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Ryabchuk, V.K.; Serpone, N. (1999) "Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part II: Experimental determination of quantum yields". *Pure and Applied Chemistry*. 71 (2), 321 - 335.

TABLES

Filter	Sumatory eq. 1 mols/Einstein	WITHOUT TiO ₂				WITH TiO ₂			
		Oxalic C ₀ mol/L	R _{ox} x 10 ⁶ mols/s	F ₀ x 10 ⁶ Einstein/s	F ₀ ' x 10 ⁶ Einstein/s	Oxalic C ₀ mol/L	R _{ox} x 10 ⁶ mols/s	F ₀ x 10 ⁶ Einstein/s	F ₀ ' x 10 ⁶ Einstein/s
NO FILTER	0.173	0.050	1.428	8.245	8.245	0.050	1.032	5.96	5.96
WG 305 nm	0.148	0.050	1.203	8.128	7.276	0.050	0.845	5.70	5.10
WG 320 nm	0.136	0.050	1.092	8.007	6.720	0.051	0.798	5.85	4.91
WG 350 nm	0.127	0.050	1.011	7.991	6.759	0.050	0.775	6.12	5.18
GG 385 nm	0.092	0.050	0.735	7.963	5.576	0.050	0.637	6.90	4.83
GG 420 nm	0.066	0.050	0.544	8.212	5.313	0.050	0.508	7.67	4.96
GG 435 Nm	0.044	0.050	0.364	8.214	4.966	0.050	0.339	7.63	4.61

Table 1. Experimental results for actinometric experiments with the cylindrical reactor. Initial oxalic concentration (C₀) and the measured R_{ox} are shown. Also the incident photon flow before the filter (F₀) and after the filter (F₀') are calculated, using eq. 1 and 2. [uranyl]=0.01 M. Experiments were run until about a 20% of oxalic was degraded and less than 10% of oxalic was removed. Sumatory eq. 1 refers to $\sum_{\lambda=235}^{\lambda=m} f_{\lambda} \cdot F_{\lambda}^{abs} \cdot \alpha_{uranyl} \cdot \phi_{\lambda} \cdot T_{\lambda}$

Spectrum zone	% spectrum [-]	R _{ox} x 10 ⁶ [mols/s]	α _{uranyl} [-]	φ _{uranyl} [mol/Einstein]	C _p [g TiO ₂ /L]	h [μm]
235-305	1.6%	5.0	54.59	0.58	0	-
305-320	0.9%	1.1	11.19	0.56	0,05	16.2
320-350	2.8%	2.7	3.63	0.52	0,1	12.9
350-385	5.5%	6.1	0.45	0.50	0,2	10.2
385-420	9.3%	13.4	0.30	0.55	0,5	7.5
420-435	5.1%	11.6	0.35	0.58	1,0	6.0
435-546	74.8%	32.6	0.07	0.28	2,0	4.7

Table 2. Values used for running the model and estimating P_{abs} in the cylindrical reactor. For this case, F₀'= 8,11 x 10⁻⁶ Einstein/s and i=60,000 steps. Also h is presented for the different C_ps tested in tubular reactor.

FIGURES

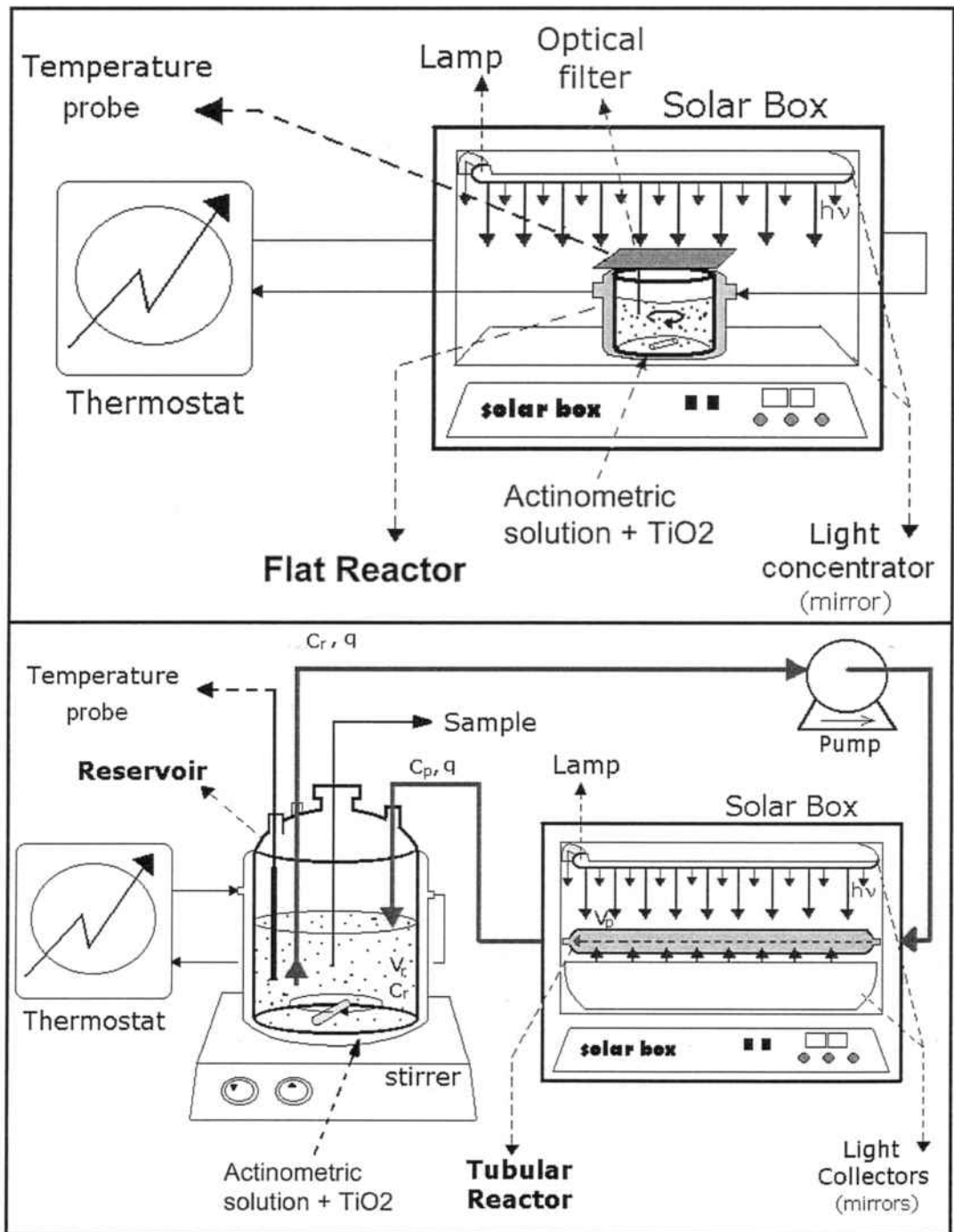


Figure 1. Experimental set up for the actinometric experiments as described. Upper figure shows the cylindrical reactor and lower figure the tubular reactor

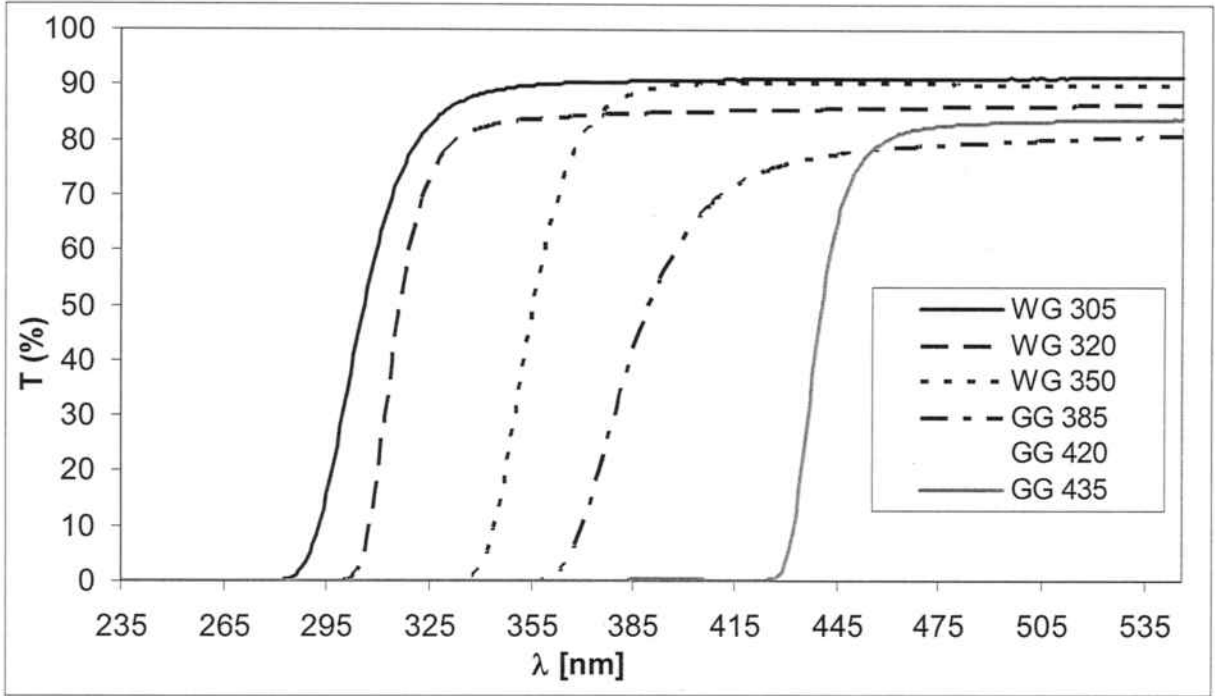


Figure 2. Optical filters transmittance in the interest area of the spectrum. The number in the legend indicates the cut radiation value for each one.

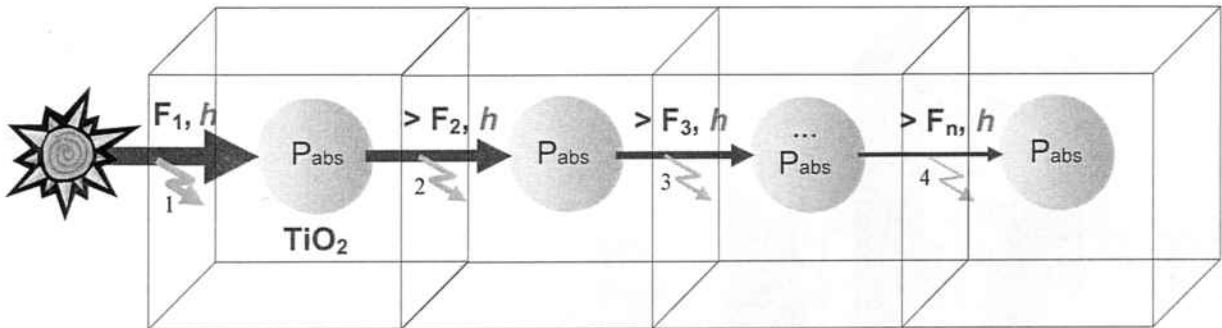


Figure 3. Schematic drawing of the path runs by light in the system, from the model point of view.

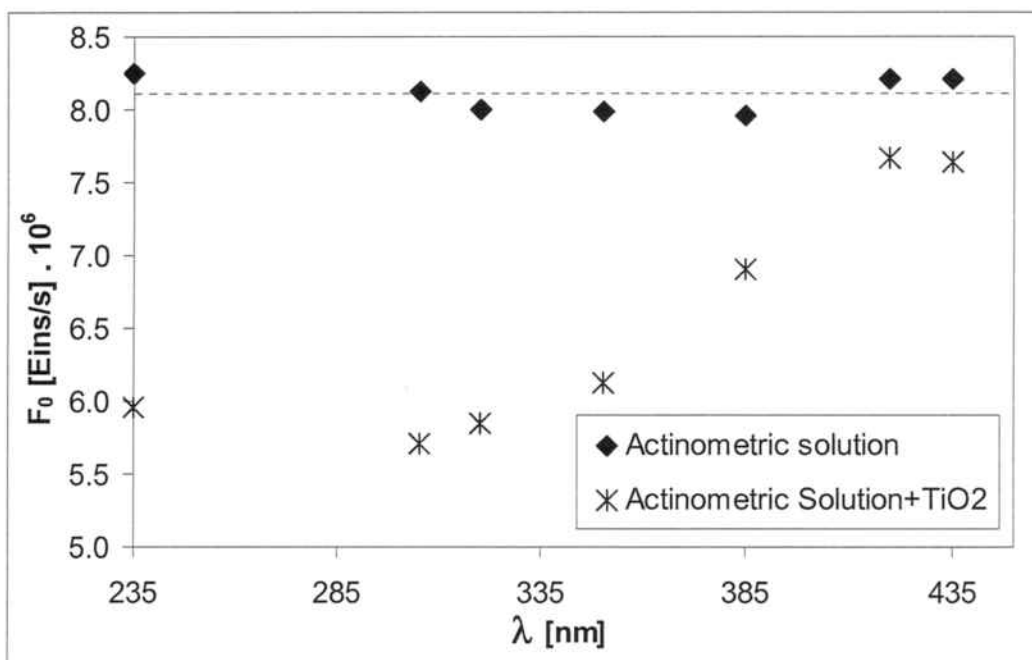


Figure 4. F_0 vs. wavelength for the cylindrical reactor. Light was cut out by placing different optical filters on the top of the cylindrical reactor. In both series F_0 was calculated by standard actinometric estimation method without considering presence of TiO_2 . $[\text{Uranyl}]_0=0,01\text{M}$, $[\text{Oxalic Acid}]_0=0,05\text{M}$, $V=100$ mL. For the series with TiO_2 , $C_p=0,5$ g TiO_2/l , free pH, $T=32^\circ\text{C}$

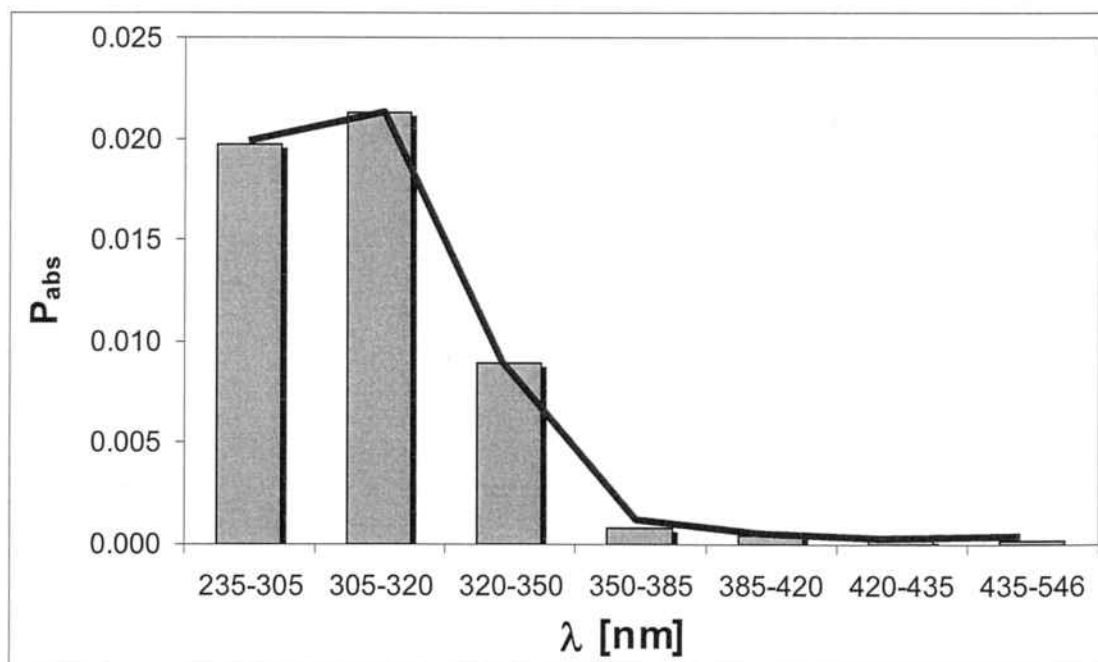


Figure 5. P_{abs} estimated by means of fitting experimental data to the probabilistic model presented. P_{abs} is defined as the photon probability of being absorbed by a TiO_2 aggregate after crashing it. P_{abs} is presented as an average value for each range of spectrum detailed in the axis of the plot, which coincides with the areas of the spectrum between the optical filters used.

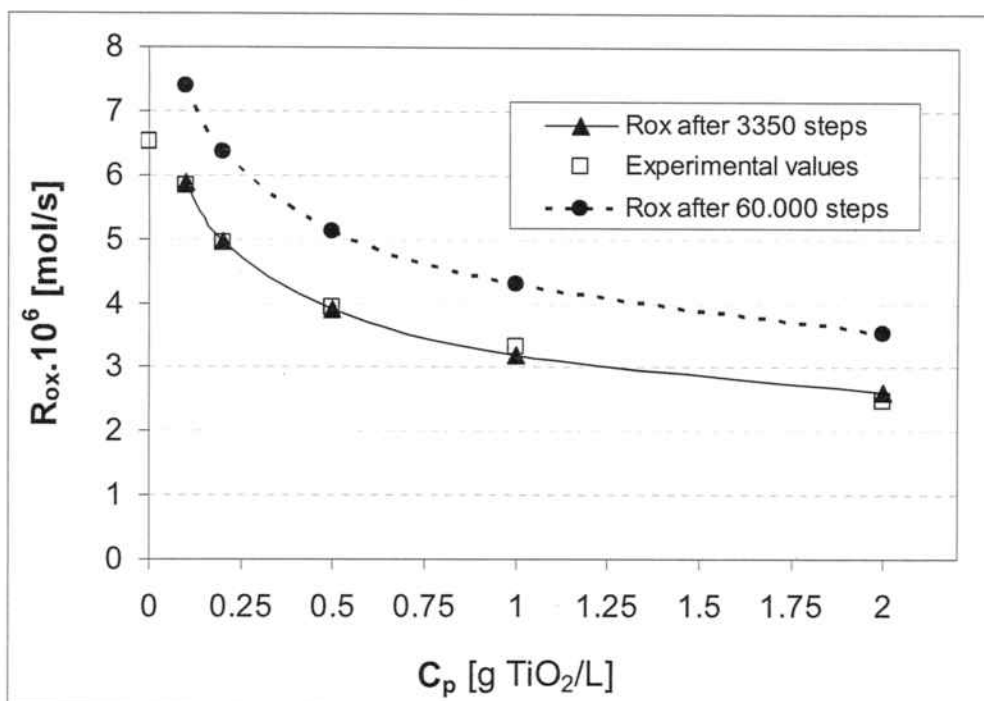


Figure 6. Oxalic degradation rate vs. TiO₂ concentration, experimental results vs. simulation results. "R_{ox} after 3350 steps" shows the values obtained for R_{ox} after running the model for 3350 steps. "R_{ox} after 60.000 steps" shows the values obtained for R_{ox} after running the model for 60.000 steps, which means that all radiation was absorbed. "Experimental Values" shows the results measured experimentally. [Uranyl] = 0,01M, [Oxalic Acid]₀=0,05M, V=1 L, recirculation rate q=27,5 mL/s, T=23°C, free pH.

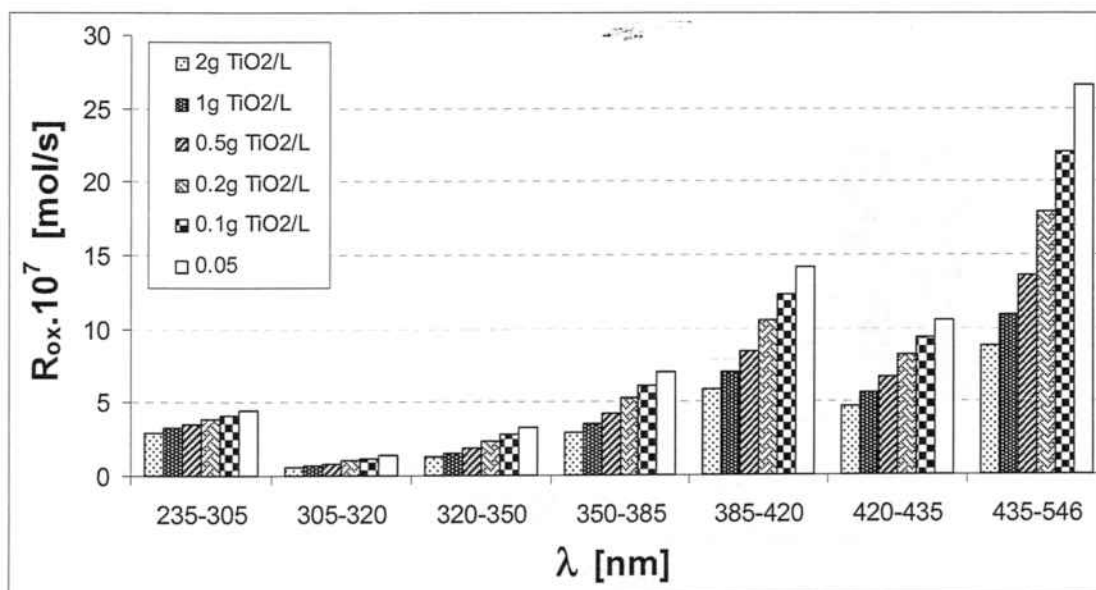


Figure 7. Fraction of oxalic degradation due to each wavelength zone. Results are presented for all the studied TiO₂ concentrations. The values were obtained by means of the probabilistic model using the estimated P_{abs}.

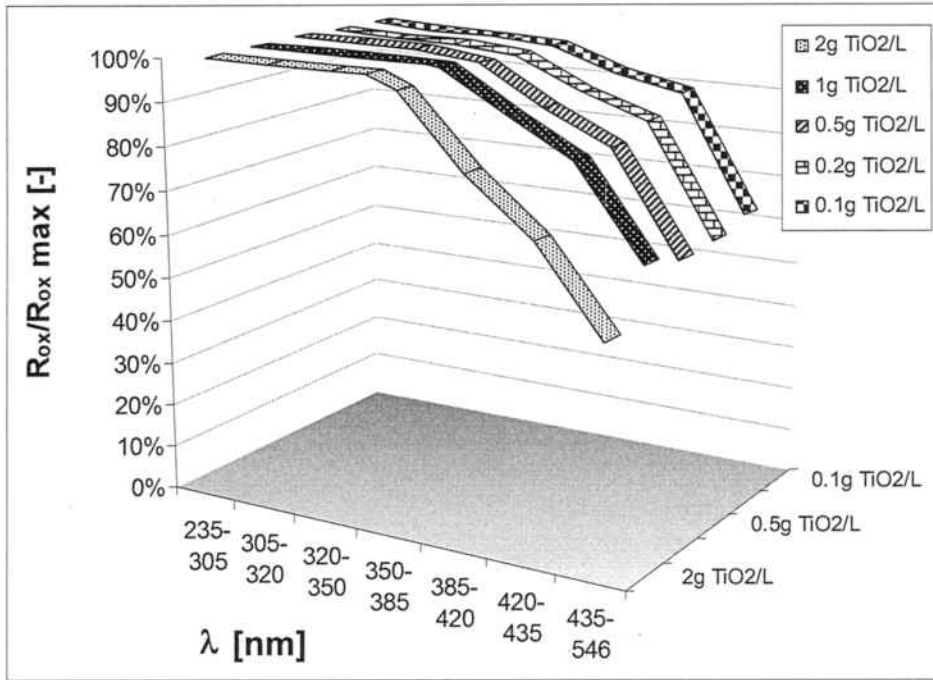


Figure 8. $R_{ox} / R_{ox \text{ maximum}}$ ratio vs. wavelengths. Values calculated by means of the probabilistic model. R_{ox} is the obtained value after 3350 steps and $R_{ox \text{ maximum}}$ is the value obtained after 60.000 steps, which means that all radiation is absorbed and there are no losses in the system, so oxalic degradation is the maximum possible.

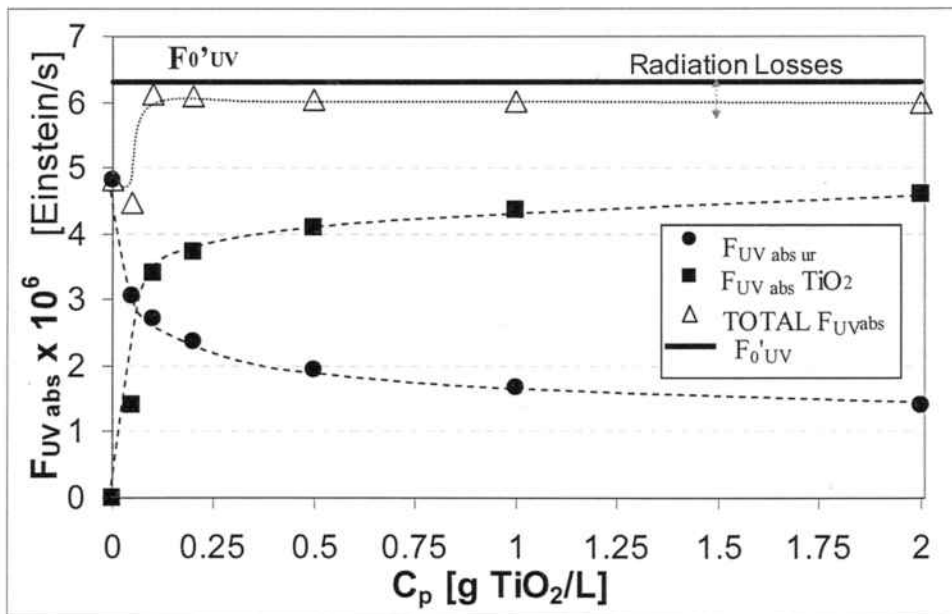


Figure 9. Model simulation for radiation absorbed by uranyl ($F_{UV \text{ abs ur}}^{\text{abs}}$) and by TiO_2 ($F_{UV \text{ abs TiO}_2}^{\text{abs}}$) for different TiO_2 concentration loaded to the system. Only radiation in the interest area for TiO_2 photocatalysis is shown (235 nm to 385 nm). Total radiation absorbed by both photocatalyst is also depicted (TOTAL $F_{UV \text{ abs}}^{\text{abs}}$). Model was run for $i=3350$ steps. F_0' is the radiation entering the reactor after crossing the glass wall.

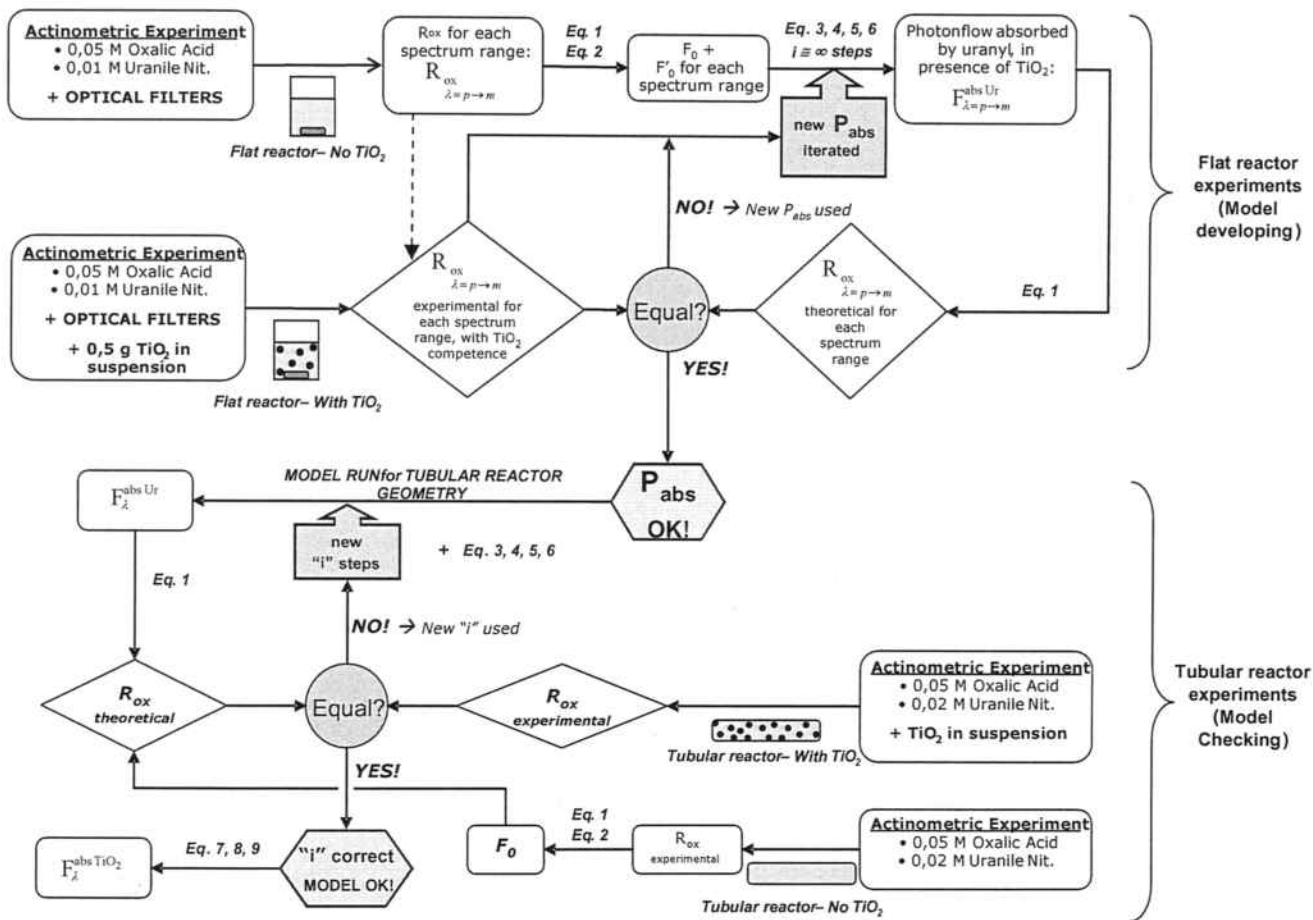


Figure 10. Diagram showing the steps followed in the current paper to develop and check the probabilistic model and find the radiation absorbed by TiO₂. Both, experiments in flat and tubular reactor are included.

5.5. "Higher intrinsic photocatalytic efficiency of 2,4,6-triphenylpyrylium-based photocatalysts compared to TiO₂ P-25 for the degradation of 2,4-dichlorophenol using solar simulated light"

B. Bayarri, E. Carbonell, J. Giménez, S. Esplugas y H. García
(2008) *Chemosphere*, 72, 67-74.



Higher intrinsic photocatalytic efficiency of 2,4,6-triphenylpyrylium-based photocatalysts compared to TiO₂ P-25 for the degradation of 2,4-dichlorophenol using solar simulated light

Bernardi Bayarri^a, Esther Carbonell^b, Jaime Gimenez^a, Santiago Esplugas^{a,*}, Hermenegildo Garcia^{b,1}

^a *Departament d'Enginyeria Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franques, 1, 08028 Barcelona, Spain*

^b *Instituto de Tecnología Química, Avenida de los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, Spain*

Received 1 August 2007; received in revised form 30 January 2008; accepted 31 January 2008

Available online 20 March 2008

Abstract

The photocatalytic efficiency of two 2,4,6-triphenylpyrylium (TP⁺) based photocatalysts (supported on silica or incorporated inside zeolite Beta, 3 wt%) for the degradation of 2,4-dichlorophenol (DCP) in aqueous media has been compared with TiO₂ (Degussa P-25). It was found that the efficiency of the degradation depends on the photocatalytic setup, recirculation through a tubular reactor being highly unfavorable for the TP⁺-based photocatalysts due to the deposition of the silica or zeolite particles. In contrast, high efficiency in DCP disappearance (up to 87%) and in the total organic content decrease (up to 62%) were obtained using a discontinuous batch reactor in which the TP⁺ photocatalysts were uniformly suspended. Kinetic studies were also made and DCP degradation follows a first order kinetics. The obtained kinetic constants when corrected to account for the influence of the fraction of light absorbed and the amount of active sites shows that the intrinsic activity of TP⁺ adsorbed on silica or incorporated inside zeolite Beta was over one order of magnitude higher than TiO₂ activity.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Dichlorophenol; Photocatalysis; Titanium dioxide; UV radiation; 2,4,6-Triphenylpyrylium

1. Introduction

Heterogeneous photocatalysis is a promising technique valuable for environmental cleaning and remediation (Serpone and Pelizzetti, 1989; Herrmann, 1999, 2005; Kabra et al., 2004). Fundamental and applied research on this subject has been performed extensively during the last three decades all over the world. Nowadays, the main goal of research and development is the use of this technique for air purification and wastewater treatment (Robert, 2003a,b).

The most effective functional materials for photocatalytic applications are the semiconductor oxides (Li and Shah, 2004). The semiconductor photocatalysis with a primary focus on TiO₂ as a durable photocatalyst has been applied to a variety of problems of environmental interest (Anon, 1999; Herrmann, 1999, 2005). Titanium dioxide has the advantage of being a cheap material, chemically stable and with a high efficiency and general applicability under UV radiation. The possibility of using the part of the ultraviolet radiation coming from the sun gives and added value to the use of TiO₂ (Blanco and Malato, 2003). The first clear recognition and implementation of semiconductors as TiO₂ for organic pollutant oxidative mineralization came in 1983 with the work of Ollis (Pruden and Ollis, 1983). Since that, an extense variety of pollutants

* Corresponding author. Tel.: +34 93 402 12 90; fax: +34 93 402 12 91.
E-mail addresses: santi.esplugas@ub.edu (S. Esplugas), hgarci@qim.upv.es (H. Garcia).

¹ Tel.: +34 963 87 78 00.

were degraded by heterogeneous catalysis (Serpone and Pelizzetti, 1989; Legrini et al., 1993; Ollis and Al Ekabi, 1993; Herrmann, 1999, 2005; Kabra et al., 2004).

Titanium dioxide exhibits however a low efficiency under visible light radiation. In order to develop a generation of active materials under visible light radiation, we have recently reported the activity of photocatalyst based on 2,4,6-triphenylpyrylium (TP^+) supported on silica (TP/SiO_2) or incorporated inside of the zeolite ($TP@zeolite$) (see Fig. 1) (Alvaro et al., 2004).

TP^+ is one of the most general electron transfer photosensitizers that absorbs light in the visible range from 380 to 450 nm (Miranda and García, 1994). When TP^+ is illuminated in aqueous medium, it becomes immediately hydrolyzed, but we have observed that its persistence increases remarkably when this heterocycle is supported on silica (TP/SiO_2) or even becomes indefinitely stable when it is included inside the zeolite cavities ($TP@zeolite$) (Corma and Garcia, 2004). Zeolites are crystalline aluminosilicates whose structure defines channels and cavities of strictly regular dimensions in the nanometric range (Barber, 1986). These internal voids termed as micropores can be accessed from the exterior of the particle allowing the inclusion of organic guests inside the particles.

Chlorophenols (CPs) cause serious environmental problems because of their high toxicity, recalcitrance, bioaccumulation, strong odor emission, persistence in the environment, and suspected carcinogenicity and mutagenicity (Garibay-Orijel et al., 2006). They are hardly biodegradable and difficult to remove from the environment and were listed among the priority environmental pollutants by the US EPA. Many treatment technologies are proposed for chlorophenols destruction, such as incineration (Patel and Suresh, 2006), adsorption on active carbon (Jung et al., 2001), biological and chemical methods (Eker and Kargi, 2006). Characterized with high efficiency, advanced oxidation technologies have attracted much attention recently (Pera-Titus et al., 2004). However, effective and economical oxidation of pollutants requires the choice of appropriate

catalytic materials. Among the different CPs, dichlorophenol (DCP) has been extensively used as model compound to test the efficiency of oxidation treatments. DCP has been detected dominantly in chlorophenol containing industrial effluents. The DCP can also be formed as a breakdown product of some herbicides, such as 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. Furthermore, attention is devoted at the present time to the risks of DCP in human health (Pera-Titus et al., 2004).

Taking the above-mentioned concept into account, DCP was chosen as the target pollutant to test the relative TP/SiO_2 and TP at Beta photocatalyst efficiency by using solar simulated radiation compared to TiO_2 . The removal of the pollutant and the mineralization were studied.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

The chemicals used in these experiments were 2,4-dichlorophenol (DCP) (>98%, Merck), TiO_2 (Degussa P25), uranyl nitrate (98%, Panreac), oxalic acid (99.5%, Panreac), potassium permanganate (>99%, Panreac), acetonitrile (99.8%, isocratic grade for HPLC, Merck), and Millipore water (Milli-Q Millipore system with a 18 M Ω cm $^{-1}$ resistivity).

SiO_2 (BASF, 200 m 2 g $^{-1}$), H Beta (P.Q. Industries), tetrafluoroborate salt of 2,4,6-triphenylpyrylium (Aldrich), dichloromethane (Sharlau, extra pure), diethyl ether (ACS reagent), sodium acetate (Aldrich, 99%), methanol (Sharlau, extra pure) and cyclohexane (Fluka, 99%) were also commercially available.

2.2. TP/SiO_2 and $TP@Beta$ synthesis

TP^+ on silica was prepared by depositing from a dichloromethane solution (10 mL) given amounts of TP^+ (40 mg) onto thermally dehydrated (120 °C, 2 h) silica (1 g).

$TP@Beta$ was prepared by absorbing 1,3,5-triphenyl-2-penten-1,5-dione (50 mg) onto thermally dehydrated zeolite HBeta (1 g) from cyclohexane solutions (10 ml) using at solid-liquid ratio of 1:10. After adsorption the light yellow solids were heated in an oven 150 °C for 2 h, to effect dehydration and cyclization of the pentadione. 1,3,5-triphenyl-2-penten-1,5-dione was obtained by room temperature hydrolysis of $TP^+BF_4^-$ in a mixture of acetone/methanol/ H_2O in a proportion (10:5:1) using sodium acetate as base. After 30 min of magnetic stirring, the suspension was allowed to stand for 24 h and the solid extracted with diethyl ether. Solvent removal under reduced pressure gives a crude of 1,3,5-triphenyl-2-penten-1,5-dione which was used with a further purification.

The photocatalysts were characterized by chemical combustion analysis (Fisons CHNS analyzer), DR UV-visible spectroscopy (Cary 5G adapted with a praying mantis accessory and $BaSO_4$ as standard) and FTIR (Nicolet 710 spectrophotometer, self supported wafers recorded at

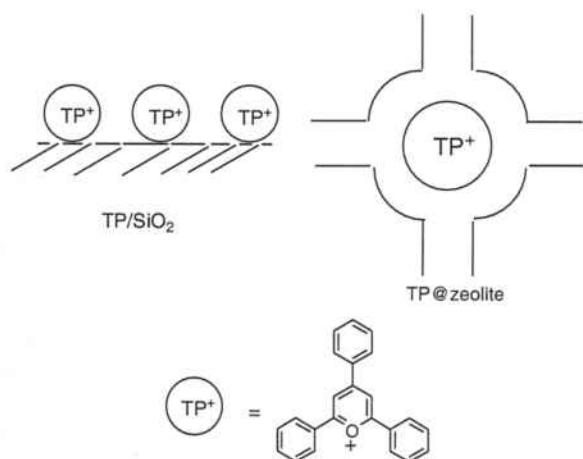


Fig. 1. Chemical structure of TP^+ and pictorial representation of TP^+ adsorbed on silica surface or included inside of the zeolite cavities.

room temperature under vacuum after heating at 200 °C for 1 h) spectra. Chemical analysis indicates that the carbon content of the material was 3% weight.

2.3. Analytical methods

DCP concentration was measured by Waters'HPLC (photodiode array detector 996, auto sampler 717, controller 600) with Millennium software. A Spherisorb ODS2 reverse-phase column was used. The mobile phase was a mixture of water, acetonitrile and phosphoric acid (60:40:5%) delivered isocratically by a pump at a flow rate of 1 ml min⁻¹. The wavelength of the UV absorbance detector was 280 nm.

The dissolved organic carbon was measured using a TOC analyzer (Rosemount Dohrmann DC-190) with auto-sampler. The pH of the reaction solution was measured with a Crison GLP 22 pH meter.

2.4. Experimental devices and procedure

Two different installations based in a solarbox were used:

2.4.1. Tubular photoreactor

The photochemical reactor used was a quartz tube (26 cm long and 1.95 cm inner diameter, which gives a volume of 78 cm³) located on the axis of two parabolic mirrors in a COFOMEGRA "Solarbox" Solar Simulator. These two mirrors ensured that most of the radiation emitted by the lamp was used and entered the reactor perpendicularly.

The solution to be treated was recirculated (Fig. 2a) through the reactor from a stirred reservoir tank at a temperature controlled by a thermostatic bath (Haake C-40). This design maintained the temperature constant throughout the system. The 1 l volume of DCP aqueous solution was treated at a recirculation flow rate of 27.5 ml s⁻¹

(Rodriguez et al., 2002). The source of radiation was a Xenon lamp (PHILIPS XOF-15- OF, 1000W) with a spectrum very close to the solar in the UV range. It was placed at the top of the Solarbox and in the axis of the parabolic mirrors.

For the photodegradation experiments, the DCP solution was prepared to a concentration of 130 mg l⁻¹, loaded in the reservoir tank (1 l) and circulated through the system for 10 min. Then a sample was taken. Afterwards, the catalyst were added to the solution and the resulting suspension was recirculated again for an hour in the darkness to ensure that the adsorption equilibrium was achieved (after 15 min, the 2,4-dichlorophenol concentration remained practically unchanged). Then the light was turned on and photodegradation started. Periodical samples were taken to monitor the process.

2.4.2. Batch photoreactor

In the tubular photoreactor it was appreciated, at the end of the experiments, some small deposition of TP/SiO₂ and TP@Beta catalyst even at low concentrations lower than 0.1 g l⁻¹. This means that it is difficult to maintain the TP/SiO₂ and TP@Beta catalyst in aqueous suspension exposed to the radiation. In contrast, in the case of TiO₂ this problem was only observed for catalyst concentrations higher than 2 g l⁻¹. Even when the recirculation rate was increased up to 100 l h⁻¹ this problem remained. Separation of part of TP/SiO₂ and TP@Beta from the flowing suspension disfavors the photocatalytic activity of these materials because mass and radiation transfer problems. Sedimentation of TP/SiO₂ and TP@Beta were due to the large particle size (>1 μm) as compared to nanometric P-25 TiO₂ aggregates (around 300–500 nm). In consequence we decided to carry out experiments in a simple stirred photoreactor as shown in Fig. 2b. We operated discontinuously with a magnetic stirrer using a 170 ml reactor capacity. The reactor was fulfilled with 100 ml of solution

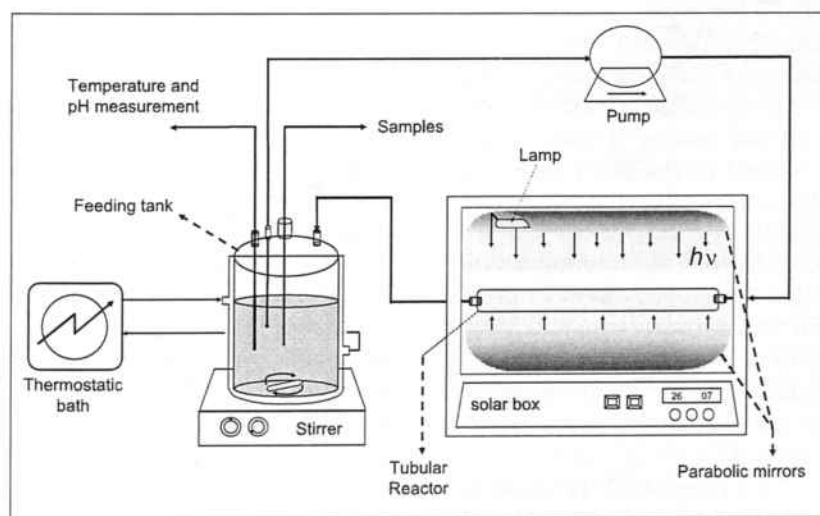


Fig. 2a. Experimental device: continuous + recirculation with tubular reactor. Total volume (V_T) 1 l, reactor volume (illuminated volume, V_i) 0.078 l, free pH, temperature 35 °C, $c_0 = 130$ mg l⁻¹, $c_p = 0.2$ g l⁻¹, and reaction time 360 min.

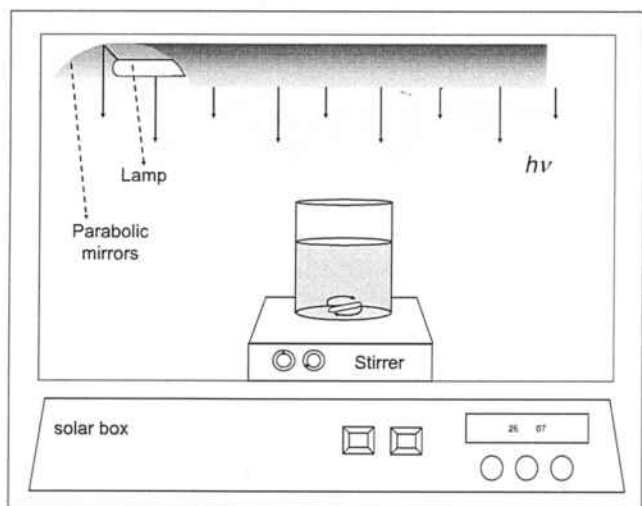


Fig. 2b. Experimental device: discontinuous cylindrical reactor. Total volume 0.170 l, volume of solution 0.1 l, free pH, temperature 35 °C, $c_0 = 130 \text{ mg l}^{-1}$, $c_p = 0.5 \text{ g l}^{-1}$, and reaction time 130 min.

of DCP with the catalyst in suspension. Initial DCP concentration was 130 mg l^{-1} . First the stirrer was turned on and, after 10 min, the lamp was switched on.

3. Experimental results and discussion

3.1. Preliminary experiments

Before carrying out the experiments with ultraviolet radiation, an actinometric study was carried out in order to measure the photon flux entering the reactor. Among the various chemical actinometers, the photochemical decomposition of aqueous solutions of oxalic acid in presence of uranyl salts was chosen (Vicente and Esplugas, 1983; Kuhn et al., 2004).

From the experimental results, and taking into account the quantum yield of this photoreaction and the emission spectrum for the polychromatic lamp, the photon flux, in the range of the actinometer (235–546 nm), entering the tubular and batch photoreactors was evaluated, being 57.5 and $8.11 \mu \text{ Einstein s}^{-1}$, respectively. Obviously, the photon flow entering the tubular reactor is much larger due to the higher surface exposed to the direct light and to the effect of the parabolic mirror.

Some preliminary experiments were carried out with the tubular photoreactor, in the absence of light during 6 h, to evaluate the amount of pollutant adsorbed on the catalyst. No significant changes in DCP and Total Organic Carbon (TOC) (less than 5% in 6 h) for all the catalysts were found. In consequence, it can be stated that there was no significant adsorption of DCP on the catalyst under the liquid-solid ratios employed in this work.

Concerning the stability of the photocatalysts tested, as known, TiO_2 does not present any kind of problems. In the case of TP/SiO_2 and TP@Beta no problems have been detected. In fact, TP^+ even becomes indefinitely stable

when it is included inside the zeolite cavities (TP@zeolite) (Corma and Garcia, 2004). Thus, although TP^+ as tetrafluoroborate salt in solution is a very active electron transfer photosensitizer, upon irradiation in water it undergoes rapid self degradation and photohydrolysis as consequence of the attack of hydroxyl radicals generated photochemically by TP^+ on the heterocyclic ring of TP^+ . This self degradation is totally inhibited when TP^+ is incarcerated inside the zeolite cavities. The reason for this is that although hydroxyl radicals are equally generated for TP@zeolite as in solution, the attack of hydroxyl radical is impeded due to geometrical constraints imposed by the rigid zeolite framework that makes impossible the approach of hydroxyl radical to the 2- and 4-positions of the rings when TP is tightly engaged in the zeolite.

3.2. Experiments in the tubular reactor

Fig. 3 and Table 1 show the percentage of DCP removal for the experiments carried out in the tubular reactor with the three different catalysts (TiO_2 , TP/SiO_2 and TP@Beta) at 0.2 g l^{-1} concentration. The DCP initial concentration was 130 mg l^{-1} and it was irradiated for 6 h, at free pH, being the temperature controlled at 23 °C.

From the results it can be observed that TiO_2 is the photocatalyst giving the best results. TP/SiO_2 and TP@Beta show practically the same efficiency in DCP conversion, being lower than this one of titania. In 3 h there was a 50% removal of DCP with the TiO_2 photocatalyst, being the removal only 12% for TP/SiO_2 photocatalyst. At the end of the experiments carried out with TP/SiO_2 , the solids deposited in the tubular reactor were collected and weighted. Approximately, 0.12 g of the added TP/SiO_2 catalyst remained on the internal surface of the tubular reactor. As a consequence, the effective catalyst concentration in the operation was 0.08 g l^{-1} instead of the supposed 0.2 g l^{-1} . For TP@Beta the same phenomenon was observed, although it is convenient to remark that the sedimentation of the TP@Beta catalyst suspension occurred in

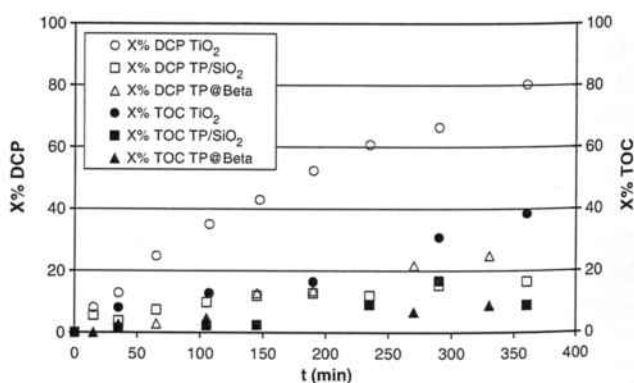


Fig. 3. Comparison of photocatalysts efficiency in DCP degradation and TOC removal in the tubular reactor. Total volume (V_T) 1 l, reactor volume (illuminated volume, V_i) 0.078 l, free pH, temperature 35 °C, $c_0 = 130 \text{ mg l}^{-1}$, $c_p = 0.2 \text{ g l}^{-1}$, and reaction time 360 min.

Table 1
Kinetic fitting for DCP degradation, estimated in the tubular reactor (0.2 g l⁻¹ catalyst, free pH, 27.5 ml s⁻¹, 30 °C, c₀ = 130 mg l⁻¹) and stirred reactor (0.5 g l⁻¹ catalyst, free pH, 35 °C, c₀ = 130 mg l⁻¹)

	Catalyst	t (min)	X _{DCP} (%)	X _{TOC} (%)	k (min ⁻¹)	k' (Einstein ⁻¹)	k'' (Einstein ⁻¹ l g ⁻¹)
Stirred	TiO ₂	130	90.3	77.0	0.0179	319	637
	TP/SiO ₂	130	69.6	62.3	0.0092	87.6	5840
	TP@Beta	130	87.0	56.3	0.0157	150	10020
Tubular	TiO ₂	360	80.2	38.4	0.0510	128	640
	TP/SiO ₂	360	16.5	16.7	0.0073	9.90	1650
	TP@Beta	330	24.9	8.8	0.0111	15.0	2500

a lesser extension compared to TP/SiO₂. The small nanometric particle size of P-25 TiO₂ is the reason of the good dispersability compared to the materials based on silica (particle size > 1 µm) and Beta zeolite (particle size higher than 0.8 µm).

Similar relative efficiency for the photocatalysts was found with respect to the total organic carbon (TOC) removal (see Fig. 3). As for the DCP removal, TiO₂ was the catalyst which exhibits the best removal, almost a 40% in 6 h. For the same time, the TOC removal reached by TP/SiO₂ and TP@Beta was only 10% approximately (see Fig. 3).

The variation of the pH of the aqueous solution with the irradiation time may be considered as a good measure of the extension of the reaction. The photodegradation of DCP produces acidic compounds which promote a decrease in the pH. The pH decreasing was more pronounced using TiO₂ than the two TP⁺-based photocatalysts. A pH value of 3 was reached in the TiO₂ experiments, being 4 the final pH in the experiments carried out with TP⁺-based photocatalysts.

According to the previous results, for the continuous system (tubular photoreactor), the efficiency of titanium dioxide was apparently higher than the two triphenylpyrylium containing photocatalysts. The reason could be either the inherent low photochemical efficiency per site or the low persistence of the aqueous suspension and their tendency to settle down.

3.3. Experiments in the batch stirred reactor

To minimize the catalyst mechanical problems and to allow better comparison between the three tested catalysts, a series of batch experiments were carried out in the discontinuous installation (Fig. 2b). As commented before, the good stirring in this reactor avoids the deposition of the catalyst. Furthermore, in this system it was possible to increase the concentration of the catalyst in the photoreactor up to 0.5 g l⁻¹. By using moderate stirring, it was observed, in all the experiments, no deposition of the catalyst in the reactor, but a light orange color was observed at the end of the experiments carried out with the two TP⁺-based photocatalysts.

Table 1 show the experimental results obtained in the stirred batch reactor. The volume of the sample was

100 ml with an initial concentration of DCP around 130 mg l⁻¹, the irradiation time was 130 min, the catalyst concentration was set to 0.5 g l⁻¹ and there was free evolution of the pH. The maximum DCP and TOC removals were 90% and 77%, respectively, and were reached with TiO₂ as catalyst.

In contrast to the results with the continuous tubular experiments no big differences between the TiO₂ and the two 2,4,6-triphenylpyrylium based photocatalysts were found. In the continuous tubular experiments an 80% conversion in DCP was achieved using TiO₂ while the conversion of DCP for the two TP⁺-based photocatalysts was as maximum 25%. However, the relative poor efficiency of TP⁺-based photocatalyst respect to TiO₂ is mainly due to the tendency of these materials to settle down from the suspension with inefficient recirculation, as commented before. For this reason when the experimental set up is changed to a more favorable conditions such a stirred batch photoreactor, the relative efficiency of TP⁺-based photocatalysts compared to TiO₂ increases reaching practically for TP@Beta the same efficiency as TiO₂ (see Table 1). Similar behavior was observed concerning the TOC removal. However, for the TOC, some differences remain between TP⁺-based photocatalysts and TiO₂. These differences can be explained attending the orange colour appearing at the end of experiments, that can indicate the possibility of some polymerization reactions which can explain the minor decreasing in the TOC. In any case, the stability of the photocatalyst suspension appears as a key variable in the efficiency of the photocatalytic process.

3.4. Kinetic studies

Kinetic studies have been made based on the experimental data collected in the different devices with the different catalysts tested. First order kinetics seems to explain the degradation of DCP. In the continuous tubular reactor, the integration of the combination of mass balance and first order kinetics drives to the equation:

$$c = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{V_i}{V_T} \cdot k \cdot t\right) \quad (1)$$

where c is the concentration of DCP at any time, c_0 is the initial concentration, t is the time of reaction, k is the kinetic constant, V_i is the illuminated volume (0.078 l in this

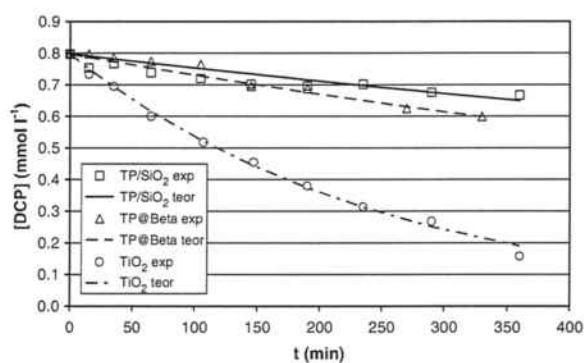


Fig. 4. Fitting of DCP degradation data to a first order kinetics in the tubular reactor. Total volume (V_T) 1 l, reactor volume (illuminated volume, V_i) 0.078 l, free pH, temperature 35 °C, $c_0 = 130 \text{ mg l}^{-1}$, $c_p = 0.2 \text{ g l}^{-1}$, and reaction time 360 min.

case) and V_T is the total volume of the solution to be treated (1 l in this case). The results obtained by fitting the experimental data to this equation are shown in Fig. 4. It can be seen that data fit well the first order proposed model. The kinetic constants (k) obtained in each case are summarized in Table 1.

In the case of batch reactor, similar reasoning can be made, and from the application of mass balance and first order kinetics, and integrating, the equation obtained, is:

$$c = c_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (2)$$

The nomenclature is the same that used in Eq. (1). However, in this case it has to be noted that the total volume of solution and the illuminated volume are the same (0.1 l, as explained in the experimental section). This fact explains the difference between Eqs. (1) and (2).

Table 1 shows the kinetic constants (k) obtained, in the batch reactor, for the three catalysts tested.

In the case of the tubular reactor, TiO_2 shows the highest kinetic constant, being five times higher than this one obtained for TP/SiO_2 and seven times higher than the obtained for TP@Beta . These results agree these ones obtained with DCP and TOC conversion. As commented before, these results have to be clarified by the fact that part of TP^+ based catalysts deposited in the reactor. In the case of batch reactor, the kinetic constant corresponding to TiO_2 is again the highest. However, values are more close because the good stirring difficult the deposition of the catalysts in agreement to the DCP and TOC conversions obtained.

3.5. Light and useful catalyst influence on the kinetics

In order to improve the results, a new approach is proposed by considering the influence of light, because the absorbed radiation by each catalyst is different. TiO_2 absorbs radiation shorter than 388 nm, while the TP^+ absorbs light from 380 to 450 nm (see Fig. 5). The useful radiation fraction was obtained by considering, for each catalyst, the available amount of photons capable of start-

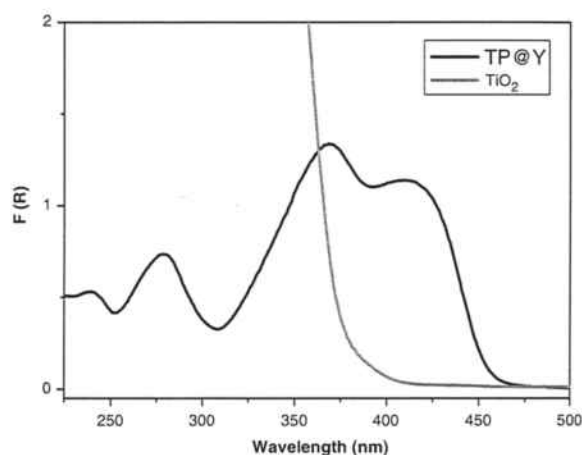


Fig. 5. Absorption spectrum of TP^+ and TiO_2 .

ing the photocatalytic process. For TiO_2 it was considered a rate of 11.6% of the measured photon flow which includes the spectrum below 388 nm. For the pyrylium based-photocatalyst it was considered the 380–450 nm part of the spectrum, which represents a fraction of 21.5% of the total measured photon flow. Thus, a new kinetic constant (k') can be evaluated by dividing k by the useful radiation which can be absorbed by each catalyst, according to the equation:

$$k' = \frac{k}{F_0 \cdot f} \quad (3)$$

k' is the new kinetic constant, F_0 is the radiation entering the reactor ($57.5 \mu \text{ Einstein s}^{-1}$, for the tubular reactor, and $8.11 \mu \text{ Einstein s}^{-1}$, for the batch reactor, as explained in the preliminary experiments), and f is the part of radiation absorbed for each catalysts (0.116, for titania, and 0.215, for TP/SiO_2 and TP@Beta , as commented before), according their wavelength absorption range. The obtained values for k' are presented in Table 1. The tendencies are similar to these ones observed for k , and titania continues to be the catalyst showing the highest reaction rate.

However, a last issue can be introduced by considering the effective amount of catalyst. In fact, the previous discussion was based on comparing identical weights of photocatalysts. Given the different structure and composition of the two systems (either those based on TP^+ or using P-25 powder), conclusions based on the activity per weight can be misleading. That means, when comparing the photocatalytic activity of pyrylium based-photocatalyst with TiO_2 it has to be remarked that in the case of TP/SiO_2 and TP@Beta only 3% of weight corresponds to the photoactive material, while the rest is an inert matrix. In addition, concerning the mechanism of TP@zeolite photocatalysis, we assume in this case is similar to other precedents of TP@zeolite photocatalysis in water in which the presence of hydroxyl radicals has been detected (Sanjuan et al., 1998). Thus, upon light absorption, TP^+ would reach its singlet excited state (half life 2.3 ns) that would be quenched by water as electron donor. Electron transfer

from water to TP^+ in its electronically excited state will generate pyrylium radical and hydroxyl radical. The latter aggressive species would not attack the pyrylium core due to the effective protection by the zeolite crystal framework and will diffuse to the aqueous phase reacting with 2,4-dichlorophenol. There are precedents in the literature in which the reactivity of hydroxyl radicals towards 2,4-dichlorophenol has been demonstrated. Thus, what would be unique in this case is the way in which hydroxyl radicals have been generated.

Thus, the real amount of catalyst (c_{pa}) is defined as the fraction of catalyst loaded to the system which can be excited by light and generate radical species. TiO_2 is an homogeneous material which does not contain inert matrix, this is, c_p and c_{pa} are the same. Therefore, all the weighted TiO_2 can be considered as "active amount of catalyst". As it was said previously, in the case of the TP^+ catalysts, only 3% of weigh correspond to the photoactive material. Therefore, only was considered as "active amount of catalyst" a 3% of the total weighted amount. This is, $c_{pa} = 0.03c_p$. By taking into account all that, a last kinetic constant (k'') can be defined as the quotient between k' and c_{pa} . Proceeding like this, the trend of final results should be more independent on the amount of radiation used or active catalyst. In Table 1, the kinetic constants (k'') are presented for both used reactors. Thus, when the effectiveness of the photocatalytic sites is considered, it can be observed how pyrylium based-photocatalyst shows a better performance than TiO_2 in all the cases. In both reactors it can be found that kinetic constants for TP/SiO_2 and $TP@Beta$ are one order of magnitude bigger than the kinetics constants of TiO_2 . Therefore, the apparent results change dramatically if the activity is referred per photocatalytic site present in the system. All the compounds removal is carried out by only a 3% of the weighted pyrylium based-photocatalysts, so the active amount of catalyst employed is really small, achieving a high yield.

If TP/SiO_2 and $TP@Beta$ are compared, it can be found how $TP@Beta$ shows a better performance when degrading DCP and its kinetic constant is about twice the other one. Therefore, $TP@Beta$ exhibits better properties for wastewater photocatalytic treatments. Different reasons can be proposed for this behavior:

- $TP@Beta$ is more stable than TP/SiO_2 . Therefore, $TP@Beta$ can maintain the structure of TP^+ intact and works for a longer period of time.
- The occurrence of a co-operative effect in which the zeolite microporous system favors the photocatalytic reaction by adsorbing the pollutant in close proximity to the photocatalytic site (TP^+). The adsorption capacity of zeolites is well documented and the concentration effect of DCP close to TP^+ will enhance the photocatalytic activity in the $TP@Beta$.
- The particle size of $TP@Beta$ is smaller than particle size of TP/SiO_2 , so there is a bigger surface area and more sites closer for the process.

Finally, if both reactors are compared, some interesting differences can be also found. The kinetic constants (k'') for TiO_2 are practically the same in both systems, in spite of the difference of catalyst loaded and light employed. This is a logical result because, in k'' the influence of light and amount of catalyst have been discounted. In addition, this result points out also the goodness of the experimental devices used.

However, if pyrylium based-photocatalysts are compared in both systems, it can be checked how their behavior improves clearly in the stirred reactor. As it was previously mentioned, an important part of the catalyst was deposited at the bottom of the tubular reactor, even at high flow rates. Thus, the effective amount of catalyst was much smaller than the amount initially loaded to the system. On the other hand, a good mixing was obtained with the stirred reactor and a homogeneous suspension was observed. All the catalyst was in suspension and radiation and mass transfer was easier to all the particles of catalyst. Therefore, the obtained kinetic constants for DCP degradation in this system are almost three or four times higher than kinetic constants found in the tubular reactor. If we consider that, in the tubular reactor, the initial catalyst concentration was 0.2 g l^{-1} but only 0.08 g l^{-1} remained in suspension (see the section of experiments in the tubular reactor), this fact can explain the differences observed for k'' between tubular and stirred reactor for TP^+ based photocatalysts. In addition, the proportion $0.2/0.08$ is 2.5 which is very close to the proportion observed between the k'' in the stirred and tubular reactor (see Table 1).

According to all the explained, it has been proved that pyrylium based-photocatalysts are a promising alternative to TiO_2 since they show a higher intrinsic photoactivity per site than TiO_2 . The next steps to be overcome are to minimize the suspension problems that they present and achieve to increase the amount of TP^+ present in the matrix, in order to obtain a higher overall efficiency in the wastewater treatment.

4. Conclusions

Kinetic studies show that TiO_2 seems more efficient than pyrylium based-photocatalysts in the DCP degradation. However, when the influence of light and active catalyst is considered, the results demonstrate that TP^+ , either supported on silica or incorporated inside the cages of beta zeolite, is effective for the degradation of DCP with an efficiency that under batch conditions and by photoactive site is an order of magnitude higher than that of TiO_2 . Under continuous flow, we have observed some problems related to the persistence of the suspensions of the TP^+ -based photocatalyst that due to the large particle sized tend to settle down and separate from the aqueous phase. The data presented can serve to develop a new generation of photocatalysts with higher efficiency than P-25 TiO_2 under solar light radiation.

Acknowledgements

Financial support by the Spanish Ministry of Education and Science (CICYT projects CTQ06-05687, CTQ2005-00446/PPQ and CTQ2004-02311/PPQ) and European Union (COST D29) is gratefully acknowledged. EC thanks to the Technical University of Valencia for a postgraduate scholarship.

References

- Alvaro, M., Carbonell, E., Fornes, V., Garcia, H., 2004. Novel photocatalysts containing 2,4,6-triphenylthiopyrylium encapsulated within zeolites. Enhanced photocatalytic activity as compared to the pyrylium analogues. *N. J. Chem.* 28 (5), 631–639.
- Anon, 1999. *TiO₂ Photocatalysis. Its Application and Market*. Japan. Shi Emu Shi Co., Ltd., Tokyo.
- Barrer, R.M., 1986. Porous crystals: a perspective. *Pure Appl. Chem.* 58 (10), 1317–1322.
- Blanco, J., Malato, S., 2003. *Solar Detoxification*. UNESCO Publishing, Paris.
- Corma, A., Garcia, H., 2004. Zeolite-based photocatalysts. *Chem. Commun.* (13), 1443–1459.
- Eker, S., Kargi, F., 2006. Biological treatment of para-chlorophenol containing synthetic wastewater using rotating brush biofilm reactor. *J. Hazard. Mater.* 135, 365–371.
- Garibay-Orijel, C., Rios-Leal, E., Hoyo-Vadillo, C., Ponce-Noyola, M.T., Esparza-Garcia, F., Garcia-Mena, J., Poggi-Varaldo, H.M., Mansilla, H., 2006. Bacterial communities in methanogenic and partially aerated methanogenic fluidized-bed reactor treating a chlorophenol-synthetic effluent. Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. In: *Proceedings of the International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Fifth*, Monterey, CA, United States, May 22–25, 2006, Battelle Press, Columbus, Ohio.
- Herrmann, J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53 (1), 115–129.
- Herrmann, J.M., 2005. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Top. Catal.* 34 (1–4), 49–65.
- Jung, M.W., Ahn, K.H., Lee, Y., Kim, K.P., Rhee, J.S., Park, J.T., Paeng, K.J., 2001. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons. *Microchem. J.* 70, 123–131.
- Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R.L., 2004. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 7683–7696.
- Kuhn, H.J., Braslavsky, S.E., Schmidt, R., 2004. Chemical actinometry (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 76, 2105–2146.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671–698.
- Li, W., Shah, I., 2004. In: *Semiconductor Nanoparticles for Photocatalysis*, vol. 9. American Scientific.
- Miranda, M.A., Garcia, H., 1994. 2,4,6-Triphenylpyrylium tetrafluoroborate as an electron-transfer photosensitizer. *Chem. Rev.* 94, 1063–1089.
- Ollis, D.F., Al Ekabi, H., 1993. *Photocatalytic Purification of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam.
- Patel, U., Suresh, S., 2006. Dechlorination of chlorophenols by magnesium-silver metallic system. *J. Colloid Inter. Sci.* 299, 249–259.
- Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B: Environ.* 47, 219–256.
- Pruden, A.L., Ollis, D.F., 1983. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *J. Catal.* 82, 404–417.
- Robert, D., 2003a. *Industrial and Environmental Applications of Photocatalysis, Parts 1 and 2*. Ain Shams University, Photoenergy Center, Cairo, Egypt.
- Robert, D., 2003b. *Industrial and Environmental Applications of Photocatalysis, Parts 3 and 4*. Ain Shams University, Photoenergy Center, Cairo, Egypt.
- Rodriguez, M., Timokhin, V., Michl, F., Contreras, S., Giménez, J., Esplugas, S., 2002. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. *Catal. Today* 76, 291–300.
- Sanjuan, A., Alvaro, M., Aguirre, G., Garcia, H., Scaiano, J.C., 1998. Intrazeolite photochemistry. 21. 2,4,6-Triphenylpyrylium encapsulated inside zeolite Y supercages as heterogeneous photocatalyst for the generation of hydroxyl radical. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 7351–7352.
- Serpone, N., Pelizzetti, E., 1989. *Photocatalysis*. In: *Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Vicente, M., Esplugas, S., 1983. Calibrado del fotorreactor anular. *Afinidad* 40, 453–457.

5.6. "Comparative study of 2,4-dichlorophenol degradation with different advanced oxidation processes"

B. Bayarri, O. González, M.I. Maldonado, J. Giménez y S. Esplugas

(2007) *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 60-67.

B. Bayarri

O. González

Departament d'Enginyeria Química,
Facultat de Química,
Universitat de Barcelona,
C/Martí i Franquès,
1, 08028-Barcelona,
Spain

M. I. Maldonado

Plataforma Solar de Almería-CIEMAT,
Ctra. de Senés, s/n,
P.O. Box 22,
04200-Tabernas, Almería,
Spain

J. Giménez¹

e-mail: gimenez@angel.qui.ub.es

S. Esplugas

Departament d'Enginyeria Química,
Facultat de Química,
Universitat de Barcelona,
C/Martí i Franquès,
1, 08028-Barcelona,
Spain

Comparative Study of 2,4-Dichlorophenol Degradation With Different Advanced Oxidation Processes

Chlorophenols (CPs) are toxic nonbiodegradable pollutants. In recent decades, several alternative processes for the treatment of these compounds have been investigated. Advanced Oxidation Processes (AOPs) are some of the most promising technologies. Among them, the UV-based AOPs [O₃+Fe(II)+UV, photo-Fenton, UV+Fe(III), UV+H₂O₂, photocatalysis and photolysis] have previously been studied for the degradation of 2,4-dichlorophenol (DCP) in an aqueous solution at laboratory scale. In this paper, these techniques are compared and kinetic constants and pseudoquantum yields are estimated. O₃+Fe(II)+UV and photo-Fenton seem to be the most effective. To study scale-up of these processes from the laboratory to a pilot plant operating with sunlight, equivalent photocatalytic experiments were carried out in such installations. The results are promising and show trends similar to those obtained in the laboratory with lamps. The data obtained have been used to calculate some scale-up factors, which have been employed to make a rough estimation of the amount of waste water that can be treated by the solar AOPs studied. The results obtained are encouraging and prove the feasibility of this type of technology. [DOI: 10.1115/1.2391174]

1 Introduction

Water shortage is one of the greatest concerns of the beginning of the 21st century. The shortage of pure fresh water affects more than 25% of the world's population, and according to the WHO, every year, 2.2 million people die for this reason [1]. On the other hand, large amounts of water are polluted due to industrial activity and domestic use, especially in developed countries. Restoring waste water quality is essential to avoiding further pollution of the environment, as well as to its reuse in order to decrease fresh water consumption. Reflecting recent environmental awareness, European Directive 2000/60/CE [2] pointed out the necessity for the progressive reduction of pollution in water effluents.

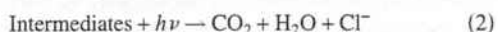
Chlorophenols (CPs), listed by the US EPA in the Clean Water Act [3–5] and by European Decision 2455/2001/eC [6], constitute one of the most important families of toxic and nonbiodegradable compounds [7].

Chlorophenols are used worldwide as broad-spectrum biocides and antispain fungicides in the cut-lumber industry. CPs have a long half-life in water and organic sediments and, due to their numerous origins, can be found in waste water, ground water, or soil [8–10].

The need for restoring water polluted by these dangerous compounds is obvious, and in recent decades, new treatment methods have appeared. Conventional pollutant destruction technologies (biological, thermal, and chemical treatments) present some problems difficult to overcome [11]. For example, their biological treatment requires long residence times due to their toxicity. Al-

ternative technologies include Advanced Oxidation Processes (AOPs) [12–14], which seem to be a promising technology for dealing with CPs-polluted waste water, transforming CPs into harmless substances. AOPs are generally thought to be based on an initial generation of hydroxyl radicals (HO·), which then become the system's main oxidizing agent, able to remove a large number of pollutants, such as the CPs. Depending on the AOP, some other species may play an important role, for instance, ozonation at a low pH, where O₃ is mainly responsible for oxidation. Their main disadvantage is their high chemical requirement (H₂O₂, O₃, ...) and/or energy consumption, which is reflected in high operating costs. However, in UV-based processes, system economy can be improved by using solar energy as the radiation source [15,16]. The processes studied in this paper are described later.

1.1 UV Photolysis. Direct photolysis involves the interaction of light with molecules (normally in aqueous media) leading to different intermediates and/or final products, with the following mechanistic pathways [17] [Eqs. (1) and (2)]:



Earlier studies on direct UV-photolysis have shown fast degradation of pollutants such as CPs, in dilute aqueous solutions [18,19]

1.2 UV+H₂O₂. This AOP is based on the formation of HO· radicals by photolysis of hydrogen peroxide [Eq. (3)]:



When UV irradiation was combined with hydrogen peroxide, the rate of DCP degradation increased significantly compared to that

¹Author to whom correspondence should be addressed.

Contributed by the Solar Energy Division of ASME for publication in the JOURNAL OF SOLAR ENERGY ENGINEERING. Manuscript received June 30, 2005; final manuscript received January 30, 2006. Review conducted by Sixto Malato.

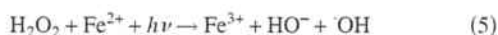
of direct photolysis. Photolysis of H_2O_2 requires $\lambda < 360$ nm. H_2O_2 has a favorable absorption spectrum around 250 nm, which leads to efficient H_2O_2 photolysis, generating more $\cdot OH$ radicals [20,21]. Therefore, slower degradation is expected because UVA lamps are used for the experiments.

1.3 UV+Fe(III). In the photocatalytic process, not only absorbed UV photons lead to the degradation of organic matter, but ferric ions undergo a photoredox reaction also producing more hydroxyl radicals and giving rise to a metal reduction according to Eq. (4) [22]:



1.4 Photon-Fenton (UV+Fe(III)+H₂O₂). The photo-Fenton reaction is also well described in the literature. It is an efficient and inexpensive method of waste water and soil treatment [15,23]. Photo-Fenton is known to be able to improve the efficiency of dark Fenton or Fenton-type reagents, respectively, through the interaction of radiation (UV or Vis) with Fenton's reagent [24,25]. This technique has been suggested as feasible and promising for the removal of pollutants from natural and industrial water. Photo-Fenton increases the biodegradability of CPs, and is used as a pretreatment to decrease the toxicity of water [26].

There are three mechanisms involved in the production of free hydroxyl radicals: the photolysis of hydrogen peroxide [Eq. (3)], the Fenton reaction and another step [Eq. (5)] that does not take place in the Fenton reaction:



Under the most favorable pH conditions (around 3), the ion Fe^{3+} appears as monohydroxi complex $Fe(OH)^{2+}$. This complex can be photolyzed, generating new free hydroxyl radicals, following Eq. (6). This way, UV light also leads to the recycling of ferric iron.



Due to this additional generation of hydroxyl radicals in the degradation of CPs during the photo-Fenton reaction, degradation is greater than with direct photolysis or degradation with an UV/ H_2O_2 reagent [13].

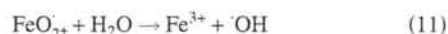
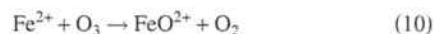
It should be pointed out that recognition of the $\cdot OH$ radical as the active intermediate is not yet universal and questions have even arisen concerning its existence in the system [27].

1.5 Heterogeneous Photocatalysis. Photocatalytic treatment has proven to be a promising technology for degrading refractory chlorinated aromatics and more than 1700 references on these applications have recently been collected [28]. Photocatalytic reactions occur when charge separation is induced in a semiconductor. The light absorbed by the photocatalyst with energy higher than the semiconductor band gap may excite an electron from the valence band to the conduction band, producing electron-hole pairs (e^-/h^+) [Eq. (7)]. Some of them can migrate to the surface where they can react with adsorbed species. H_2O , $\cdot OH^-$ or the polluting compounds ("A") can donate their electrons [Eq. (8)] to the holes, generating radical species ("A^{•+}" being the radical species formed) that initiates the degradation pathway. An electron acceptor ("B") is also necessary to balance the process [Eq. (9)]. Dissolved oxygen is believed to mainly play this role. The experiments were carried out with TiO_2 , the most widely used catalyst.



1.6 UV+Fe(II)+O₃. The combination of ozone with light and an iron catalyst improves the oxidative power of the system.

Fe(II) propagates the catalytic reaction [Eq. (10)] and hydroxyl radicals are generated [Eq. (11)]. Fe(III) generated is used to produce new hydroxyl radicals as in Eq. (4).



These AOPs were studied in this work. In all of them, UV radiation is an essential part of the process. These technologies were used to degrade 2,4-dichlorophenol, a representative CPs family compound. Based on the results, the different AOPs are compared, and their yield and potential for use in commercial-scale operations are assessed. In the laboratory experiments, UV or xenon lamps were used as the radiation source. Both lamps emit in the solar UV region and are a good pretest for possible scale-up to commercial solar devices. It should be pointed out that only UV light above 300 nm was employed in the experiments, since later applications with sunlight were planned. One of the AOPs has been chosen to study the feasibility of the AOPs in the second part of the paper. The laboratory experiments were reproduced in a compound parabolic collector (CPC) pilot plant at the Plataforma Solar of Almería (PSA). The different AOPs tested were compared using the pseudo-first-order kinetic constants related to DCP degradation and DOC (dissolved organic carbon) removal. Moreover, factors for scale-up from the laboratory to pilot plant experiments have been established. These factors were taken into account in scaling up to pilot-plant size to estimate the amount of waste water that could be treated.

2 Materials and Methods

2.1 Chemicals. The chemicals used in these experiments were 2,4-dichlorophenol (DCP) (>98%, Merck). TiO_2 (Degussa P25 for both experiments, in the lab and at the PSA), hydrogen peroxide (30%, Merck), iron sulfate 7-hydrate (98%, Panreac), iron chloride 6-hydrate (98%, Panreac), sodium hydrogen sulfite solution (40% W/V, Panreac), uranyl nitrate (98%, Panreac), oxalic acid (99.5%, Panreac), potassium permanganate (>99%, Panreac), acetonitrile (99.8%, isocratic grade for HPLC, Merck), and Millipore water (Milli-Q Millipore system with a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ resistivity).

2.2 Analytical Methods. DCP concentration was measured by Waters' HPLC (photodiode array detector 996, auto sampler 717, controller 600) with Millennium software. A Spherisorb ODS2 reverse-phase column was used. The mobile phase was a mixture of water, acetonitrile, and phosphoric acid (60:40:5%) delivered isocratically by a pump at a flow rate of 1 mL/min. The wavelength of the UV absorbance detector was 280 nm.

The dissolved organic carbon was measured using a TOC analyzer (Rosemount Dohrmann DC-190) with autosampler.

2.3 Reactors and Procedure. All experiments were carried out at free pH (unbuffered).

-INSTALLATION A: UV, UV+ H_2O_2 , UV+Fe(III), *Photo-Fenton experiments.* These experiments were carried out in a 1.5-L jacketed thermostatic photoreactor (12 cm diameter and 13.3 cm high) equipped with a black-blue lamp placed in its center. This lamp, with a nominal power of 4 W, emits mostly 350 nm radiation. The reactor was equipped with a magnetic stirrer for good mixing. The temperature was kept at 25 ± 0.5 °C by circulating water from a thermostatic bath (Haake C-40) [29].

All the experiments were carried out in batch mode. The initial DCP concentration was 100 mg/L. The $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ concentration [UV+Fe(III) and photo-Fenton processes] was varied between 30 and 10 mg/L. An initial H_2O_2 concentration of 250 mg/L was set in UV+ H_2O_2 experiments, whereas it was

Table 1 Experimental conditions for the different AOPs studied. All the experiments were made at free pH (unbuffered)

	DCP ₀ × 10 ⁴ (mol/L)	Catalyst/Reactive	T (°C)	V(L)	Fotonic UV flow (μEinstein/s)	Time (min)	Installation
UV	6.13	-	25	1.5	2.5	180	A
Phot. with TiO ₂ lab scale	6.13	0.5 g TiO ₂ /L	23	1	6.04	420	B
Phot. with TiO ₂ PP scale	6.13	0.5 g TiO ₂ /L	30	35	236	330	C
UV+H ₂ O ₂	6.13	50 ppm H ₂ O ₂	25	1.5	2.5	180	A
UV+Fe(III)	6.13	70 ppm Fe(III)	25	1.5	2.5	180	A
Photo-Fenton	6.13	50 ppm H ₂ O ₂ 10 ppm Fe(III)	25	1.5	2.5	60	A
O ₃ +Fe(II)+UV	6.13	5.5 g O ₃ /h 10 ⁻³ M FeSO ₄	25	22	60	120	D

75 mg/L for photo-Fenton.

The procedure in all experiments was as follows: First, an aqueous solution of Fe(III) and DCP was prepared, whereas the H₂O₂ was added just before the beginning of the experiments.

In the experiments where H₂O₂ was used, the samples taken were quenched using sodium hydrogen sulfite solution to avoid further reactions.

INSTALLATION B: Photocatalysis (Laboratory). The experimental setup was a quartz tube reactor (26 cm long and 1.95 cm inner diameter) located on the axis of two parabolic mirrors in a COFOMEGRA "Solarbox" Solar Simulator. These two mirrors ensured that most of the radiation emitted by the lamp was used and entered the reactor perpendicularly. The solution to be treated was recirculated through the reactor from a reservoir tank at a temperature controlled by a thermostatic bath (Haake C-40). This design maintained the temperature constant throughout the system. The source of radiation was a xenon lamp (PHILIPS XOF-15-OF, 1500 W) with a spectrum very close to the solar UV range. It was placed at the top of the Solarbox and in the axis of the parabolic mirrors [30].

For the photodegradation experiments, the 2,4-dichlorophenol solution was prepared to a concentration of 100 mg/L, loaded in the reservoir tank (1 L) and circulated through the system for 10 min. Then a sample was taken. Afterward, 0.5 g/L of TiO₂ were added to the solution and the resulting suspension was recirculated again for an hour in the darkness to ensure that the adsorption equilibrium was achieved (after 15 min, the 2,4-dichlorophenol concentration remained practically unchanged). Then the light was turned on and photodegradation started. Periodic samples were taken to monitor the process.

INSTALLATION C: Photocatalysis (Solar Pilot Plant). All the experiments were carried out in sunlight in three compound parabolic collectors (CPCs) at the PSA (latitude 37° N, longitude 2.4° W) [31,35]. Each collector (1.03 m² each, A=3.09 m²) consisted of eight Pyrex tubes connected in series and mounted on a fixed platform tilted at a 37° angle (the local latitude) for maximum solar irradiation. The solution to be treated was pumped (flow rate 20 L/min) from a tank, through the CPC collectors, and recirculated back to the tank. The total system volume was 35 L of which only 20 L were illuminated (volume of DURAN® tubes). At the beginning of the experiment, with the collectors covered, a solution of 100 mg/L of DCP and 0.5 g/L of TiO₂ was prepared in the tank. From here, the solution was pumped to the collectors and recirculated back to the tank until constant concentration was achieved throughout the system. Then the cover was removed and samples were collected at preset times.

INSTALLATION D: O₃+Fe(II)+UV. The main pilot plant components are a 21-L PVC gas-liquid contactor (reactor), Venturi injector for mixing ozone and water, and a UVA photoreactor. Experiments were carried out in batch mode. Liquid was recircu-

lated through a centrifugal stainless-steel pump at a flow rate of 200 L/h. Ozone was generated by an Erwin Sander 301.9 unit ozonizer (maximum ozone production 30 g/h), fed by pure oxygen as the carrier gas, resulting in a mixture of oxygen and ozone that was bubbled through the organic solution. The unconsumed ozone coming out of the reactor was measured on-line in a Sander Quantozon before being reduced to oxygen in a KI solution. Gas-liquid contact was ensured with a Venturi injector and a special storage tank design that promoted contact. The solution then passed through a UVA photoreactor consisting of a 2 L cylindrical Pyrex reactor surrounded by eight 15 W Philips black light blue fluorescent tubes that irradiated the solution with UVA light in the 300–420 nm range with a maximum centered at 360 nm. A diagram of this device is shown in [32].

The DCP and Fe(II) concentrations were 100 mg/L and 55.85 mg/L respectively. The ozone flow-rate was 5.5 g/h.

2.4 Actinometric Experiments. Actinometric experiments were performed to determine the amount of radiation emitted by the lamps and transferred to the reactors. The method is based on the well-known photochemical decomposition of oxalic acid in the presence of uranyl [33]. The photonic flow was found for the different reactors based on available data (reactor geometry, lamp spectrum, and quantum yield) [34,35]. The results are shown in Table 1.

3 Results and Discussion

3.1 DCP and DOC Removal. It should be remarked that the experiments presented in this paper are those that seemed most representative of both economic feasibility and final degradation of the pollutant. Obviously, any modification in the operating conditions, e.g., reagent concentration, could lead to different final degradation. In any case, the experiments reported here were done under moderate like conditions to allow their comparison and are those ones that give reasonable results. These conditions are summarized in Table 1.

DCP conversion and DOC removal data were used for a comparison of the different AOPs. Figure 1 shows the degradation of DCP for the different AOPs employed. To make the comparison more feasible, DCP degradation is plotted as a function of accumulated photons per liter entering the reactor as an alternative of time. Since in all these techniques, light plays an essential role, DCP degradation is directly related to the number of photons entering the system. In some AOPs, such as photocatalysis or UV, light is the only factor responsible for degradation. The results obtained also allow different installations with different photon sources to be compared. This is especially relevant to the results in the solar pilot plant, because in this case, the photon flow arriving in the system is not constant (solar radiation changes as a function of time, weather conditions, etc.). So the use of the energy input instead of time is highly advisable [31]. Finally, radia-

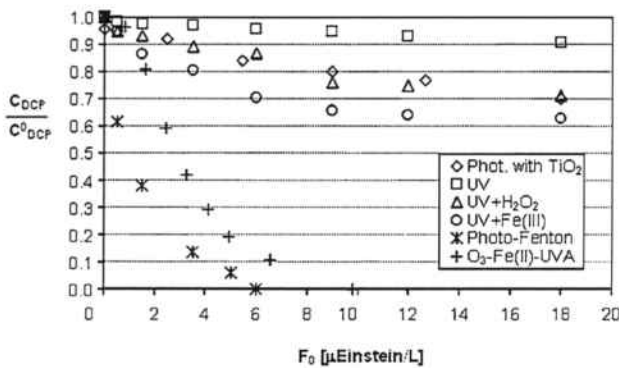


Fig. 1 Degradation of initial pollutant by means of different AOPs (for conditions, see Table 1)

tive energy is presented in Einsteins and not Joules because it is more accurate when different emission spectra are being used. It is also worth mentioning that 0.02 Einstein/L is approximately the radiation a C-type facility in 50 minutes on a sunny day. In all cases, only the radiation in the range of 300–400 nm is considered, as it is the useful range for the solar AOPs studied in this work.

When only UV light is used (see Fig. 1), DCP may be observed to remain practically undecomposed, because it absorbs light only up to 310 nm, almost below the emission level of the lamps. H₂O₂+UV, photocatalysis with TiO₂ and Fe(III)+UV show similar trends and slopes, removing around 30% of the initial pollutant, for 20 μ Einstein/L entering radiation. Although these technologies prove to be rather more effective than UV, they would still require a longer period of time to achieve satisfactory final DCP degradation. Using H₂O₂+UV with higher energy radiation, the DCP degradation rate would probably be enhanced, but this is not possible with sunlight. The DCP degradation rate increases with photo-Fenton and O₃+Fe(II)+UV, photo-Fenton being the faster of the two, achieving total DCP degradation for 6 μ Einstein/L entering radiation, compared to 8 μ Einstein/L for the other. The last two techniques, applied without UV light, are already quite powerful oxidative technologies, but the use of UV light greatly enhances their effectiveness, which is of great interest for waste water treatment.

Waste water normally contains several different pollutants and their composition is not always known. For this reason, the waste water treatment facilities have been designed as a function of DOC instead of initial pollutant concentration. Figure 2 shows DOC removal achieved with the different AOPs. UV alone again shows poor cleaning capacity and the DOC remains practically constant. UV+H₂O₂, photocatalysis and UV+Fe(III) remove

similar amounts of DOC, of which photocatalysis is perhaps the worst, followed by UV+H₂O₂ and UV+Fe(III). DOC removal achieved by photo-Fenton is very close to those obtained with the other techniques as mentioned. At this point, further explanation may be required. When DCP degradation was studied (see Fig. 1), results with photo-Fenton were clearly better than with the rest of the techniques. However, in terms of DOC removal as commented, results are very similar. This behavior may indicate that photo-Fenton is selective and that not only a hydroxyl attack is responsible for DCP degradation, because it is generally accepted that hydroxyl radicals are nonselective [13,36]. Another possible explanation is the generation of an intermediate not easily degraded. In any case, more research should be done to explain these results properly. O₃+Fe(II)+UV again proves to be rather more powerful than most of the other AOPs reported in this study, achieving 90% DOC removal for 20 μ Einstein/L. This trend was expected, since the use of O₃ and O₃+Fe(III) without UV is itself an effective technique [14,37]. Thus, in this case, UV probably does not enhance degradation as much as for the other AOPs tested.

3.2 Comparison of Pseudo-First-Order Kinetic Constant and Pseudo-Quantum Yield. For a more objective comparison, two parameters were calculated from the data presented in the section above. The first is the pseudokinetic constant obtained by assuming well-known first-order kinetics. However, in this case, the accumulated energy input (F_0) has been chosen as a variable instead of time. Integration of the kinetics equation between 0 and F_0 thus leads to Eq. (12):

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k \cdot F_0, \quad (12)$$

where k (L/Einstein) is the pseudo-first-order kinetics constant, c (mol/L) is the pollutant concentration (DCP or DOC), c_0 (mol/L) is the initial concentration, and F_0 (Einstein/L) is the accumulated energy input in the reactor.

The second parameter estimated is the pseudoquantum yield (q , mol/Einstein), calculated as moles of pollutant removed (DCP or DOC) divided by the total energy input in the reactor. However, this is not really a quantum yield because it does not take the amount of photons absorbed into account, but those entering. Consequently, q is underestimated with regard to the real quantum yield, but it is still a useful parameter for a first comparison of the different AOPs as a function of radiation.

Pseudo-first order kinetic constants were obtained by fitting the experimental data shown in Figs. 1 and 2 to a straight line. Several authors have found that the AOPs studied here follow first order kinetics [13,14]. In our work, although most of the techniques show a good fit to the model, some, such as UV+Fe(III) or O₃+Fe(II)+UV, show some deviation in DOC degradation. Due to the qualitative comparison made, these results may be considered good enough. Despite this, models should be revised and improved in future quantitative studies.

Both k and q for the different AOPs are summarized in Table 2. The ratios between the kinetic constants obtained for the different processes tested and the kinetic constant obtained by using only UV are also presented. These ratios, $(k_{DCP})_i / (k_{DCP})_{UV}$, and $(k_{DOC})_i / (k_{DOC})_{UV}$, make it easy to check the effectiveness of each AOP with regard to the use of UV only. It may be confirmed that the addition of a different reagent or photocatalyst increases pollutant degradation several times with respect to UV light only. Photo-Fenton degradation of DCP shows the highest k_{DCP} , about 120 times higher than in the UV process. Not far behind, the next most efficient process is O₃+Fe(II)+UV. Both AOPs show much more DCP degradation than the rest of the processes studied. The degradation rate is lower with UV+Fe(III), UV+H₂O₂ and photocatalysis.

If DOC pseudo-first-order kinetic constants are analyzed, it can

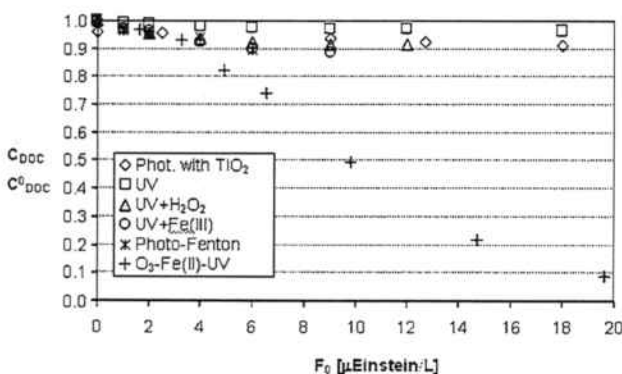


Fig. 2 DOC removal by means of different AOPs (for conditions, see Table 1)

Table 2 Pseudo-first-order kinetic constant, pseudo-quantum yield for the different AOPs and their ratios

	k_{DCP} (L/Einstein)	k_{DOC} (L/Einstein)	q_{DCP} (mol/Einstein)	q_{DOC} (mol/Einstein)	$k_{DCP}/$ k_{DOC}	$(k_{DCP})_i/$ $(k_{DCP})_{UV}$	$(k_{DOC})_i/$ $(k_{DOC})_{UV}$
Phot. with TiO ₂ Lab	16.2	6.46	0.0055	0.0216	1.3	3.68	4.13
Phot. with TiO ₂ PP	9.73	7.42	0.0042	0.0212	2.5	-	-
UV	4.40	1.56	0.0030	0.0074	2.8	1.00	1.00
UV+H ₂ O ₂	17.8	5.21	0.0098	0.0257	3.4	4.06	3.33
UV+Fe(III)	46.1	13.4	0.0127	0.0463	3.4	10.47	8.58
Photo-Fenton	536.0	16.1	0.1151	0.0640	33.1	121.68	10.34
O ₃ -Fe(II)-UVA	401.0	71.0	0.0747	0.1689	5.6	91.03	45.41

be seen that the differences between the processes, while not wide, are still very significant. The O₃+Fe(II)+UV k_{DOC} is the best with a value about 45 times higher than UV. This is followed by photo-Fenton, UV+Fe(III), photocatalysis and UV+H₂O₂. It is noticeable that, in this case, the photo-Fenton process capacity for removing DOC is not as good as for DCP. As was pointed out above, this may be due to the generation of some nondegradable compounds or to a selective pathway that predominates 'OH radical generation. Thus, photo-Fenton may be suitable when reduction in the DCP concentration is desired, since results are better and the cost is lower than for O₃+Fe(II)+UV. However, when DOC reduction is the goal, other AOPs may be better. In this case, O₃+Fe(II)+UV shows to be the fastest option and removes about 10 times more DOC than the rest, for the same amount of radiation.

If pseudoquantum yields are considered, the trends observed are similar to those found and explained for k .

Table 2 also shows the ratio between the DCP and DOC kinetic constants for each AOP— $(k_{DCP})_i/(k_{DOC})_i$ —, with which the pollutant degradation rate and the mineralization rate can be compared. The Photo-Fenton value is the highest because of the low DOC removal rate already commented on. It is interesting to note that some AOPs, photocatalysis, UV+Fe(III), UV+H₂O₂, maintain the proportion between the k_{DOC} and k_{DCP} with regard to the kinetic UV constants. All of them have a value of around 3. This may indicate that there is some type of parallelism in the reaction pathway that leads to a similar final degradation. This will be used later when scaling up to a solar plant. The ratio $(k_{DCP})_i/(k_{DOC})_i$ may be of interest to design as, for instance, a high ratio indicates more biodegradable intermediates, which is important when considering a biological treatment after the AOP.

3.3 Comparison Between Pilot Plant and Laboratory Results. Scaling Factor. In order to study the feasibility of commercial-scale solar chlorophenol degradation, some photocatalysis experiments were performed using TiO₂ in a CPC pilot plant at the PSA. The operating conditions were very similar to those in the laboratory: the same DCP concentration, optimum TiO₂ concentration (the same in both installations), free pH, etc. Figure 3 shows the DCP and DOC removal for laboratory experiments (already shown in Figs. 1 and 2) and at the PSA. It may be observed how both series show similar trends, especially for DOC removal. In pilot plant experiments, a slower reaction rate was achieved for DCP degradation. Nevertheless, the final difference was never over 15%. Several factors may be responsible for this difference in behavior, reactor type, system geometry, etc. In addition, the radiation source is obviously different (Xe lamp in the laboratory, sun at the PSA), nor is the spectrum the same. This affects the amount of radiation absorbed by the system and could also explain the difference in DCP degradation. For these experiments, the kinetic constant and the pseudoquantum yield were also estimated and presented in Table 2. The values obtained confirm the above explanations: the k_{DOC} and q_{DOC} are very similar in

both devices, while k_{DCP} and q_{DCP} are lower in the pilot plant.

The slight discrepancy in the results is not very important, and there is a good correlation between the two experiments. Laboratory-scale experiments would therefore seem to be a good as preliminary testing before the process is performed in larger installations.

To take any possible interfacility differences, such as the different types of radiation in the laboratory and at the PSA into account, a simple correction factor, calculated by simply dividing k and q obtained in the pilot plant by those in the laboratory, is introduced. Two scaling factors were calculated: one for DCP (f_k^{DCP}) degradation and another for DOC removal (f_q^{DOC}) [Eqs. (13)–(16)].

$$f_k^{DCP} = \frac{(k_{DCP})_{PP}}{(k_{DCP})_{LAB}} = 0.60 \quad (13)$$

$$f_k^{DOC} = \frac{(k_{DOC})_{PP}}{(k_{DOC})_{LAB}} = 1.15 \quad (14)$$

The same can be done for the pseudoquantum yield:

$$f_q^{DCP} = \frac{(q_{DCP})_{PP}}{(q_{DCP})_{LAB}} = 0.77 \quad (15)$$

$$f_q^{DOC} = \frac{(q_{DOC})_{PP}}{(q_{DOC})_{LAB}} = 0.98 \quad (16)$$

In both cases, the factor referring to DOC removal is closer to 1, but the factor for DCP is lower, reinforcing the deduction that

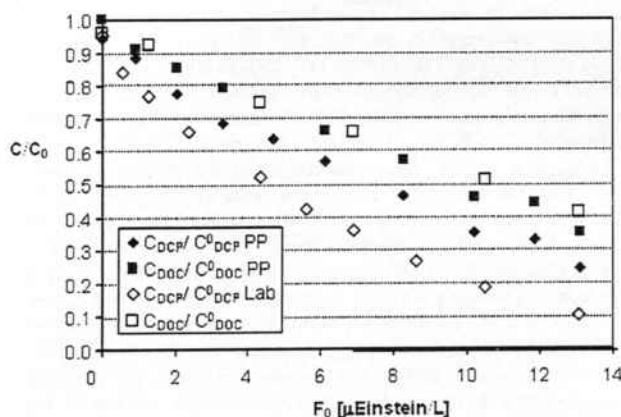


Fig. 3 DCP and DOC removal by means of photocatalysis in laboratory (lab) and pilot plant (PP) scale. DCP₀=6.13 × 10⁻⁴ mol/L, c_p=0.5 g TiO₂/L, free pH (for the rest of the conditions, see Table 1)

Table 3 Estimated pseudo-first-order kinetic constant, and pseudoquantum yield, for the different AOPs in Facility C, and their ratios

	(k_{DCP}^{est}) (L/Einstein)	(k_{DOC}^{est}) (L/Einstein)	(q_{DCP}^{est}) (mol/Einstein)	(q_{DOC}^{est}) (mol/Einstein)	$(k_{DCP}^{est})/$ (k_{DOC}^{est})	$(q_{DCP}^{est})/$ (q_{DOC}^{est})
Phot. with TiO ₂ PP	9.73	7.42	0.004	0.021	1.3	0.20
UV	2.65	1.80	0.002	0.007	1.5	0.32
UV+H ₂ O ₂	10.73	5.98	0.008	0.025	1.8	0.30
UV+Fe(III)	27.70	15.41	0.010	0.045	1.8	0.22
Photo-Fenton	321.9	18.56	0.088	0.063	17.3	1.41
O ₃ -Fe(II)-UVA	240.8	81.52	0.057	0.166	3.0	0.35

DOC elimination is very similar in both devices, while DCP degradation is somewhat different.

3.4 Estimation of k , q and Processed Waste Water Flows in the Pilot Plant With Different AOPs. Results obtained in the photocatalysis comparisons have been extrapolated to find out what might be expected in the pilot plant for the rest of the AOPs in this study by multiplying the scaling factors by the kinetic constants found in the laboratory [Eqs. (17) and (20)]:

$$f_k^{DCP} \cdot k_{DCP}^i = (k_{DCP}^i)_{est} \quad (17)$$

$$f_k^{DOC} \cdot k_{DOC}^i = (k_{DOC}^i)_{est} \quad (18)$$

The same was done for the quantum yield.

$$f_q^{DCP} \cdot q_{DCP}^i = (q_{DCP}^i)_{est} \quad (19)$$

$$f_q^{DOC} \cdot q_{DOC}^i = (q_{DOC}^i)_{est} \quad (20)$$

The values estimated are summarized in Table 3. This method can be useful to focus the scale-up effort on just one of the AOPs. The above calculations can also be helpful when there is not enough data available for a specific process in a plant similar to C. It is interesting to note the similarity in the k_{DCP}/k_{DOC} ratio in some of the AOPs (including photocatalysis), which means that the degradation pathways and effect of light reveal some parallelism, increasing the reliability of the parameters estimated, and making laboratory results useful for scale-up. The difference in this ratio is the widest between photo-Fenton and O₃+Fe(II)+UV. Strictly speaking, the experiments at the pilot plant should be done for all the processes reported here, because the role of light in each AOP studied is different, as the consequences of radiation and change in geometry are different. In any case, the values estimated can be considered a good first approximation, since they clearly show the differences between the behavior of the AOPs tested. The parameters estimated can also justify the choice of one of the AOPs studied over the rest, and also enable the prediction of expected pilot-plant-scale process performance. Obviously, more experiments under different conditions and devices are necessary to obtain more general, useful scale-up data for all of the AOPs studied. Logically, estimated k and q follow the same trends already given in Table 2.

From these results, some estimations of the volume of waste water that can be treated in a given solar plant can be made. Specifically, as an example, calculations refer to a solution of DCP with an initial concentration of 6.13×10^{-4} mol/L (used in this work). Knowing that DCP is a nonbiodegradable compound, it is necessary to ensure practically its total elimination before applying a biological treatment to the waste water. The total elimination of DCP is easily achieved by photo-Fenton and O₃+Fe(II)+UV, as explained above, and several authors report that the resulting waste water is biodegradable [38–41]. DCP was not totally degraded by photocatalysis (78% in the solar plant and 90% in the lab), nor is there much in the literature on the biodegradability of photocatalytically treated water. Jardim (1997) [42] and Manilal (1992) [43] have investigated the toxicity of DCP solutions, in a TiO₂ suspension, and no toxic species were detected. However,

Manilal observed inhibition of the activated sludge prior to the complete degradation of DCP, which may indicate that DCP must be completely removed before biological treatment. Rao (2003) [44] arrives at similar conclusions, confirming the maximum biodegradability of monochlorophenol when 97% of DOC is removed. Summarizing, although H₂O₂+UV can degrade all the DCP, it has been observed that the intermediates and subproducts are not very biodegradable [38]. It has also been found that Fe(III)+UV cannot remove all the DCP, and therefore the final solution is not biodegradable [38]. Although these last two AOPs do not seem suitable for the pretreatment of DCP, the estimation is applied to all of the AOPs here, because it is a general comparison and DCP is only a model compound.

In view of the information above, it is assumed that the end point of treatment is the total disappearance of DCP. By means of the pseudo-first-order kinetic constants estimated, the total volume that can be treated on an average sunny day is calculated (see Ref. [45], pp. 22–24, for irradiation conditions at the PSA). All the data used and results obtained are presented in Table 4. The volume that could be treated if the end point removal of 80% of the DOC has been also included.

Only photo-Fenton and O₃+Fe(II)+UV can remove DCP from large volumes of polluted water (200–300 L/day). This means that for a photonic flow of 30 W/m², about 100 L of waste water (per m² of illuminated area and per day) can be treated, which is similar to the volume treated in an industrial plant [45]. Based on the kinetic constants found, the other AOPs would require too long a time to treat significant volumes. According to these results, only the first two AOPs would be useful for the final goal. If the removal of 80% of the DOC is the target, O₃+Fe(II)+UV can process a flow of about 300 L/day of polluted water. The rest of

Table 4 Estimated volume that can be treated in a pilot plant similar to C on a sunny day in basis of the previous results obtained. Calculated for a 99.9% final degradation of DCP with an initial concentration of 6.13×10^{-4} mol/L of DCP on an average sunny day [27 W/m² equivalent to 0.2 Einstein/(day L) in a C-type facility], using a first-order model with the kinetic constants k_{DCP} given in Table 3. Calculated for an 80% final removal of DOC with an initial concentration of 6.13×10^{-4} mol/L of DCP on an average sunny day [27 W/m² equivalent to 0.2 Einstein/(day L) in installation C], using a first-order model with the kinetic constants k_{DOC} given in Table 3.

	$X_{DCP}=99.9\%^*$		$X_{DOC}=80\%^{**}$	
	E (Einstein/L)	$Q_{treated}$ (L/day)	E (Einstein/L)	$Q_{treated}$ (L/day)
Phot. with TiO ₂	0.710	8.5	0.216	27.9
UV	2.611	2.3	0.896	6.8
UV+H ₂ O ₂	0.643	9.4	0.269	22.5
UV+Fe(III)	0.249	24.3	0.104	57.9
Photo-Fenton	0.021	282	0.086	69.8
O ₃ -Fe-UVA	0.028	211	0.019	306

the AOPs have the same efficiency and can treat between 25 and 70 L/day, which is not much, but might be enough in some cases. In both estimates, photocatalysis results are poorer than the fastest AOPs, but this technique cannot be discarded because it is possibly the most economical and, after the treatment, it is quite simple to separate the catalyst (solid) from the treated water.

Conclusions

Several AOPs, $[O_3+Fe(II)+UV]$, photo-Fenton, $UV+Fe(III)$, $UV+H_2O_2$, photocatalysis, and photolysis] have been studied and compared for the degradation of DCP. It has been proven that AOPs are a suitable technology for the removal of DCP and probably of any CP.

A pseudo-first-order kinetic constant, referring to DCP degradation (k_{DCP}) or DOC removal (k_{DOC}), and pseudo-quantum yield have been estimated for all the processes tested. The kinetic constants obtained for the different processes were compared to those obtained in the UV process. Thus, the photo-Fenton process has the highest DCP degradation rate and k_{DCP} is 540 times higher than k_{DCP} obtained in the UV process. The $O_3+Fe(II)+UV$ process has the best DOC removal rate and a k_{DOC} 45 times higher than for the UV process.

Analogous photocatalytic experiments in a solar pilot plant proved the feasibility of scaling-up the solar process: DOC degradation was practically the same as in the laboratory, while DCP degradation was slightly slower than in the laboratory. The comparison of the results obtained in the pilot plant and in the laboratory have enabled the calculation of a scaling-up factor for extrapolating to a pilot-plant scale, which can be used to estimate the amount of waste water that can be treated with the different AOPs studied in the laboratory.

Results show that photo-Fenton, the most successful technique, can process about 280 L/day of waste water, if the goal is to remove 99.9% of DCP. If the final target is to eliminate about 80% of DOC, the most efficient AOP is $O_3+Fe(II)+UV$, which can process about 300 L/day of polluted water. Although these two AOPs have proved to be the most effective, photocatalysis should not be directly discarded, as it also has some advantages, since no oxidant is consumed during the reaction and the catalyst can be easily removed.

Acknowledgment

Authors are grateful to Spanish Ministry of Education and Culture (CICYT Projects No. CTQ2004-02311/PPQ, No. PPQ2002-00565, and No. CTQ2005-00446/PPQ) for funds received to carry out this work. They also wish to thank Mrs. Deborah Fuldauer for revision of English language usage.

References

- [1] World Health Organization, <http://www.who.int/quantifying-ehimpacts/global/en/ArticleEHP052002.pdf>, consulted on June 2005.
- [2] EC Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of October 23, 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy (L 327 of 22-12-2000).
- [3] EPA, <http://www.scorecard.org/chemical-profiles/summary.tcl?cdf-substance-id=25167%2d80%2d80>, consulted on June 2005.
- [4] Hayward, K., 1998, "Drinking Water Contaminant Hit List for US EPA." *Environ. Sci. Technol.*, September–October, 4, 1998.
- [5] Keith, L. H., and Telliard, W. A., 1979, "Priority Pollutants: A Prospective View," *Environ. Sci. Technol.*, 13, pp. 416–424.
- [6] EC Decision 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of November 20, 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC (L 331 of 12-12-2001).
- [7] Roques, H., 1996, *Chemical Water Treatment*, VCH-Verlag, Weinheim, Germany.
- [8] Howard, P. H., 1989, "Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals," *Large Production and Priority Pollutants*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA, Vol. I.
- [9] EPA, 1992, National Recommended Water Quality Criteria, Federal Register 57-60848.
- [10] Wegman, R. C. C., and Van der Broek, H. H., 1983, "Chlorophenols in river sediments in The Netherlands," *Water Res.*, 17, p. 227.

- [11] Jardim, W. F., Moraes, S. G., and Takiyama, M. M. K., 1997, "Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds Using TiO_2 : Toxicity of Intermediates," *Water Res.*, 31, pp. 1728–1732.
- [12] Glaze, W. H., 1994, "An Overview of Advanced Oxidation Processes: Current Status and Kinetic Models," *Chem. Oxid.*, 3, pp. 44–57.
- [13] Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., and Esplugas, S., 2004, "Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review," *Appl. Catal., B*, 47, pp. 219–256.
- [14] Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., and Rodríguez, M., 2002, "Comparison of Different Advanced Oxidation Processes For Phenol Degradation," *Water Res.*, 36, pp. 1034–1042.
- [15] Bauer, R., and Fallmann, H., 1997, "The Photo-Fenton Oxidation—A Cheap and Efficient Wastewater Treatment Method," *Res. Chem. Intermed.*, 23, pp. 341–354.
- [16] Schrank, S. G., Jose, H. J., Moreira, R. F. P. M., and Schroder, H. Fr., 2004, "Comparison of Different Advanced Oxidation Process to Reduce Toxicity and Mineralisation of Tannery Wastewater," *Water Sci. Technol.*, 50, pp. 329–334.
- [17] Braun, A. M., Jacob, L., Oliveros, E., and do Nascimento, C. A. O., "Up-Scaling Photochemical Reactions," in *Advances in Photochemistry*, edited by D. Volman, G. S. Hammond, and D. C. Neckers, Wiley, New York, 1993, Vol. 18, pp. 235–313.
- [18] Boule, P., Guyon, C., and Lemaire, J., 1984, "Photochemistry and Environment. VI. Direct Phototransformation of Chlorophenols and Interactions With Phenol on UV Exposure in Aqueous Solutions," *Toxicol. Environ. Chem.*, 7(2), pp. 97–110.
- [19] Wong, A. S., and Crosby, D. G., 1981, "Photodecomposition of Pentachlorophenol in Water," *J. Agric. Food Chem.*, 29, pp. 125–130.
- [20] Esplugas, S., Vicente, M., Ibarz, A., Prat, C., and Costa, J., 1987, "Influence of Lamp Position on Available Radiation Flux in an Annular Photoreactor," *Chem. Eng. J.*, 34, pp. 111–115.
- [21] Pignatello, J. J., 1992, "Dark and Photoassisted Fe(III) Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp. 944–951.
- [22] Mazellier, P., and Bolte, M., 1996, "Photochemical Behaviour of 2,6 Dimethylbenzoquinone in the Absence and in the Presence of Iron (III)," *J. Photochem. Photobiol., A*, 98, pp. 141–147.
- [23] Chen, R., and Pignatello, J. J., 1997, "Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds," *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 2399–2406.
- [24] Hislop, K. A., and Bolton, J. R., 1999, "The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-Vis/ferrioxalate/ H_2O_2 System," *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp. 3119–3126.
- [25] Bolton, J. R., Ravel, M., Cater, S. R., and Safarizadeh-Amiri, A., 1996, "Homogeneous Solar Photodegradation of Contaminants in Water," Proceedings of the ASME International Solar Energy Conference, San Antonio, TX, March 31–April 3, ASME, New York, pp. 53–60.
- [26] Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., and Blanco, J., 1999, "Applicability of the Photo-Fenton Method for Treating Water Containing Pesticides," *Catal. Today*, 54, pp. 309–319.
- [27] Bossmann, S. H., Oliveros, E., Gob, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., Straub, M., Worner, M., and Braun, A. M., 1998, "New Evidence Against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions," *J. Phys. Chem. A*, 102, pp. 5542–5550.
- [28] Blake, D. M., November 2001, "Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air," (update No. 4), NREL/TP-510-31319, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Co.
- [29] Al Momani, F., Sans, C., and Esplugas, S., 2004, "A Comparative Study of the Advanced Oxidation of 2,4-dichlorophenol," *J. Hazard. Mater.*, 107, pp. 123–129.
- [30] Bayarri, B., Giménez, J., Curcó, D., and Esplugas, S., 2005, "Photocatalytic Degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO_2/UV : Kinetics, Actinometries and models," *Catal. Today*, 101, pp. 227–236.
- [31] Malato, S., Blanco, J., Campos, A., Caceres, J., Guillard, C., Herrmann, J. M., and Fernandez-Alba, A. R., 2003, "Effect of Operating Parameters on the Testing of New Industrial Titania Catalysts at Solar Pilot Plant Scale," *Drugs Pharm. Sci.*, 42, pp. 349–357.
- [32] Cantón, C., Esplugas, S., and Casado, J., 2003, "Mineralization of Phenol in Aqueous Solution by Ozonation Using Iron or Copper Salts and Light," *Appl. Catal., B*, 43, pp. 139–149.
- [33] Rabek, J. F., 1982, *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, Wiley, Belfast, Chap. 27, pp. 937–949.
- [34] Curcó, D., Malato, S., Blanco, J., and Gimenez, J., 1996, "Photocatalysis and Radiation Absorption in a Solar Plant," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 44, pp. 199–217.
- [35] Blanco, X., Malato, S., Fernandez, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliviera, J. C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., Brunotte, M., Tratzky, S., Dischinger, N., Funken, K.-H., Sattler, C., Vincent, M., Collares-Pereira, M., Mendes, J. F., and Rangel, C. M., 1999, "Compound Parabolic Concentrator Technology Development to Commercial Solar Detoxification Applications," *Sol. Energy*, 67(4–6), pp. 317–330.
- [36] Herrmann, J. M., 2001, "Active Agents in Heterogeneous Photocatalysis: Atomic Oxygen Species vs OH• Radicals: Related Quantum Yields," *Helv. Chim. Acta*, 84, pp. 2731–2750.
- [37] Contreras, S., 2002, "Degradation and Biodegradability Enhancement of Nitrobenzene and 2,4-Dichlorophenol by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Ozone," Ph.D. thesis, <http://www.tdx.cesca.es/TDX-0311103-135423/>.

- [38] Al-Momani, F., 2003, "Combination of Photo-Oxidation Processes With Biological Treatment," Ph.D. thesis, <http://tdcat.cesca.es/TDX-0702103-125031/index.html>.
- [39] Contreras, S., Rodriguez, M., Al Momani, F. A., Sans, C., and Esplugas, S., 2003, "Contribution of Ozonation Pre-treatment to the Biodegradation of Aqueous Solutions of 2,4-Dichlorophenol," *Cybernetics*, **37**, pp. 3164–3171.
- [40] Adams, C. D., Cozzens, R. A., and Kim, B. J., 1997, "Effects of Ozonation on the Biodegradability of Substituted Phenols," *Water Res.*, **31**, pp. 2655–2663.
- [41] Ormad, M. P., Ovelleiro, J. L., and Kivi, J., 2001, "Photocatalytic Degradation of Concentrated Solutions of 2,4-Dichlorophenol Using Low Energy Light. Identification of Intermediates," *Appl. Catal., B*, **32**, pp. 157–166.
- [42] Jardim, W. F., Moraes, S. G., and Takiyama, M. M. K., 1997, "Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds Using TiO₂: Toxicity of Intermediates," *Water Res.*, **31**, pp. 1728–1732.
- [43] Manilal, V. B., Harida, A., Alexander, R., and Surender, G. D., 1992, "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products," *Water Res.*, **26**, pp. 1035–1038.
- [44] Rao, N. N., Dubey, A. K., Mohanty, S., Khare, P., Jain, R., and Kaul, S. N., 2003, "Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol: A Study of Kinetics, Intermediates and Biodegradability," *J. Hazard. Mater.*, **101**, pp. 301–314.
- [45] Blanco, J., and Malato, S., 2003, *Solar Detoxification*, UNESCO Publishing, pp. 165–167.

6. PUBLICACIONES

Se presenta a continuación, un listado global de todas las publicaciones científicas que contienen, al menos parcialmente, trabajo derivado de esta tesis y en las que el autor ha estado involucrado. De cara a mostrar un listado exhaustivo, se incluyen también los artículos del capítulo 5.

ARTÍCULOS:

1. B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó y S. Esplugas, "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: kinetics, actinometries and models", *Catalysis Today*, 101, 227-236 (2005).
2. B. Bayarri, O. González, M.I. Maldonado, J. Giménez y S. Esplugas, "Comparative study of 2,4-dichlorophenol degradation with different advanced oxidation processes", *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 60-67 (2007).
3. M. N. Abellán, B. Bayarri, J. Giménez y J. Costa, "Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 233-241 (2007).
4. B. Bayarri, E. Illana, D. Curcó, J. Giménez y S. Esplugas, "Approach to the TiO₂-light interaction in heterogeneous photocatalysis", *Water Sci. Technol.*, 55(12), 147-151 (2007).
5. B. Bayarri, M.N. Abellán, J. Giménez y S. Esplugas, "Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis", *Catalysis Today*, 129, 231-239 (2007).
6. O. González, M. Navarro, B. Bayarri, J. Giménez y S. Esplugas, "Eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante procesos fotocatalíticos de oxidación avanzada", *Afinidad*, 64(528), 171-176 (2007).
7. S. Yurdakal, V. Loddo, B. Bayarri, G. Palmisano, V. Augugliaro, J. Giménez y L. Palmisano, "Optical Properties of TiO₂ Suspensions: Influence of pH and Powder Concentration on Mean Particle Size", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 7620-7626 (2007).
8. B. Bayarri, E. Carbonell, J. Giménez, S. Esplugas y H. García, "Higher intrinsic photocatalytic efficiency of 2,4,6-triphenylpyrylium-based photocatalysts compared to TiO₂ P-25 for the degradation of 2,4-dichlorophenol using solar simulated light", *Chemosphere*, 72, 67-74 (2008).
9. J. Bacardit, V. García-Molina, B. Bayarri, J. Giménez, E. Chamarro, C. Sans y S. Esplugas, "Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewater", *Water Sci. Technol.*, 55(12), 95-100 (2007).
10. B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó y S. Esplugas, "Direct evaluation of the absorbed photon flow in a photocatalytic reactor by an actinometric method", envío previsto a "Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry" en Septiembre de 2011.

PROCEEDINGS:

1. B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó y S. Esplugas, "Kinetics and actinometries in the modelling of photocatalytic systems", en "Photocatalytic and Advanced Oxidation Processes for Treatment of Air, Water, Soil and Surfaces", p. 219-225, ed. D.F. Ollis y H. Al-Ekabi, ISBN 0-9738746-0-0, Redox Technologies, Inc., London, Ontario (2005).
2. B. Bayarri, E. Illana, D. Curcó, J. Giménez y S. Esplugas, "Approach to the TiO₂-light interaction in the heterogeneous photocatalysis", en "Proceedings of 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment", p. 201-205, ed. A. Vogelpohl, M. Sievers y S.U. Geissen, ISBN 3-89720-860-1, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld (2006).
3. J. Bacardit, V. García-Molina, B. Bayarri, J. Giménez, E. Chamarro, C. Sans y S. Esplugas, "Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewater", en "Proceedings of 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment", p. 391-396, ed. A. Vogelpohl, M. Sievers y S.U. Geissen, ISBN 3-89720-860-1, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld (2006).

4. M.N. Abellán, O. González, B. Bayarri, J. Giménez, C. Sans y S. Esplugas, "Photocatalysis and photo-Fenton applied to degradation of sulfamethoxazole", en "Proceedings of 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment", p. 777-781, ed. A. Vogelpohl, M. Sievers y S.U. Geissen, ISBN 3-89720-860-1, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld (2006).

■ CONGRESOS:

1. D. Curcó, B. Bayarri, J. Giménez y S. Esplugas, "Actinometric experiments and radiation models in photocatalytic systems", 3rd European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, congreso internacional, organizado por Departamento de Ingeniería Química de la UB y SEQUI, Barcelona, 30 de Junio al 2 de Julio de 2004.
2. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó y S. Esplugas, "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: kinetics, actinometries and models", 3rd European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, congreso internacional, organizado por Departamento de Ingeniería Química de la UB y SEQUI, Barcelona, 30 de Junio al 2 de Julio de 2004.
3. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó y S. Esplugas, "Kinetics and actinometries in the modelling of photocatalytic systems", The Ninth International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, congreso internacional, organizado por Redox Technologies, San Diego, USA, 24-28 de Octubre de 2004.
4. B. Bayarri, E. Illana, D. Curcó y J. Giménez, "Estudio comparativo de resultados en escala de laboratorio y planta piloto en la fotocatalisis heterogénea del DCP: análisis de degradación y radiación", Solar Safe Water – Tecnologías emergentes para estudiar los problemas de tratamiento de agua en países en desarrollo, congreso internacional, organizado por CIEMAT y CNEA, Puerto Iguazú, Argentina, 14-19 de Octubre de 2005.
5. B. Bayarri, V. García-Molina, J. Bacardit, J. Giménez y S. Esplugas, "Removal of 2,4-dichlorophenol by wet oxidation and photocatalysis", 10º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química, congreso internacional, organizado, por SEQUI, Barcelona, 15-18 de Noviembre de 2005.
6. B. Bayarri, J. Giménez, M.N. Abellán, M.I. Maldonado y L.A. Pérez-Estrada, "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with TiO₂: laboratory vs pilot plant comparison", 10º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química, congreso internacional, organizado, por SEQUI, Barcelona, 15-18 de Noviembre de 2005. Ponencia oral.
7. B. Bayarri, E. Illana, D. Curcó, J. Giménez y S. Esplugas, "Approach to the TiO₂-light interaction in the heterogeneous photocatalysis", 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, congreso internacional, organizado por IAWQ y CUTEC, Goslar, Alemania, 15-17 de Mayo de 2006. Ponencia oral.
8. J. Bacardit, V. García-Molina, B. Bayarri, J. Giménez, E. Chamarro, C. Sans y S. Esplugas, "Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewater", 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, congreso internacional, organizado por IAWQ y CUTEC, Goslar, Alemania, 15-17 de Mayo de 2006.
9. M.N. Abellán, O. González, B. Bayarri, J. Giménez, C. Sans y S. Esplugas, "Photocatalysis and photo-Fenton applied to degradation of sulfamethoxazole", 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, congreso internacional, organizado por IAWQ y CUTEC, Goslar, Alemania, 15-17 de Mayo de 2006.
10. M. N Abellán, B. Bayarri, J. Giménez y S. Esplugas, "Study of the wavelength effect in the heterogeneous photocatalysis", 4th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, congreso internacional, organizado por CIDIA - Departamento de Química - Universidad de Las Palmas, Las Palmas de Gran Canaria, 8-10 de Noviembre de 2006.
11. J. Giménez, B. Bayarri, M. Latorre, E. Illana, E. Carreira, S. Contreras y S. Esplugas, "Integration of quality, environment, safety and health management systems in AOPs laboratories", 4th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, congreso internacional,

organizado por CIDIA - Departamento de Química - Universidad de Las Palmas, Las Palmas de Gran Canaria, 8-10 de Noviembre de 2006.

12. M.N. Abellán, B. Bayarri, J. Giménez y J. Costa, "Kinetic study on the photocatalytic treatment of sulfamethoxazole", Micropol & Ecohazard 2007, 5th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants / Hazardous Substances in Water, congreso internacional, organizado por DECHEMA e.V. e IWA, Frankfurt/Main, Alemania, 17-20 de Junio de 2007.
13. F. Méndez-Arriaga, M.N. Abellan, B. Bayarri, J. Giménez y S. Esplugas, "Photocatalytic treatment of sulfamethoxazole and ibuprofen, TiO₂ mediated, with UV and solar radiation", The 12th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, congreso internacional, organizado por Redox Technologies Inc., Niagara Falls, New York, USA, 24-27 de Septiembre de 2007.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. CONCLUSIONES

A continuación se indican las conclusiones principales que se pueden extraer del presente trabajo:

- ▀ La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 se ha mostrado útil y efectiva en la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos (DCP, SMOX, fenol). Se ha logrado la mineralización completa de soluciones de DCP, tanto en el laboratorio con luz artificial como en un CPC planta piloto con luz solar.
- ▀ En la degradación fotocatalítica de DCP, la extensión de la fotólisis es despreciable ya que el TiO_2 presenta una mayor avidez por la radiación. En cambio, en la degradación fotocatalítica de SMOX, la fotólisis puede ser responsable de hasta un 20% de la degradación del compuesto.
- ▀ El pH es un parámetro importante, ya que influye en la adsorción de contaminantes en las partículas, en el tamaño de agregado presente en la suspensión o en el mecanismo de degradación. Para el caso del DCP se lograron las mejores conversiones con pH 5,5 sin tamponar.
- ▀ La concentración de TiO_2 es un parámetro clave en la fotocatalisis. En los sistemas probados se confirmó una concentración de TiO_2 umbral (entre 0,2 y 0,5 g/L) a partir de la cual el sistema se saturaba y la degradación de compuestos se independizaba de dicha concentración.
- ▀ La degradación de los compuestos ensayados se ajusta generalmente bien a una cinética de primer orden a tiempos cortos, aunque a tiempos largos el ajuste es peor al no tener en cuenta la generación de intermedios y la competencia por los radicales $\cdot\text{OH}$. Para conversiones elevadas, los datos experimentales se han ajustado a un modelo de primer orden con intermedios y a un modelo de proporcionalidad de orden cero. El mejor ajuste se ha conseguido mediante el modelo de proporcionalidad de orden cero.
- ▀ Se ha probado la similitud entre los resultados obtenidos en la degradación de DCP en escala laboratorio mediante un reactor tubular con recirculación ubicado en un simulador solar con los obtenidos en el CPC planta piloto con radiación solar.
- ▀ El trifenilpirilio, soportado en sílica o adsorbido en zeolitas, ha demostrado su capacidad como fotocatalizador, en la degradación de DCP, llegando a resultados similares a los obtenidos con el TiO_2 P25. Si la comparación se realiza teniendo en cuenta únicamente el trifenilpirilio puro, sin la matriz que lo incluye, presenta una capacidad fotocatalítica superior a la del TiO_2 .
- ▀ De todos los TiO_2 utilizados (P25, Merck, Tioxide A), el que ha mostrado mayor capacidad de degradación de fenol ha sido el TiO_2 P25, además de ser el más polivalente, mostrando las características más independientes respecto al tamaño de partícula o pH de la solución.
- ▀ Se han estudiado varios AOPs en aras de comparar su capacidad de tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos. Se ha visto que, a la hora de degradar DCP y en relación a la radiación UV requerida, el método con mejor cinética es el Foto-Fenton, seguido del $\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+}$, invirtiéndose el orden para la mineralización de TOC. La fotocatalisis queda por detrás de ambos, pero el hecho de no requerir reactivos químicos, y su sencilla operación, le otorgan un potencial interesante en según que ámbitos de aplicación.
- ▀ Se ha probado que la radiación UV-ABC es más eficiente que la radiación UV-A en la degradación de DCP y SMOX. Para la degradación del fenol, el rendimiento cuántico a unos 310 nm es aproximadamente el doble que a 360 nm.
- ▀ Se han presentado dos métodos para determinar las propiedades ópticas de suspensiones de TiO_2 (parámetros de absorción, difusión y reflectancia; k^* , s^* , R_∞ respectivamente) basados en medidas experimentales de la transmitancia de la suspensión y en su ajuste a la RTE mediante la solución de Kubelka-Munk, obteniéndose resultados similares. Se ha comprobado que la absorción aumenta al pasar de longitudes de onda elevadas (360-370 nm) a longitudes menores (300-310 nm), mientras que la difusión y la reflectancia siguen tendencias inversas. Se ha corroborado que las propiedades ópticas de las suspensiones de TiO_2 dependen del tamaño de

partícula y de la longitud de onda de la radiación. Se ha demostrado que, tanto el parámetro de absorbancia como el de difusión, en una suspensión de TiO_2 , dependen linealmente del tamaño de partícula, aumentando al disminuir dicho tamaño. También el pH influye ya que afecta el tamaño de partícula de los agregados en suspensión.

- Se ha demostrado que, al sonicar una suspensión de TiO_2 , la absorción aumenta y la difusión disminuye, traduciéndose en un aumento de la capacidad de fotodegradación de DCP y TOC.
- Se ha desarrollado un nuevo modelo probabilístico (PAF) que, basándose en experimentos actinométricos heterogéneos, permite caracterizar el TiO_2 empleado y determinar P_{abs} (tras colisionar, probabilidad de que un fotón sea adsorbido por una partícula de TiO_2). P_{abs} es prácticamente nula para $\lambda > 400$ nm y aumenta rápidamente al disminuir λ hasta 300-320 nm. El modelo PAF se aplicó a un reactor de geometría y concentraciones de TiO_2 distintas, siendo capaz de estimar la radiación absorbida por los fotocatalizadores y las pérdidas de radiación del reactor, que, excepto para la concentración más baja, se mostraron independientes de la concentración de TiO_2 (aproximadamente un 5%).
- A partir de medidas actinométricas en un reactor encamisado, se ha desarrollado un nuevo modelo (modelo BFS) que ha permitido determinar la fracción de la radiación incidente que no es absorbida por una suspensión de TiO_2 en agua (parámetro $\text{BFS}_{\lambda}^{\text{wat}}$), para diferentes concentraciones de TiO_2 . Este parámetro ha permitido determinar que, para $\lambda < 388$ nm, la radiación absorbida por el TiO_2 aumenta con c_p hasta valores de 0,2-0,5 g TiO_2/L , para estabilizarse a concentraciones superiores a 0,5 g TiO_2/L , absorbiendo prácticamente toda la radiación por debajo de 350 nm.
- Se ha definido el parámetro C_f que relaciona las fracciones de radiación UV absorbida por el TiO_2 estimadas mediante el modelo PAF y BFS. C_f puede determinarse mediante una serie de experimentos actinométricos, y utilizarse, como primera aproximación, para extrapolar el caudal absorbido por una suspensión de TiO_2 en un medio no absorbente en instalaciones diferentes, con espectro similar al solar.
- Los valores obtenidos de radiación absorbida por el TiO_2 se han incorporado al modelo cinético ajustado a los experimentos de degradación de DCP. Al utilizar el caudal de radiación absorbido en el sistema TiO_2 -uranilo, las nuevas constantes son mucho más parejas pero todavía muestran cierta dependencia con la concentración de TiO_2 . En cambio, al utilizar los caudales de absorción determinados mediante el modelo BFS para la suspensión de TiO_2 en agua, las constantes cinéticas han demostrado ser independientes de la concentración de TiO_2 , siendo por lo tanto mucho más reales. Los resultados, tanto en el reactor tubular de laboratorio como en la planta piloto con radiación solar, han sido muy similares, siendo por lo tanto la instalación del laboratorio un buen banco de pruebas.
- Se ha observado que, respecto a la concentración de TiO_2 cargado en el sistema, la variación de velocidad de mineralización de TOC y la variación de velocidad de degradación de oxálico en una suspensión TiO_2 -uranilo son proporcionales. En base a esta observación fenomenológica se ha desarrollado un método semiempírico que permite calcular la radiación absorbida aparente por una suspensión de TiO_2 a partir de experimentos actinométricos. Al introducirla en el modelo cinético de degradación de TOC, las constantes cinéticas se desligan del caudal fotónico recibido y de la concentración de TiO_2 utilizado, siendo mucho más reales y extrapolables. El método se aplicó tanto a escala laboratorio como en el CPC solar obteniendo resultados muy similares en ambas instalaciones.

7.2. RECOMENDACIONES

A continuación se indican algunas recomendaciones que pueden ser útiles a la hora de continuar con la línea de trabajo expuesta en esta tesis:

- ▀ Uno de los principales problemas de la fotocatalisis es el bajo rendimiento del proceso, en gran medida debido a la recombinación hueco/electrón. De cara a lograr una tecnología rentable y competitiva es necesario desarrollar o mejorar fotocatalizadores que sean capaces de absorber una fracción mayor del espectro o que presenten un rendimiento cuántico superior.
- ▀ Dado que P_{abs} debe ser independiente del medio, se podría aplicar el modelo PAF a suspensiones de TiO_2 en otras soluciones diferentes al uranilo, absorbentes o no, para conocer la radiación absorbida por el TiO_2 . Únicamente sería necesario determinar la absorbancia de la solución, pero este es un dato fácilmente medible de manera experimental mediante un espectrofotómetro. Por lo tanto, mediante el modelo PAF debe ser posible estimar la radiación absorbida por cualquier suspensión. Previamente se requiere conocer las pérdidas de radiación del sistema, que pueden ser medidas mediante el método BFS_{λ}^{wat} .
- ▀ Para consolidar el método PAF, es conveniente ponerlo a prueba en otros dispositivos con la finalidad de corroborar la aplicabilidad del valor de P_{abs} .
- ▀ De cara a poder relacionar, de manera más exacta, los resultados obtenidos mediante los modelos PAF y BFS, sería conveniente repetir los experimentos para el sistema TiO_2 -uranilo en el reactor tubular colocando un filtro que absorbiera la radiación por debajo de los 300 nm. Ello permitiría disponer de situaciones prácticamente análogas en ambos dispositivos y de las relaciones entre ambos sistemas se podrían desarrollar sinergias más fiables.
- ▀ De manera más genérica, es conveniente mejorar los modelos PAF y BFS para conseguir estimar las pérdidas de radiación sin necesidad de realizar experimentos. El objetivo último es lograr desarrollar un modelo que sea capaz de predecir la radiación absorbida por una suspensión de TiO_2 , de manera sencilla, sin requerir la realización de experimentos en la instalación (caracterización óptica de los materiales o fotocatalizador aparte) y aplicable a cualquier instalación. De conseguirlo, se dispondrá de una herramienta realmente eficaz y útil para el diseño de futuros reactores.
- ▀ A la hora de realizar comparaciones entre instalaciones, es muy conveniente representar los resultados frente al flujo fotónico útil incidente, o absorbido, si se conoce, en lugar de frente al tiempo. En caso contrario, es posible que las diferencias entre espectros, intensidades y geometrías de las fuentes de radiación y reactores sean importantes y no se tengan en cuenta.
- ▀ Dado que existe un gran número de publicaciones relacionadas con la fotocatalisis y otros AOPs, podría ser muy útil realizar un trabajo de sistematización de la mejor aplicación para cada problema tipo. Es decir, en base a los tipos de contaminantes (clasificados por grupos funcionales, por ejemplo, o mezclas de contaminantes, etc.), se podría llevar a cabo una recopilación de los trabajos publicados utilizando diferentes AOPs, de manera que se comparen los resultados y sea posible extraer conclusiones sólidas sobre la mejor alternativa para cada situación tipo, funcionamiento y las ventajas e inconvenientes de cada uno.

NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

Nota: En algunos casos puntuales y con el objeto de no causar confusión, se ha considerado conveniente respetar la nomenclatura de los artículos originales, por lo que algún concepto puede aparecer con dos simbologías diferentes. En estos casos, ha sido indicado.

ABREVIATURAS:

AOP	Proceso de Oxidación Avanzada (del inglés, Advanced Oxidation Process)
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller de adsorción de gases para la determinación de área específica
BFS	Back+Forward Scattering
CCP	Colector cilíndrico parabólico
COV	Compuestos volátiles orgánicos (del inglés, Volatile organic compounds)
CPC	Colector parabólico compuesto o concentrador parabólico compuesto
DCP	2,4-diclorofenol
DMA	Directiva Marco de Aguas 2000/60/CE
DOM	Método de Ordenadas Discretas (del inglés, Discrete Ordinate Method)
FVM	Método de Volúmenes Finitos (del inglés, Finite Volume Method)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
LS	Light Scattering
LVRPA	Velocidad volumétrica local de absorción de fotones de longitud de onda λ (del inglés, local volumetric rate of photon absorption)
PAF	Probabilidad de Absorción de un Fotón
PSA	Plataforma Solar de Almería
RTE	Ecuación de transferencia de radiación (del inglés, radiative transfer equation)
SMOX	Sulfametoxazol
SP	Espectrofotómetro
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TOC	Carbono orgánico total (del inglés, total organic carbon)
UV	Luz ultravioleta (espectro aproximado: 10 nm – 400 nm)
UV-A	Luz ultravioleta entre 315 nm y 400 nm
UV-B	Luz ultravioleta entre 280 nm y 315 nm
UV-C	Luz ultravioleta entre 100 nm y 280 nm
ZS	Zetasizer (dynamic light scattering)
LUMO	orbital molecular no ocupado más bajo (del inglés, lowest unoccupied molecular orbital)

NOMENCLATURA – LETRAS ROMANAS:

A	Absorbancia [A.U.]
A_c	Sección irradiada por un haz de luz [cm ²]
BFS_λ^{wat}	Fracción de radiación incidente que no es absorbida por una suspensión de TiO ₂ en agua, para una determinada longitud de onda [adimensional]
$\overline{BFS}_{\lambda <}^{\text{wat}}$	Valor medio de BFS _λ ^{wat} en el tramo del espectro indicado en el subíndice [adimensional]
C	Concentración [mol/L]
c	Velocidad de la luz [3.10 ⁸ m/s]
C_c	Concentración en base al carbono que contiene [mol/L]
C_f	Factor de estimación de radiación absorbida por una suspensión [adimensional]
C_p	Concentración de TiO ₂ en suspensión [g TiO ₂ /L]
d	Distancia que recorre la luz en la solución actinométrica [cm]
d_{ext}	Longitud de paso de la camisa del reactor encamisado E [cm]
d_p	Diámetro medio de partícula, se refiere al tamaño medio de agregado [nm]
E	Coefficiente de extinción neperiano [g ⁻¹]
E_λ	Energía de un fotón de longitud de onda λ [J/Einstein]
e_λ^a	Velocidad volumetrica local de absorción de fotones de longitud de onda λ (LVRPA)
E_{cm}	Error cuadrático medio
E_g	Energía de ancho de banda [eV]
e_k	Diferencia entre el valor estimado y valor experimental
f_λ	Fracción del espectro de longitud de onda λ
F₀	Flujo o caudal fotónico incidente antes de entrar en el reactor [Einstein/s]
F'₀	Flujo o caudal fotónico incidente después de cruzar la pared del reactor o el filtro óptico [Einstein/s]
(F₀)_{ap}	Caudal fotónico aparente que incide sobre una suspensión de TiO ₂ -uranilo [Einstein/s]
F_{λ <}^{abs TiO₂}}	Caudal fotónico absorbido por el TiO ₂ para longitudes de onda iguales a las indicadas en el subíndice [Einstein/s]
F_{λ = p → m}^{abs TiO₂}	Caudal fotónico absorbido por el TiO ₂ en el tramo p a m del espectro [Einstein/s]
(F_{λ = UV}^{abs TiO₂})_{ap}	Caudal fotónico aparente absorbido por el TiO ₂ en una suspensión TiO ₂ -uranilo [Einstein/s] para radiación UV
F_{λ = p → m}^{abs Ur}	Radiación absorbida por el uranilo en el tramo p a m del espectro [Einstein/s]
F_{λ <}^{abs Ur}}	Caudal fotónico absorbido por el uranilo para longitudes de onda iguales a las indicadas en el subíndice [Einstein/s]
(F_{λ = UV}^{abs Ur})_{ap}	Caudal fotónico aparente absorbido por el uranilo en una suspensión TiO ₂ -uranilo [Einstein/s] para radiación UV

$F_{bs,UV}$	Caudal fotónico en el tramo UV que escapa del sistema por reflectancia [Einstein/s]. Equivale a ϕ_r
$F_{fs,UV}$	Caudal fotónico en el tramo UV que escapa del sistema por difusión [Einstein/s]. Equivale a ϕ_t
$(\%F_{\lambda < 385}^{abs TiO_2})_{agua}$	fracción de caudal fotónico de $\lambda < 385$ nm absorbido por el TiO_2 suspendido en agua
$(\%F_{\lambda < 385}^{abs TiO_2})_{uraniolo}$	fracción de caudal fotónico de $\lambda < 385$ nm absorbido por el TiO_2 suspendido en una solución de uraniolo
G	Radiación solar global [W/m ²]
G'_λ	Radiación incidente por unidad de superficie [Einstein.s ⁻¹ .m ⁻²]
GD	Radiación solar difusa [W/m ²]
GI	Radiación solar directa [W/m ²]
GR	Radiación solar reflejada o albedo [W/m ²]
h	Constante de Planck [6,656.10 ⁻³⁴ J.s]
I	Intensidad específica de radiación [Einstein.s ⁻¹ .m ⁻² .sr ⁻¹]
Iv_λ	Modulo del vector de densidad de flujo de radiación
K	Constante de adsorción en modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood [mol ⁻¹]
k_p	Constante cinética de modelo de proporcionalidad de orden cero respecto al tiempo [mol.L ⁻¹ .min ⁻¹]
k_{r,p}	Constante cinética de modelo de proporcionalidad de orden cero respecto al caudal incidente [M.L/Einstein]
k'_p	Constante cinética del modelo de proporcionalidad de orden cero, incluyendo en el modelo la radiación absorbida [M.L/Einstein]
k_t	Constante cinética de primer orden respecto al tiempo [min ⁻¹]
k_r	Constante cinética de primer orden respecto al caudal incidente de radiación [Einstein ⁻¹]
k_{t,TOC}	Constante cinética de orden cero para la mineralización de TOC respecto al tiempo [mol.L ⁻¹ .min ⁻¹]
k_{r,TOC}	Constante cinética de orden cero para la mineralización de TOC respecto al caudal fotónico [M.L/Einstein]
k'_{TOC}	Constante cinética de orden cero para la mineralización de TOC incluyendo en el modelo la radiación absorbida [M.L/Einstein]
k_{1r,TOC}	Constante cinética de primer orden para la mineralización de TOC respecto al caudal fotónico [L.Einstein ⁻¹]
k_{t,TOC,ap}	Constante cinética de orden cero para la mineralización de TOC respecto al tiempo [mol.L ⁻¹ .min ⁻¹], en que no se ha tenido en cuenta el volumen oscuro del sistema
k_{LH}	Constante cinética en modelo de Langmuir-Hinshelwood [min ⁻¹]
k_{obs}	En el modelo de Langmuir-Hinshelwood, es igual a $k_{LH}.K$ [m/s]
k*	Parámetro de absorción [cm ² /g]
k₁	Constante cinética del modelo de primer orden con intermedios relativa al contaminante inicial [min ⁻¹]
k₂	Constante cinética del modelo de primer orden con intermedios relativa a los intermedios [min ⁻¹]
l	Camino óptico de la cubeta del espectrofotómetro [cm]

m_{cat}	Masa de catalizador [g]
m_f	Fotones acumulados en el sistema por unidad de volumen [Einstein/L]
n	Número de moles
$N_{\text{C}}^{\text{DCP}}$	número de carbonos presentes en una molécula de DCP
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxilo
P_{abs}	Probabilidad de que un fotón sea absorbido por una partícula de TiO_2 tras colisionar [adimensional]
PM	Peso molecular [g/mol]
pzc	Punto de carga cero (del inglés, point of zero charge)
Q_E	Caudal de radiación incidente [kJ/m^2]
R	velocidad extensiva de degradación [mol/min]
r	velocidad intensiva de degradación [$\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$]
R_{∞}	Reflectancia [adimensional]
S	Área superficial del catalizador [m^2/g]
s	Coefficiente de difusión [cm^{-1}]
s^*	Parámetro de difusión [cm^2/g]
T	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
T_{λ}	Transmitancia para radiación de longitud de onda λ
t	Tiempo [minutos]
t_{ret}	Tiempo de retención [min]
V	Volumen [L]
V_p	Volumen iluminado [L]
V_T	Volumen total [L]
X	Conversión [adimensional]
\underline{x}	vector de posición [m]

NOMENCLATURA – LETRAS GRIEGAS:

α	coeficiente de atenuación [cm^{-1}]
ε	coeficiente de extinción [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
ϕ'	Cauda fotónico disponible para la suspensión [Einstein/s]
ϕ_a	Caudal fotónico absorbido (equivalente a $F_{\lambda=p \rightarrow m}^{\text{abs TiO}_2}$) [Einstein/s]
ϕ_i	Caudal fotónico incidente (equivalente a F_0) [Einstein/s]
ϕ_r	Caudal fotónico reflejado [Einstein/s]. Equivalente a $F_{\text{bs},UV}$
ϕ_t	Caudal fotónico transmitido [Einstein/s]. Equivalente a $F_{\text{fs},UV}$

φ	rendimiento cuántico [mol/Einstein]
κ	Coeficiente de absorción [cm^{-1}]
$\kappa_{\lambda, \text{cat}}$	coeficiente volumétrico de absorción del catalizador, equivalente a κ^* [cm^2/g]
λ	Longitud de onda [nm]
θ	Fracción de recubrimiento del sorbato
ρ	Densidad [g/cm^3]
σ_0	Carga superficial del TiO_2
Ω	ángulo sólido [sr], en la RTE
$\underline{\Omega}$	vector unitario en la dirección de propagación

NOMENCLATURA – SUBÍNDICES:

0	Valor inicial
abs	Absorbido, generalmente se refiere a la radiación
ap	aparente
C	Contenido en base Carbono
c	Asociado a una concentración, valor en base al carbono que contiene
CO_2	Relativo al CO_2
DCP	Relativo al 2,4-diclorofenol
fen	Relativo al fenol
l	intermedio
il	iluminado
ox	Relativo al Oxálico
r	Asociado a un volumen o concentración, se refiere a reservorio
r	Asociado a una constante cinética, se refiere a que está calculada respecto a la radiación en lugar de respecto al tiempo.
T	Total
TiO_2	Relativo al TiO_2
TOC	Relativo al TOC
λ	Relativo a una longitud de onda particular
$\lambda=p \rightarrow m$	Tramo del espectro comprendido entre las longitudes de onda "p" y "m"
$\lambda=UV$	Tramo del espectro que comprende longitudes de onda menores a 388 nm o 385 nm (dependiendo del sistema)

NOMENCLATURA – SUPERÍNDICES:

DCP	Relativo al 2,4-diclorofenol
SMOX	Relativo al sulfametoxazol
abs	Absorbido, generalmente se refiere a la radiación
ur	Uranilo

ANEXO I: DATOS TABULADOS UTILIZADOS EN LOS MODELOS DE RADIACIÓN

- Parámetros ópticos de la actinometría oxálico-uranilo.
- Espectro de la lámpara de Xenón (nueva y tras 600 h de uso)
- Espectro solar

ANEXO I - DATOS TABULADOS UTILIZADOS EN LOS MODELOS ACTINOMÉTRICOS

ESPÉCTROS Y PROPIEDADES ÓPTICAS

Longitud de onda	Espectro lámpara Xe nueva		Espectro lámpara Xe tras 600h de uso	Espectro solar GLOBAL (PSA)		Rendimiento cuántico oxálico-uranilo	Coefficiente de atenuación uranilo	Transm. Cuarzo	Transm. Pyrex
	λ [nm]	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ B. Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Joule	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ B.Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Joule	Φ_{λ} mol/eins	α_{λ} [uranilo]=0.01 M cm ⁻¹	T_{λ} %
235	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.58	126.8	90	-
236	0.51	0.94	0.15	0.00	0.00	0.58	123.9	90	-
237	1.03	1.87	0.30	0.00	0.00	0.58	121.1	90	-
238	1.55	2.81	0.45	0.00	0.00	0.58	118.2	90	-
239	2.08	3.75	0.60	0.00	0.00	0.58	115.4	90	-
240	2.25	4.03	0.65	0.00	0.00	0.59	112.6	90	-
241	2.41	4.31	0.71	0.00	0.00	0.59	109.7	90	-
242	2.58	4.59	0.76	0.00	0.00	0.59	106.9	90	-
243	2.75	4.87	0.81	0.00	0.00	0.59	104.1	90	-
244	2.92	5.15	0.87	0.00	0.00	0.59	101.2	90	-
245	3.09	5.43	0.93	0.00	0.00	0.59	98.4	90	-
246	3.27	5.71	0.98	0.00	0.00	0.59	95.1	90	-
247	3.44	6.00	1.04	0.00	0.00	0.59	91.7	90	-
248	3.62	6.28	1.10	0.00	0.00	0.59	88.4	90	-
249	3.79	6.56	1.16	0.00	0.00	0.59	85.0	90	-
250	3.97	6.84	1.22	0.00	0.00	0.60	81.7	90	-
251	4.15	7.12	1.29	0.00	0.00	0.60	78.4	90	-
252	4.32	7.37	1.35	0.00	0.00	0.60	75.0	90	-
253	4.48	7.62	1.41	0.00	0.00	0.60	71.7	90	-
254	4.65	7.87	1.47	0.00	0.00	0.60	68.3	90	-
255	4.81	8.13	1.53	0.00	0.00	0.60	65.0	90	-
256	4.98	8.38	1.59	0.00	0.00	0.60	64.2	90	-
257	5.15	8.63	1.65	0.00	0.00	0.60	63.3	90	-
258	5.32	8.88	1.72	0.00	0.00	0.60	62.5	90	-
259	5.50	9.13	1.78	0.00	0.00	0.60	61.6	90	-
260	5.67	9.38	1.85	0.00	0.00	0.60	60.8	90	-
261	5.84	9.64	1.92	0.00	0.00	0.59	60.0	90	-
262	5.97	9.81	1.97	0.00	0.00	0.59	59.1	90	-
263	6.10	9.98	2.02	0.00	0.00	0.59	58.3	90	-
264	6.23	10.15	2.08	0.00	0.00	0.59	57.4	90	-
265	6.35	10.32	2.13	0.00	0.00	0.59	56.6	90	-
266	6.48	10.49	2.19	0.00	0.00	0.59	55.1	90	-
267	6.61	10.66	2.25	0.00	0.00	0.59	53.5	90	-
268	6.75	10.83	2.30	0.00	0.00	0.59	51.9	90	-
269	6.88	11.01	2.36	0.00	0.00	0.59	50.4	90	-
270	7.01	11.18	2.42	0.00	0.00	0.59	48.8	90	-
271	7.15	11.35	2.48	0.00	0.00	0.58	47.3	90	-
272	7.09	11.22	2.48	0.00	0.00	0.58	45.7	90	-
273	7.03	11.08	2.47	0.00	0.00	0.58	44.1	90	-
274	6.97	10.95	2.46	0.00	0.00	0.58	42.6	90	-
275	6.91	10.82	2.46	0.00	0.00	0.58	41.0	90	-
276	6.85	10.69	2.45	0.00	0.00	0.58	39.8	90	-
277	6.79	10.56	2.44	0.00	0.00	0.58	38.6	90	-
278	6.73	10.43	2.44	0.00	0.00	0.58	37.4	90	-
279	6.67	10.29	2.43	0.00	0.00	0.58	36.2	90	-
280	6.61	10.16	2.42	0.00	0.00	0.58	35.0	90	-
281	6.55	10.03	2.41	0.00	0.00	0.58	33.8	90	-
282	6.49	9.90	2.40	0.00	0.00	0.58	32.6	90	-
283	6.42	9.77	2.39	0.00	0.00	0.58	31.4	90	-
284	6.36	9.64	2.38	0.00	0.00	0.58	30.2	90	-
285	6.59	9.96	2.48	0.00	0.00	0.58	29.0	90	-
286	6.83	10.28	2.59	0.00	0.00	0.58	28.1	90	-
287	7.07	10.60	2.69	0.00	0.00	0.58	27.2	90	-
288	7.31	10.92	2.80	0.00	0.00	0.58	26.2	90	-
289	7.55	11.24	2.91	0.00	0.00	0.58	25.3	90	-
290	7.79	11.56	3.02	0.00	0.00	0.58	24.3	90	-
291	8.03	11.88	3.13	0.00	0.00	0.57	23.4	90	-
292	8.28	12.20	3.24	0.00	0.00	0.57	22.5	90	-
293	8.66	12.72	3.41	0.00	0.00	0.57	21.5	90	-
294	9.04	13.23	3.58	0.00	0.00	0.57	20.6	90	-

Longitud de onda	Espectro lámpara Xe nueva		Espectro lámpara Xe tras 600h de uso	Espectro solar GLOBAL (PSA)		Rendimiento cuántico oxálico-uranilo	Coefficiente de atenuación uranilo	Transm. Cuarzo	Transm. Pyrex
	λ [nm]	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ B. Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Joule	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ B.Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Joule	Φ_{λ} mol/eins	α_{λ} [uranilo]=0.01 M cm^{-1}	T_{λ} %
295	9.42	13.74	3.75	0.00	0.00	0.57	19.6	90	-
296	9.80	14.25	3.93	0.00	0.00	0.57	19.2	90	-
297	10.19	14.77	4.11	0.00	0.00	0.57	18.7	90	-
298	10.58	15.28	4.29	0.00	0.00	0.57	18.2	90	-
299	10.97	15.79	4.47	0.00	0.00	0.57	17.7	90	-
300	11.24	16.13	4.61	0.20	0.31	0.57	17.3	90	43.7
301	11.52	16.47	4.75	0.31	0.47	0.56	16.8	90	45.8
302	11.80	16.81	4.89	0.42	0.63	0.56	16.3	90	48.1
303	12.08	17.15	5.04	0.62	0.93	0.56	15.9	90	50.1
304	12.36	17.49	5.18	0.82	1.22	0.56	15.4	90	52.2
305	12.64	17.84	5.33	1.04	1.54	0.56	14.9	90	54.3
306	12.92	18.18	5.48	1.25	1.86	0.56	14.3	90	56.2
307	13.21	18.52	5.64	1.64	2.43	0.56	13.7	90	58.1
308	13.49	18.86	5.79	2.04	3.00	0.56	13.1	90	59.8
309	13.78	19.20	5.95	2.40	3.52	0.56	12.5	90	61.6
310	14.07	19.54	6.11	2.76	4.04	0.56	12.0	90	63.2
311	14.21	19.66	6.20	3.30	4.81	0.56	11.5	90	64.9
312	14.34	19.79	6.30	3.85	5.59	0.56	11.0	90	66.3
313	14.48	19.91	6.39	4.36	6.32	0.56	10.6	90	67.6
314	14.61	20.03	6.49	4.87	7.04	0.56	10.1	90	69.2
315	14.75	20.16	6.59	5.34	7.69	0.56	9.67	90	70.4
316	14.89	20.28	6.69	5.80	8.33	0.56	9.21	90	71.8
317	15.03	20.40	6.79	6.29	9.00	0.56	8.78	90	72.9
318	15.17	20.53	6.89	6.78	9.67	0.55	8.38	90	74.1
319	15.31	20.65	6.99	7.28	10.36	0.55	8.02	90	75.0
320	15.44	20.77	7.10	7.79	11.05	0.55	7.69	90	75.9
321	15.59	20.90	7.20	8.30	11.72	0.55	7.36	90	76.9
322	15.73	21.02	7.31	8.80	12.40	0.55	6.99	90	77.7
323	15.87	21.14	7.42	9.52	13.37	0.54	6.60	90	78.8
324	16.12	21.41	7.58	10.24	14.34	0.54	6.22	90	79.4
325	16.37	21.68	7.74	10.96	15.30	0.54	5.85	90	80.7
326	16.62	21.95	7.90	11.68	16.26	0.54	5.55	90	81.3
327	16.88	22.21	8.07	12.47	17.30	0.54	5.23	90	82.0
328	17.13	22.48	8.24	13.26	18.34	0.53	5.00	90	82.7
329	17.39	22.75	8.41	13.59	18.73	0.53	4.74	90	83.2
330	17.65	23.02	8.58	13.91	19.13	0.53	4.46	90	83.7
331	17.91	23.29	8.76	14.16	19.41	0.53	4.14	90	84.4
332	18.17	23.55	8.94	14.41	19.69	0.53	3.81	90	84.6
333	18.43	23.82	9.12	14.50	19.76	0.52	3.51	90	85.2
334	18.62	24.00	9.27	14.59	19.82	0.52	3.25	90	85.6
335	18.82	24.18	9.42	14.58	19.75	0.52	3.06	90	86.1
336	19.01	24.36	9.57	14.58	19.68	0.52	2.89	90	86.7
337	19.21	24.53	9.73	14.71	19.80	0.52	2.72	90	86.7
338	19.41	24.71	9.88	14.84	19.91	0.52	2.53	90	87.2
339	19.61	24.89	10.04	15.18	20.32	0.52	2.32	90	87.3
340	19.80	25.07	10.20	15.53	20.72	0.52	2.10	90	87.8
341	20.00	25.25	10.36	15.72	20.91	0.51	1.90	90	87.9
342	20.20	25.43	10.52	15.91	21.11	0.51	1.73	90	88.2
343	20.39	25.59	10.68	15.86	20.97	0.51	1.60	90	88.3
344	20.58	25.75	10.84	15.80	20.84	0.51	1.50	90	88.4
345	20.77	25.91	11.00	15.83	20.81	0.51	1.42	90	88.7
346	20.96	26.07	11.17	15.85	20.79	0.51	1.34	90	88.7
347	21.15	26.23	11.33	16.07	21.01	0.51	1.25	90	89.1
348	21.34	26.39	11.50	16.29	21.23	0.51	1.16	90	89.2
349	21.53	26.55	11.67	16.54	21.50	0.51	1.07	90	89.3
350	21.72	26.71	11.84	16.79	21.77	0.51	0.99	90	89.7
351	21.91	26.87	12.02	17.15	22.17	0.50	0.92	90	89.7
352	22.11	27.03	12.19	17.52	22.58	0.50	0.86	90	89.8
353	22.48	27.41	12.47	17.65	22.68	0.50	0.80	90	89.9
354	22.85	27.78	12.74	17.78	22.79	0.50	0.76	90	90.1
355	23.22	28.16	13.03	17.62	22.52	0.50	0.71	90	90.2
356	23.60	28.53	13.31	17.45	22.24	0.50	0.67	90	90.4
357	23.98	28.91	13.60	17.30	21.99	0.50	0.63	90	90.1
358	24.36	29.28	13.90	17.15	21.73	0.50	0.60	90	90.2
359	24.74	29.66	14.20	17.37	21.95	0.50	0.57	90	90.3

Longitud de onda	Espectro lámpara Xe nueva		Espectro lámpara Xe tras 600h de uso	Espectro solar GLOBAL (PSA)		Rendimiento cuántico oxálico-uranilo	Coefficiente de atenuación uranilo	Transm. Cuarzo	Transm. Pyrex
	λ [nm]	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ B. Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Joule	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ B.Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Joule	ϕ_{λ} mol/eins	α_{λ} [uranilo]=0.01 M cm^{-1}	T_{λ} %
360	25.12	30.03	14.50	17.60	22.18	0.50	0.55	90	90.5
361	25.50	30.41	14.80	18.20	22.87	0.49	0.53	90	90.4
362	25.89	30.78	15.11	18.80	23.56	0.49	0.51	90	90.7
363	26.13	30.98	15.34	19.64	24.54	0.49	0.48	90	90.7
364	26.37	31.18	15.57	20.47	25.52	0.49	0.46	90	90.6
365	26.61	31.38	15.80	21.28	26.44	0.49	0.43	90	90.9
366	26.86	31.58	16.04	22.08	27.37	0.49	0.40	90	90.9
367	27.10	31.78	16.28	22.46	27.76	0.49	0.38	90	90.9
368	27.35	31.98	16.52	22.83	28.15	0.49	0.36	90	90.8
369	27.59	32.18	16.76	22.75	27.97	0.49	0.34	90	91.0
370	27.84	32.39	17.01	22.66	27.79	0.49	0.33	90	90.8
371	27.78	32.23	17.07	22.29	27.25	0.49	0.32	90	90.7
372	27.73	32.08	17.14	21.91	26.72	0.49	0.31	90	90.9
373	27.67	31.93	17.20	21.84	26.56	0.49	0.30	90	91.0
374	27.61	31.77	17.26	21.77	26.41	0.49	0.28	90	90.9
375	27.55	31.62	17.32	22.23	26.89	0.49	0.27	90	91.1
376	27.49	31.47	17.38	22.69	27.37	0.49	0.25	90	91.1
377	27.43	31.32	17.44	23.11	27.81	0.50	0.24	90	91.0
378	27.37	31.16	17.50	23.53	28.24	0.50	0.23	90	91.1
379	27.31	31.01	17.56	23.20	27.77	0.50	0.21	90	91.0
380	27.24	30.86	17.62	22.87	27.30	0.51	0.21	90	91.0
381	27.18	30.70	17.68	22.08	26.29	0.51	0.20	90	91.1
382	27.11	30.55	17.74	21.29	25.29	0.51	0.20	90	91.1
383	27.05	30.40	17.80	20.92	24.78	0.51	0.20	90	91.2
384	26.98	30.24	17.86	20.55	24.27	0.52	0.21	90	91.2
385	27.81	31.09	18.51	20.95	24.69	0.52	0.21	90	91.3
386	28.63	31.93	19.17	21.36	25.10	0.52	0.21	90	91.3
387	29.47	32.77	19.84	22.20	26.03	0.52	0.21	90	91.4
388	30.30	33.61	20.51	23.05	26.95	0.53	0.21	90	91.4
389	31.14	34.45	21.20	23.53	27.44	0.53	0.21	90	91.4
390	31.98	35.30	21.90	24.01	27.93	0.53	0.21	90	91.5
391	32.83	36.14	22.61	23.99	27.84	0.53	0.21	90	91.6
392	33.68	36.98	23.33	23.98	27.75	0.53	0.22	90	91.7
393	34.53	37.82	24.06	23.85	27.53	0.54	0.23	90	91.7
394	35.39	38.66	24.80	23.72	27.31	0.54	0.25	90	91.7
395	36.26	39.51	25.55	24.62	28.27	0.54	0.26	90	91.8
396	36.38	39.54	25.78	25.52	29.24	0.54	0.27	90	91.7
397	36.50	39.57	26.01	27.72	31.68	0.54	0.28	90	91.6
398	36.62	39.60	26.25	29.93	34.12	0.55	0.28	90	91.6
399	36.74	39.63	26.49	32.51	36.96	0.55	0.27	90	91.7
400	36.87	39.67	26.73	35.09	39.80	0.55	0.27	90	91.7
401	36.99	39.70	26.97	36.99	41.85	0.55	0.27	90	91.7
402	37.11	39.73	27.21	38.89	43.89	0.55	0.28	90	91.7
403	37.23	39.76	27.46	39.54	44.51	0.56	0.29	90	91.9
404	37.36	39.80	27.71	40.18	45.12	0.56	0.31	90	91.8
405	37.48	39.83	27.96	40.29	45.13	0.56	0.33	90	91.6
406	37.60	39.86	28.21	40.40	45.14	0.56	0.35	90	91.8
407	37.73	39.89	28.46	40.65	45.31	0.56	0.37	90	91.7
408	37.85	39.93	28.72	40.90	45.48	0.56	0.37	90	91.9
409	37.97	39.96	28.98	41.40	45.92	0.56	0.37	90	91.9
410	38.10	39.99	29.24	41.89	46.35	0.57	0.36	90	91.9
411	38.22	40.02	29.50	42.51	46.93	0.57	0.34	90	91.8
412	38.34	40.06	29.77	43.14	47.50	0.57	0.33	90	91.7
413	38.47	40.09	30.03	43.58	47.88	0.57	0.33	90	91.8
414	38.59	40.12	30.30	44.03	48.25	0.57	0.34	90	91.8
415	38.72	40.15	30.57	44.24	48.36	0.57	0.35	90	91.8
416	38.84	40.19	30.85	44.44	48.47	0.57	0.37	90	91.9
417	38.97	40.22	31.12	44.40	48.31	0.57	0.39	90	91.8
418	39.09	40.25	31.40	44.36	48.14	0.57	0.40	90	91.8
419	39.22	40.28	31.68	44.28	47.94	0.57	0.41	90	91.8
420	39.34	40.32	31.97	44.20	47.75	0.58	0.41	90	91.7
421	39.47	40.35	32.25	44.23	47.66	0.58	0.40	90	91.7
422	39.59	40.38	32.54	44.25	47.57	0.58	0.38	90	91.7
423	39.72	40.41	32.83	44.14	47.35	0.58	0.35	90	91.8
424	39.84	40.45	33.12	44.04	47.12	0.58	0.34	90	91.8

Longitud de onda	Espectro lámpara Xe nueva		Espectro lámpara Xe tras 600h de uso	Espectro solar GLOBAL (PSA)		Rendimiento cuántico oxálico-uranilo	Coefficiente de atenuación uranilo	Transm. Cuarzo	Transm. Pyrex
	λ [nm]	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ B. Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Joule	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ B.Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Joule	ϕ_{λ} mol/eins	α_{λ} [uranilo]=0.01 M cm ⁻¹	T_{λ} %
425	39.97	40.48	33.42	43.64	46.58	0.58	0.33	90	91.8
426	40.10	40.51	33.71	43.24	46.05	0.58	0.33	90	91.8
427	40.22	40.54	34.01	42.59	45.25	0.58	0.33	90	91.7
428	40.35	40.58	34.31	41.93	44.45	0.58	0.34	90	91.7
429	40.37	40.50	34.53	41.56	43.95	0.58	0.34	90	91.8
430	40.39	40.43	34.75	41.18	43.45	0.58	0.34	90	91.8
431	40.42	40.36	34.97	41.76	43.96	0.58	0.34	90	91.8
432	40.44	40.29	35.18	42.34	44.47	0.58	0.33	90	91.8
433	40.46	40.22	35.41	43.59	45.67	0.58	0.32	90	91.8
434	40.48	40.15	35.63	44.84	46.87	0.58	0.30	90	91.8
435	40.50	40.08	35.85	45.98	47.95	0.58	0.29	90	91.8
436	40.52	40.00	36.07	47.13	49.04	0.58	0.27	90	91.8
437	40.55	39.93	36.30	47.77	49.59	0.58	0.26	90	91.7
438	40.57	39.86	36.52	48.41	50.15	0.58	0.26	90	91.8
439	40.59	39.79	36.75	49.08	50.72	0.58	0.26	90	91.8
440	40.60	39.72	36.98	49.75	51.29	0.58	0.26	90	91.8
441	40.62	39.65	37.21	50.65	52.11	0.57	0.25	90	91.8
442	40.64	39.58	37.44	51.57	52.93	0.57	0.25	90	91.8
443	40.66	39.51	37.67	52.44	53.71	0.57	0.24	90	91.8
444	41.51	40.24	38.67	53.32	54.49	0.57	0.22	90	91.8
445	42.36	40.97	39.69	54.05	55.10	0.57	0.20	90	91.8
446	43.22	41.71	40.72	54.77	55.72	0.57	0.18	90	91.8
447	44.07	42.44	41.77	55.60	56.43	0.56	0.17	90	91.8
448	44.94	43.17	42.83	56.43	57.14	0.56	0.16	90	91.9
449	45.80	43.91	43.91	57.06	57.65	0.56	0.16	90	91.9
450	46.67	44.64	44.99	57.69	58.16	0.56	0.16	90	91.9
451	47.54	45.37	46.10	58.04	58.39	0.55	0.17	90	91.9
452	48.42	46.11	47.21	58.40	58.61	0.55	0.18	90	91.8
453	49.30	46.84	48.35	58.52	58.60	0.55	0.19	90	91.9
454	51.96	49.26	51.25	58.64	58.60	0.54	0.20	90	91.8
455	54.63	51.68	54.19	58.85	58.68	0.54	0.21	90	91.9
456	57.32	54.10	57.18	59.06	58.76	0.53	0.21	90	91.8
457	60.01	56.52	60.21	59.40	58.96	0.53	0.20	90	91.9
458	62.72	58.94	63.29	59.73	59.17	0.52	0.18	90	91.9
459	65.44	61.36	66.41	60.05	59.35	0.51	0.16	90	91.9
460	68.17	63.78	69.58	60.36	59.54	0.51	0.14	90	91.9
461	70.91	66.20	72.79	60.62	59.65	0.50	0.12	90	91.9
462	73.66	68.63	76.04	60.87	59.77	0.49	0.11	90	91.6
463	71.87	66.81	74.62	60.89	59.67	0.48	0.10	90	91.7
464	70.07	64.99	73.16	60.92	59.56	0.48	0.10	90	91.7
465	68.26	63.18	71.68	60.89	59.41	0.47	0.10	90	91.7
466	66.44	61.36	70.17	60.87	59.26	0.46	0.11	90	91.6
467	64.61	59.55	68.63	60.69	58.96	0.45	0.13	90	91.7
468	62.77	57.73	67.06	60.51	58.66	0.44	0.14	90	92.0
469	60.93	55.92	65.46	60.75	58.77	0.43	0.15	90	91.9
470	59.08	54.10	63.83	61.00	58.88	0.42	0.15	90	91.9
471	57.22	52.29	62.18	61.33	59.08	0.41	0.15	90	91.9
472	55.35	50.47	60.49	61.67	59.28	0.40	0.15	90	91.9
473	53.47	48.65	58.77	62.08	59.54	0.39	0.13	90	92.0
474	51.58	46.84	57.02	62.49	59.81	0.38	0.12	90	92.0
475	52.53	47.59	58.40	62.88	60.06	0.37	0.10	90	92.0
476	53.47	48.35	59.79	63.27	60.30	0.36	0.08	90	91.9
477	54.42	49.11	61.20	63.64	60.53	0.35	0.06	90	92.0
478	55.38	49.86	62.63	64.02	60.77	0.35	0.05	90	91.9
479	56.33	50.62	64.07	64.25	60.85	0.34	0.04	90	92.0
480	57.30	51.38	65.54	64.47	60.93	0.33	0.03	90	91.9
481	58.26	52.13	67.02	64.21	60.56	0.32	0.02	90	92.0
482	59.23	52.89	68.53	63.95	60.20	0.31	0.02	90	92.0
483	58.73	52.34	68.34	63.23	59.39	0.31	0.01	90	92.0
484	58.24	51.79	68.15	62.50	58.58	0.30	0.01	90	91.9
485	57.74	51.24	67.95	61.82	57.83	0.29	0.01	90	92.0
486	57.24	50.69	67.75	61.14	57.07	0.28	0.01	90	92.0
487	56.73	50.14	67.54	61.19	57.01	0.28	0.01	90	92.0
488	56.22	49.59	67.31	61.25	56.94	0.27	0.01	90	91.9
489	55.71	49.04	67.09	61.87	57.40	0.26	0.01	90	91.9



Longitud de onda	Espectro lámpara Xe nueva		Espectro lámpara Xe tras 600h de uso	Espectro solar GLOBAL (PSA)		Rendimiento cuántico oxálico-uranilo	Coefficiente de atenuación uranilo	Transm. Cuarzo	Transm. Pyrex
	λ [nm]	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ B. Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Joule	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ B.Einstein	$f_{\lambda} \cdot 10^4$ Base Joule	φ_{λ} mol/eins	α_{λ} [uranilo]=0.01 M cm^{-1}	T_{λ} %
490	55.20	48.49	66.85	62.49	57.86	0.26	0.01	90	92.0
491	54.69	47.94	66.60	63.12	58.33	0.25	0.01	90	91.9
492	54.17	47.39	66.35	63.76	58.79	0.24	0.01	90	92.0
493	53.65	46.84	66.09	64.17	59.05	0.23	0.01	90	92.0
494	53.33	46.46	66.07	64.57	59.30	0.23	0.01	90	92.0
495	53.01	46.09	66.05	64.78	59.37	0.22	0.01	90	92.0
496	52.68	45.71	66.02	64.98	59.43	0.22	0.01	90	92.0
497	52.36	45.34	65.98	64.86	59.21	0.21	0.01	90	92.0
498	52.03	44.97	65.94	64.74	58.98	0.21	0.005	90	92.0
499	51.70	44.59	65.90	64.42	58.57	0.20	0.004	90	92.0
500	51.37	44.22	65.85	64.10	58.16	0.20	0.004	90	92.0
501	51.03	43.84	65.80	64.01	57.96	0.20	0.003	90	92.0
502	50.70	43.47	65.74	63.91	57.76	0.19	0.003	90	92.0
503	50.36	43.09	65.68	64.16	57.87	0.19	0.003	90	92.0
504	50.02	42.72	65.61	64.40	57.97	0.18	0.003	90	92.1
505	50.21	42.79	66.23	64.75	58.17	0.18	0.003	90	92.0
506	50.39	42.86	66.85	65.09	58.36	0.17	0.002	90	92.0
507	50.58	42.94	67.48	65.37	58.50	0.17	0.003	90	92.0
508	50.76	43.01	68.12	65.66	58.64	0.16	0.003	90	91.9
509	50.95	43.08	68.76	65.74	58.60	0.16	0.003	90	91.9
510	51.14	43.16	69.40	65.82	58.55	0.15	0.002	90	92.0
511	51.32	43.23	70.06	65.60	58.24	0.14	0.002	90	92.0
512	51.51	43.30	70.72	65.38	57.93	0.14	0.002	90	92.0
513	51.70	43.38	71.38	64.79	57.30	0.13	0.003	90	92.0
514	51.89	43.45	72.05	64.19	56.66	0.13	0.002	90	92.0
515	52.08	43.52	72.72	63.47	55.91	0.12	0.003	90	92.0
516	52.27	43.60	73.40	62.74	55.16	0.12	0.002	90	92.0
517	52.46	43.67	74.09	62.49	54.84	0.11	0.003	90	92.0
518	52.64	43.74	74.78	62.24	54.51	0.11	0.003	90	91.9
519	52.83	43.82	75.48	62.68	54.79	0.10	0.003	90	92.1
520	53.03	43.89	76.19	63.13	55.08	0.10	0.002	90	92.0
521	53.22	43.96	76.90	63.95	55.68	0.10	0.002	90	92.0
522	53.41	44.04	77.62	64.77	56.29	0.09	0.002	90	92.0
523	53.60	44.11	78.34	65.25	56.60	0.09	0.002	90	92.0
524	53.79	44.18	79.07	65.74	56.91	0.08	0.002	90	92.0
525	53.98	44.26	79.81	65.89	56.94	0.08	0.003	90	92.0
526	54.17	44.33	80.55	66.05	56.97	0.07	0.002	90	92.3
527	54.37	44.40	81.30	66.34	57.11	0.07	0.002	90	92.0
528	54.56	44.48	82.05	66.63	57.25	0.06	0.002	90	92.0
529	54.75	44.55	82.81	67.08	57.53	0.06	0.002	90	92.1
530	54.95	44.62	83.58	67.53	57.81	0.05	0.002	90	92.0
531	55.14	44.69	84.36	67.84	57.96	0.04	0.002	90	92.0
532	55.34	44.77	85.14	68.15	58.11	0.04	0.002	90	92.0
533	55.53	44.84	85.92	68.28	58.12	0.03	0.002	90	92.0
534	55.73	44.91	86.72	68.41	58.12	0.03	0.002	90	92.0
535	55.92	44.99	87.52	68.45	58.05	0.02	0.002	90	92.0
536	56.12	45.06	88.33	68.50	57.98	0.02	0.002	90	92.1
537	56.31	45.13	89.14	68.38	57.77	0.02	0.002	90	92.0
538	56.51	45.21	89.97	68.25	57.56	0.01	0.002	90	92.1
539	56.71	45.28	90.80	68.09	57.31	0.01	0.002	90	92.1
540	56.90	45.35	91.63	67.93	57.07	0.01	0.002	90	92.0
541	57.10	45.43	92.48	67.92	56.96	0.01	0.002	90	92.1
542	57.30	45.50	93.33	67.92	56.86	0.01	0.002	90	92.0
543	57.24	45.37	93.77	68.13	56.92	0.004	0.002	90	92.1
544	57.19	45.25	94.22	68.33	56.99	0.002	0.002	90	92.0
545	57.13	45.12	94.67	68.55	57.06	0.000	0.002	90	92.0
546	57.08	44.99	95.11	68.76	57.14	0.000	0.002	90	92.0