



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Estudio de la eliminación de Diclofenaco en
aguas residuales mediante fotocatalisis
heterogénea con TiO_2**

Autor:

Hernando Ortega, Natalia

Tutores:

**Irusta Mata, Rubén
García Encina, Pedro A.**

**Departamento de Ingeniería Química
y Tecnología del Medio Ambiente**

Valladolid, Octubre 2017

RESUMEN

La existencia de los llamados contaminantes emergentes (CEs) en las aguas ha alcanzado gran interés a nivel mundial. Son contaminantes no regulados en su mayoría, y que suelen tener un impacto medioambiental grave. Dentro de estos contaminantes están los productos farmacéuticos, que es el tema de estudio en este trabajo.

Las fuentes donde más son encontrados este tipo de contaminantes, son las aguas residuales urbanas, los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales y las aguas hospitalarias. Y hay que tener especial atención, en las aguas provenientes de las industrias productoras de estos tipos de productos, y las aguas provenientes de la industria ganadera y agrícola, las cuales tienen gran concentración en contaminantes (**De la Cruz González, 2013**).

En los últimos años, han sido detectados numerosos productos farmacéuticos en las aguas superficiales y en el agua potable en todo el mundo, lo que indica una ineficiencia en su eliminación mediante tratamientos convencionales. Por lo tanto, hay que buscar soluciones a este problema, siendo la ozonización y los procesos de oxidación avanzada, las opciones más prometedoras para la degradación de estos productos (**Ikehata, et al., 2007**).

En el presente trabajo, **se construye y opera un fotorreactor** en el que se lleva a cabo un proceso de fotocatalisis heterogénea, utilizando dióxido de titanio como catalizador. Se construye una planta a escala laboratorio, donde se realizará la degradación del compuesto objetivo, el diclofenaco, empleando radiación ultravioleta y un catalizador de TiO_2 .

Se ha elegido el diclofenaco, por ser uno de los productos farmacéuticos más encontrado en las aguas superficiales en nuestro país, ya que es un medicamento muy usado.

Este tipo de proceso, se caracteriza por una variedad de reacciones radicales que implican combinaciones de agentes químicos y fuentes de energía auxiliares. En este trabajo se estudia una fotocatalisis heterogénea con la combinación del TiO_2 como agente químico y la radiación de luz ultravioleta como fuente de energía.

Los radicales implicados van a ser el hidroxilo (OH^\bullet) como principal oxidante, el hidroperóxilo (HO_2^\bullet) y los radicales peroxilo orgánicos (R-O-O^\bullet) como aniones radicales.

Primero se realiza un ensayo para determinar la isoterma de adsorción, que se intentará asemejar a las isotermas más utilizadas, Langmuir y Freundlich. Para ello se preparan cinco vasos de precipitados con diferentes concentraciones de diclofenaco, con cierta cantidad de catalizador, hasta que se alcancen las concentraciones de equilibrio. Se comprueba que ambas isotermas ajustan bien dichos datos de equilibrio.

A continuación, se realizan tres experimentos, en el primero se tiene una concentración de TiO_2 de 54 mg/L y una concentración de diclofenaco de 2,4 mg/L. Este primer ensayo se realiza de forma preliminar, para ver el funcionamiento del equipo y ver que todo funciona correctamente. La lámpara de luz ultravioleta se enciende el segundo día, manteniendo el fotorreactor el primer día tapado para no recibir ningún tipo de luz exterior y de este modo determinar la fracción de diclofenaco adsorbida.

En el segundo y tercer ensayo, se utilizan las mismas concentraciones de diclofenaco (2,06 $\mu\text{g/L}$) y 0,52 mg/L de TiO_2 . La única diferencia entre estos dos ensayos, es que en el primero se enciende la lámpara de luz ultravioleta al segundo día de empezar la reacción (y teniéndolo tapado el primer día como en el primer experimento) y en el otro ensayo se enciende esta lámpara desde el primer día. En este caso se ve la gran dependencia de la reacción con la radiación ultravioleta.

Los resultados obtenidos más característicos, es que se obtiene una degradación del fármaco en un periodo de tiempo de 40 horas aproximadamente, teniendo una mayor degradación en el tercer ensayo, en el que se tiene la lámpara

de luz ultravioleta encendida desde el primer día, obteniendo una degradación del 97,45%. Y en los ensayos donde se enciende la lámpara el segundo día, se obtiene un 95,63% en el primero y 77,84% en el segundo.

ÍNDICE

1. OBJETIVO DEL TFG	7
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1. Problemática en la escasez y calidad del agua.	7
2.1.1. Problemática europea.....	9
2.1.2. Problemática ambiental en España.....	10
2.2. Contaminantes emergentes	11
2.2.1. Fármacos	11
2.2.2. Compuesto tratado	16
2.3. Tecnologías de tratamiento utilizadas.....	17
2.3.1. Fotocatálisis heterogénea	19
2.4. Filtración con membrana sumergida.....	29
3. MATERIALES Y MÉTODOS	31
3.1. Materiales.....	31
3.1.1. Diseño del equipo.....	31
3.1.2. Compuestos.....	42
3.2. Métodos.....	47
3.2.1. Modo de operar	47
3.2.2. Isotermas de adsorción	48
3.2.3. Cinética de fotodestrucción catalítica del DCF.....	52
3.2.4. Análisis.....	58
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
4.1. Isotermas de adsorción	61
4.1.1. Isoterma de Langmuir.....	61
4.1.2. Isoterma de Freundlich	62
4.2. Cinética de fotodestrucción catalítica del DCF	64
4.2.1. Experimento 1 ($C_{DCF} = 2,40 \pm 0,14$ mg/L y $C_{TiO_2} = 0,054 \pm 0,003$ g/L)	64
4.2.2. Experimento 2 ($C_{DCF} = 2,06 \pm 0,27$ µg/L y $C_{TiO_2} = 0,52 \pm 0,04$ mg/L).....	67
4.2.3. Experimento 3 ($C_{DCF} = 2,06 \pm 0,27$ µg/L y $C_{TiO_2} = 0,52 \pm 0,04$ mg/L).....	70
5. CONCLUSIONES.....	75
6. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	77
7. BIBLIOGRAFÍA	79
8. ANEXOS	83
8.1. ANEXO I: Datos recogidos durante los experimentos	83

8.1.1.	Isoterma de Langmuir.....	83
1.1.1.	Isoterma de Freundlich.....	83
1.1.2.	Experimento 1	83
1.1.3.	Experimento 2	84
1.1.4.	Experimento 3	84

1. OBJETIVO DEL TFG

El objetivo de este trabajo de fin de grado es la eliminación de un fármaco de las aguas residuales, en concreto del diclofenaco. Para ello, se construye una planta piloto en la que se realizarán varios experimentos.

También se realiza la comparación de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich, y de sus cinéticas de degradación.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Problemática en la escasez y calidad del agua.

El agua es imprescindible para todos los aspectos de la vida, el 97,5 % del agua en el planeta se encuentra en los océanos, únicamente el 2,5 % es agua dulce, del cual, solo un 1 % sirve para la extracción y uso para el ser humano.

A principios del siglo XXI, se enfrenta un gran problema en la cantidad y calidad del agua. Esto es causado por el crecimiento continuo de la población, la rápida industrialización, el aumento en la producción de alimentos y del nivel de vida, y además, se contaba con pocas maneras de poder reutilizar el agua, por lo que todo ello agrava bastante la escasez de los recursos hídricos.

A lo largo de los años, el ser humano tiene acceso ilimitado al agua potable, ya que éste es una necesidad y un derecho indispensable y fundamental. Actualmente, más de 1000 millones de personas no tienen este recurso, 2600 millones de personas no tienen acceso a una red de saneamiento y más de 1800 millones de niños, mueren a causa de enfermedades debidas al consumo de agua contaminada. Este problema se da sobre todo en el continente africano.

El ciclo del agua está muy relacionado con su distribución y disponibilidad en las distintas regiones del planeta, por lo que hay una gran diferencia entre los recursos hídricos, establecida por las condiciones geográficas y climáticas, lo que provoca una distribución de forma desigual, que depende de la latitud y la altitud. Así que

de esta manera, los recursos hídricos están muy relacionados con el desarrollo económico de un país.

En los últimos años, hay una gran disminución del agua debido a que su uso ha aumentado mucho en el sector agrícola, doméstico e industrial, y a largo plazo, también afecta la evaporación de los embalses, relacionada con el calentamiento global que estamos sufriendo en todo el mundo. Esto es un problema que se irá acrecentando en los próximos años, como se indica en la figura 1.

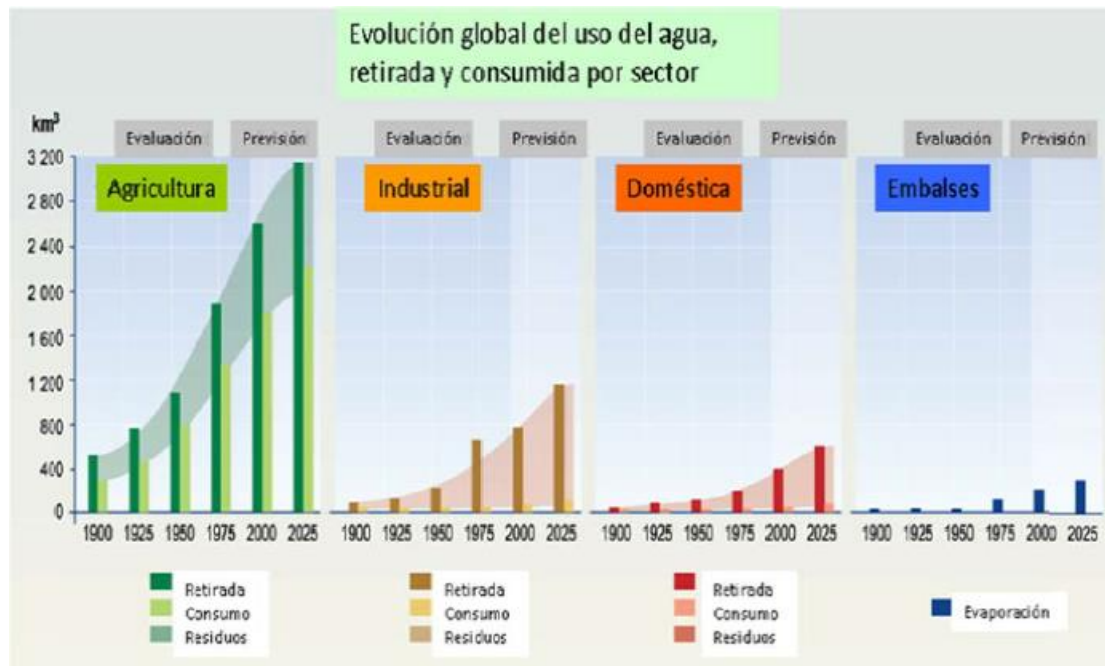


Figura 1. Evolución del consumo de agua, retirada y consumida por sector.

A este problema de la creciente escasez de agua, hay que añadir la contaminación de las aguas procedentes de aguas residuales, puesto que se vierten más de 500 millones de toneladas de aguas residuales a los ríos, mares y océanos. Por lo que es muy importante realizar una buena gestión de las aguas residuales, ya que tiene un impacto directo sobre la diversidad biológica de los ecosistemas acuáticos.

Estas aguas residuales pueden estar contaminadas con diferentes componentes, como por ejemplo, agentes patógenos, compuestos orgánicos e inorgánicos, nutrientes, materia orgánica y metales pesados.

Actualmente, además de estos contaminantes se ha detectado también la presencia de contaminantes persistentes, entre ellos nos encontramos con fármacos, hormonas, productos de cuidado personal, entre otros. Estos contaminantes no se eliminan en los tratamientos de agua convencionales, por lo que hay que pensar en tratamientos alternativos. Estos contaminantes de baja concentración, previamente desconocidos o todavía no reconocidos como tales, por tanto aún no incluidos en la legislación, se denominan contaminantes emergentes (CEs) **(Miranda García et al., 2015)**

2.1.1. Problemática europea.

El continente europeo ha presentado siempre una gran cantidad de recursos hídricos en comparación a otras regiones del mundo. El agua se considera en Europa como un producto público inagotable, sin embargo, últimamente se ha ido cuestionando este hecho debido al aumento del consumo exponencial del agua. La mitad de los países europeos, el 70 % de la población, se enfrentan a problemas de escasez de recursos hídricos.

La Directiva Marco del Agua (DMA), plantea medidas para asegurar una gestión sostenible del agua, favoreciendo la regeneración y reutilización de aguas residuales en una mayor escala, de manera que aumente el suministro de agua a la vez que disminuya el impacto de las actividades humanas en el medio ambiente **(Miranda García et al., 2015)**. Uno de los estudios que ha realizado esta directiva, demuestra por primera vez a escala europea que los riesgos ecológicos que plantean los productos químicos tóxicos son considerablemente mayores de lo que se presumía.

Por ello, la Unión Europea establece una política ambiental para conseguir un buen estado de las aguas superficiales y subterráneas, tanto en cantidad como sobre todo en calidad, dado que la preocupación por la calidad del agua aumenta debido a una multitud de sustancias potencialmente peligrosas que van a parar al agua y son difíciles de eliminar mediante los tratamientos convencionales **(Malaj et al., 2014)**.

2.1.2. Problemática ambiental en España

España tiene más de un 30 % de explotación de agua, lo que le convierte en uno de los países europeos con mayor déficit hídrico, por lo tanto, en nuestro país la escasez del agua se plantea como un problema, actual y de futuro, que afecta a un 96,5 % de los españoles.

La distribución aproximada de consumos en España, consta de un 65 % en uso agrícola, un 20 % para uso industrial y un 15% para uso doméstico. Es uno de los países que más agua reutiliza, pero son cantidades poco significativas ya que no se llega a reutilizar más del 5 % del volumen de aguas residuales recogidas. Estudios recientes revelan que el potencial de reutilización de agua es alrededor de 10 veces superior al nivel actual.

Las causas más importantes de la escasa reutilización de agua son:

1. No existe un protocolo de tratamiento para las aguas generadas en Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs).
2. No hay una serie de criterios claros para seleccionar tecnologías en los tratamientos avanzados.
3. La carencia de indicadores de calidad de las aguas, de aceptación generalizada en función de su uso posterior.
4. La falta de instrumentos y medidas técnicas que permitan establecer unas ventajas económicas y sociales de la reutilización.

Las EDARs son una fuente muy importante de agua para asegurar el aumento del potencial de reutilización, pero las exigencias de calidad del agua obligan a que las aguas no contengan contaminantes tóxicos que no hayan sido eliminados con los tratamientos de agua convencionales. Por lo que, cada vez preocupa más el aumento de las concentraciones de estos contaminantes, como pueden ser productos farmacéuticos, antisépticos y de cuidado personal, ya que son compuestos altamente nocivos para la salud.

Algunos de estos compuestos no son biodegradables, y su presencia es común en los efluentes de EDARs en concentraciones alrededor de 0,1 hasta 20 µg/L. Es necesario poder eliminar estos contaminantes para que esta agua pueda ser reutilizada (Miranda García et al., 2015).

2.2. Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes (CEs) abarcan productos de amplio uso cotidiano, como fármacos para el uso humano o veterinario, productos de higiene y cuidado personal, surfactantes y sus derivados, plastificantes o varios aditivos industriales. La figura 2 muestra una clasificación general de los contaminantes específicos del medio ambiente.

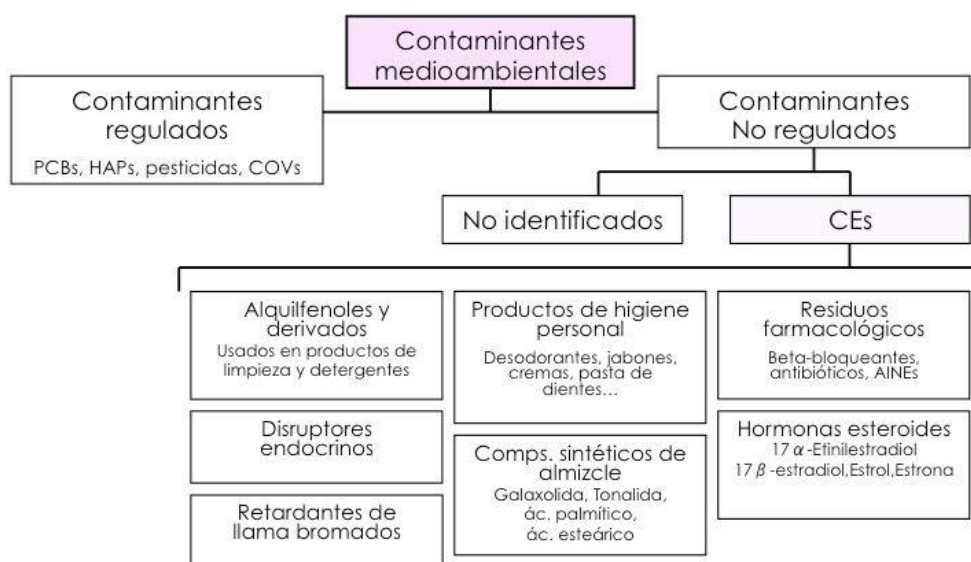


Figura 2. . Clasificación general de los contaminantes encontrados en el medioambiente

2.2.1. Fármacos

Los fármacos son sustancias químicas sintéticas o naturales que se encuentran en los medicamentos recetados y veterinarios, que contienen ingredientes activos diseñados para provocar efectos farmacológicos y beneficiar la salud tanto de seres humanos, como de animales (OMS, 2017).

En los últimos años, la existencia de estos compuestos en el agua es considerada como un problema medioambiental grave, y ha incrementado el interés por los efectos que pueden producirse sobre el medio acuático, los animales, y hasta en el ser humano. Estos fármacos pueden formar parte de las fuentes de agua por varios motivos, a través de aguas residuales que transporten excretas de personas, por una eliminación inapropiada de los medicamentos utilizados, o por diversos residuos líquidos agrícolas, donde se incluye el estiércol del ganado, así como por los efluentes de instalaciones de fabricación o producción que no están suficientemente controladas, principalmente las relacionadas con medicamentos genéricos (Cortacans, J.A., 2013).

La figura 3 muestra la frecuencia de detección de los efluentes de las plantas de EDARs, de los compuestos farmacéuticos más comunes en España (Carbajo, J., 2013):

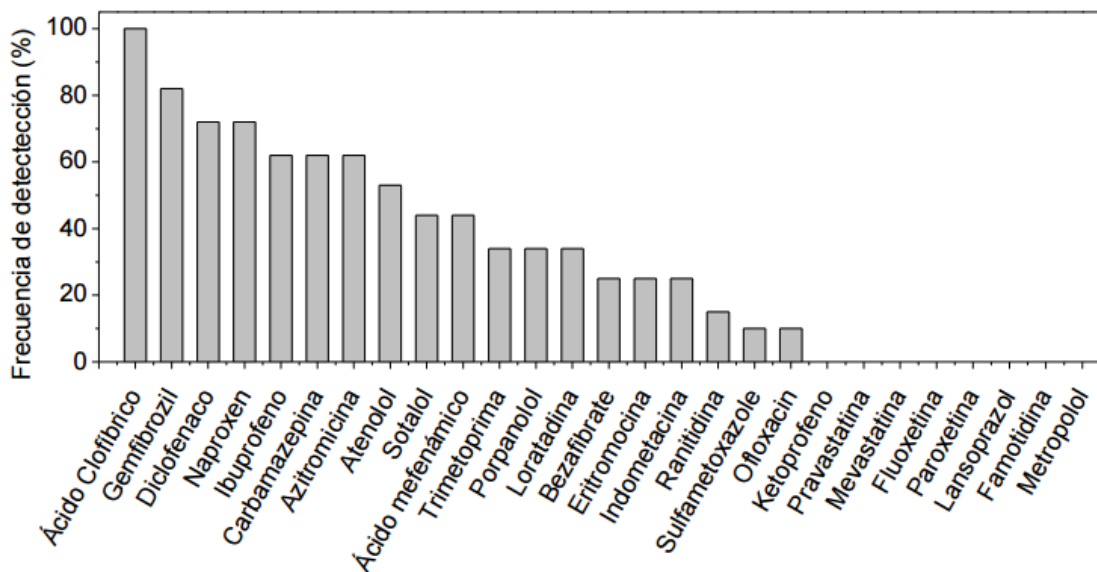


Figura 3. Frecuencia de detección de contaminantes en las aguas residuales en España

Como se ha indicado anteriormente, los principales focos en los que se ha advertido la presencia de compuestos farmacéuticos son:

1) Aguas superficiales

Se han encontrado muchos productos farmacéuticos en arroyos, ríos y otros cursos de aguas superficiales, lo cual se debe a diversos factores que se detallan a continuación **(Dailey, L., 2016)**.

Una vez ingeridos estos fármacos, son excretados por la orina y las heces y van directamente a las aguas residuales. Se ha demostrado en varios estudios recientes en Alemania y Suiza que la eliminación de estos compuestos en las plantas de tratamientos de aguas residuales es insuficiente, lo que provoca que se descarguen directamente a las aguas superficiales **(Andreozzi et al., 2002)**.

Los fármacos veterinarios empleados en la cría de animales pasan al entorno del suelo, donde se utilizan los excrementos como fertilizantes. Con el tiempo, los residuos de estos medicamentos se acumulan en el suelo o penetran en las aguas freáticas o superficiales, si bien también pueden ser absorbidos por plantas. Los fármacos veterinarios empleados en la acuicultura penetran directamente en las aguas superficiales **(Weber et al., 2014)**.

En estudios del año 2014 en cuatro estados del sudeste de Estados Unidos, recogieron muestras de 59 corrientes de aguas superficiales, a diferentes distancias de las plantas de tratamiento existentes. Se encontraron alrededor de 108 productos farmacéuticos y sustancias relacionadas, entre las cuales algunas se conocen como productoras de cambios genéticos en los peces y sobre la vida acuática, en general **(Dailey, L., 2016)**.

En ríos y lagos que reciben aguas residuales, las concentraciones de fármacos suelen oscilar entre 0,1 y 1,0 µg/L. Sin embargo, en zonas densamente pobladas o en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales pueden ser notablemente mayores **(Weber et al., 2014)**.

2) Aguas residuales de EDARs

Los compuestos farmacéuticos se introducen en el medio debido básicamente a la descarga a través de los efluentes de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs). Estas instalaciones se utilizan para la reducción de la carga orgánica y de nutrientes, pero no se tiene en cuenta la necesidad de eliminar los productos farmacéuticos y de cosmética, por lo que existe una fracción significativa de muchos de estos compuestos que no se elimina de forma eficaz. Por lo que da lugar a descargas continuas de estos compuestos que resultan persistentes en el ambiente.

La concentración de estos compuestos puede ser del orden de mg/L o ng/L en los efluentes a la salida de las EDAR, empleando comúnmente tratamientos de depuración de aguas residuales convencionales, que consisten en sedimentación primaria, seguida de un tratamiento secundario con una sedimentación final. Recientemente, mediante estudios de investigación se están desarrollando tecnologías alternativas de tratamiento con el objetivo de reducir la concentración de fármacos en el agua residual (**Suárez, S., 2011**).

3) Aguas residuales de hospitales

Los hospitales consumen importantes volúmenes de agua por día, generando otro volumen similar contaminado de agua residual, que se vierte (tratada o no) al agua, afectando su calidad y poniendo en riesgo la salud (**Ergueta, F., 2014**). Por ello, las aguas residuales que provienen de los hospitales, se consideran una de las principales fuentes de contaminantes emergentes, por las diferentes actividades que allí se realizan.

Habitualmente, los efluentes líquidos de un hospital, se vierten a la red municipal, sujetos siempre a la aplicación de la normativa. El vertido se realiza a través de la estación depuradora de aguas residuales hospitalarias a la red de alcantarillado público.

Debido a que hay algunos de estos compuestos, sobre todo fármacos, que no son fácilmente eliminados por los tratamientos convencionales, habría que investigar otros procesos alternativos para eliminar dichos compuestos del agua (Grisales, D., 2012).

4) Aguas residuales de industrias productoras de PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products)

Los PPCPs son los productos de higiene y cuidado personal, que deben sus siglas a su denominación en inglés. Las industrias productoras de estas sustancias, conllevan procesos industriales que generan grandes cantidades de aguas residuales con concentraciones muy elevadas de contaminantes, lo que supone que este tipo de industrias deben disponer de sistemas propios para el tratamiento de sus aguas residuales. Después de este tratamiento, si cumplen con los límites de vertido, son vertidas a la red de saneamiento junto con las aguas domésticas, y finalmente llegan a las EDAR.

Uno de los ejemplos es la industria química, cuyos vertidos presentan una contaminación muy superior al promedio. (Valero, D.M., 2014).

5) Aguas contaminadas por la industria agrícola y ganadera.

La agricultura es el principal usuario de recursos de agua dulce, utiliza un 70 % aproximadamente de todos los suministros hídricos superficiales. El agua utilizada en la agricultura se recicla de nuevo en forma de agua superficial y subterránea.

No obstante, la agricultura, es causa y víctima al mismo tiempo de la contaminación del agua. Causa por la descarga de contaminantes y sedimentos en las aguas superficiales y subterráneas, por la pérdida neta de suelo por prácticas agrícolas desafortunadas y por la salinización y anegamiento de las tierras de regadío; y víctima, por el uso de aguas residuales y aguas superficiales y subterráneas contaminadas, que contaminan a su vez los cultivos (Ongley, E.D., 1997).

La industria ganadera también es una importante fuente de contaminación. Puede contaminar directamente las aguas subterráneas, superficiales y los ríos a través del manejo de residuos ganaderos, o indirectamente a través del uso de pesticidas y agregados alimentarios, como hormonas, antibióticos, etc.

Además de la contaminación acuática de la que es responsable la agricultura y la producción de carne, la pesca industrial y la acuicultura también son altamente contaminantes; los peces criados en granjas, producen enfermedades y polución al agua. Muchos residuos de estas granjas son tratados con productos químicos que envenenan la vida acuática local (**Animanaturis, 2017**).

2.2.2. Compuesto tratado

Dentro de todos los contaminantes que se pueden encontrar en las aguas residuales, al tratarse de un estudio preliminar se ha decidido estudiar el proceso para un único contaminante. Los criterios empleados para la selección del compuesto han sido:

- Sustancias más comúnmente vendidas y por tanto con altas probabilidades de acabar en las aguas residuales.
- Sustancias relativamente polares, tienen más probabilidad de acabar en las fases acuosas.
- Sustancias bioactivas encontradas en organismos acuáticos: biocidas, pesticidas, fármacos y derivados de hormonas.
- Sustancias con muy baja degradación por tratamientos convencionales en EDARs (persistentes).

Se ha estudiado como sustancia objeto de este trabajo un antiinflamatorio, el diclofenaco, uno de los contaminantes más detectados en aguas residuales, en lodos, en aguas superficiales, aguas subterráneas, e incluso en aguas potables. Es un fármaco persistente, que se encuentra sobre todo en los efluentes de las plantas de tratamiento, en concentraciones que van de $\mu\text{g/L}$ a ng/L . Por estas

razones, se ha incluido al diclofenaco en la lista existente de 33 sustancias prioritarias de la Directiva de Marco del Agua (DMA).

En cuanto a los efectos tóxicos del diclofenaco, se ha estudiado que causa efectos crónicos sobre ciertas especies de peces como la trucha, causando lesiones renales, alteraciones en las escamas, o incluso diversos efectos a nivel celular. Además, se informó de efectos tóxicos letales en especies de buitres, lo cual ha llevado casi a la extinción de la especie en el sur de Asia y África (Santibañez, S.R., 2014).

Debido a sus potenciales consecuencias en los ecosistemas, ha recibido mucho interés mundial, y por consiguiente, una creciente investigación en su eliminación, para lo que se están empleando procesos de oxidación avanzada, entre ellos los más importantes son la fotocatalisis heterogénea y la ozonización. Para ello, en este trabajo se propone un tratamiento de eliminación basado en procesos de oxidación avanzada (POA), concretamente en fotocatalisis heterogénea mediante TiO_2 , ya que es un proceso eficiente para la degradación de algunos contaminantes, en concreto para el diclofenaco, por el ataque al radical hidroxilo (C. Sarasidis et al., 2014).

2.3. Tecnologías de tratamiento utilizadas

Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) han surgido recientemente como una importante clase de tecnologías para la destrucción de contaminantes orgánicos en aguas residuales.

Estos procesos se basan en procesos fisicoquímicos que producen cambios bruscos en la estructura química de los contaminantes, generando especies fuertemente oxidantes e inestables como el radical hidroxilo (HO^{\bullet}), el cual puede ser generado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía, teniendo una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica.

Se caracterizan por una variedad de reacciones radicales que implican combinaciones de agentes químicos y fuentes de energía auxiliares. Los radicales implicados van a ser el hidroxilo (OH^\bullet) como principal oxidante, y el hidroperóxilo (HO_2^\bullet) y los radicales peroxilo orgánicos (R-O-O^\bullet) como aniones radicales (Ikehata et al., 2007).

En la tabla 1 se muestran algunos de los principales procesos de oxidación avanzada.

Tabla 1. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (POAs)

No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino [O_3 / OH^-]	Fotólisis con radiación ultravioleta [UV]
Ozonización con peróxido de hidrógeno [$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$]	Peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta [$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$]
Ozonización catalítica [$\text{O}_3 / \text{catalizador}$]	Ozono y radiación ultravioleta [O_3 / UV]
Procesos Fenton y relacionados [$\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$] ó [$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Catalizador sólido}$]	Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta [$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3 / \text{UV}$]
Oxidación electroquímica / electrocatalítica	Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta [$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3 / \text{UV}$]
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionados [$\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$] ó [Catalizador / $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$]
Ultrasonidos	Fotocatálisis heterogénea [Catalizador / O_2 / UV]

En este caso se va a emplear una fotocatalisis heterogénea con TiO_2 como agente químico y la radiación de luz ultravioleta cercano (UV-A) como fuente de energía.

- **Ventajas**

Algunas de las ventajas de estos procesos incluyen la completa mineralización de los contaminantes orgánicos, la producción de menos subproductos nocivos y más biodegradables y la capacidad para manejar variaciones de caudal y composiciones.

Usualmente no generan lodos que requieren tratamiento y/o eliminación y son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico. Además, sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración y se usan para disminuir la toxicidad de los efluentes.

Estos procesos eliminan compuestos formados por pretratamientos alternativos, lo que hace mejorar las propiedades organolépticas del agua tratada y sirven como pretratamiento para un método biológico (Boluda, N., 2007).

- **Inconvenientes**

El rendimiento de los POAs puede verse afectado por la presencia de otros constituyentes del agua residual, como la materia orgánica natural, los sólidos disueltos y suspendidos, y la alcalinidad, así como por la temperatura y pH del agua. Por ejemplo, algunos sólidos suspendidos y el color del agua, pueden impedir reacciones fotoquímicas por absorción y dispersión de la luz, y pueden afectar al rendimiento de POAs fotoquímicos, como el $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV y procesos de TiO_2 . El carbonato, bicarbonato y los iones cloruro, así como algunos compuestos orgánicos naturales son conocidos por actuar como depuradores de radicales. Estos compuestos compiten con los contaminantes estudiados por los radicales hidroxilos; por lo tanto, su presencia aumenta la demanda de oxidante y disminuye la eficiencia del tratamiento (De la Cruz, N., 2013).

2.3.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea se puede considerar como uno de los nuevos procesos de oxidación avanzada, y se usa para la descontaminación o desinfección y para el tratamiento de aguas residuales.

Esta técnica se basa en el uso de la radiación ultravioleta para foto-excitar un catalizador semiconductor en contacto con agua y en presencia de oxígeno. En este caso, este catalizador va a ser el TiO_2 . A partir de este mecanismo, se generarán especies reactivas que atacarán directamente a los posibles contaminantes presentes en el agua, dando lugar a la rotura progresiva de estas moléculas,

consiguiendo en el caso de los compuestos orgánicos, la mineralización total de éstos, es decir, CO_2 , H_2O y los correspondientes aniones inorgánicos, que provienen de los sustituyentes de los compuestos orgánicos. Se pueden dar lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción (Morten, E.S., 2014).

Algunos de los aspectos importantes de la fotocatalisis, que la hacen aplicable a la descontaminación de aguas, es que es un proceso que tiene lugar a temperatura ambiente y sin sobrepresión, que la oxidación de sustancias orgánicas y otras especies inorgánicas puede ser completa, y el oxígeno necesario puede ser obtenido directamente de la atmósfera. Además, el catalizador utilizado es barato, inocuo, puede ser reutilizado, y puede soportarse en distintos materiales.

El proceso general de la fotocatalisis heterogénea, se puede descomponer en cinco pasos:

1. Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida.
 - 3.1. Adsorción de los fotones por el sólido pero no por los reactivos.
 - 3.2. Creación de pares de electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones y foto- huecos positivos.
 - 3.3. Reacción de transferencia de electrones tales como ionosorción (adsorción+ionización), neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones superficiales, etc.
4. Desorción de los productos.
5. Separación de los productos de la región interfacial.

Esta fotocatalisis es igual que una fotocatalisis convencional, la única diferencia es que la activación del catalizador, en vez de ser una activación térmica, es reemplazada por una activación fotónica.

Si tenemos un catalizador semiconductor de tipo calcogenuro (como el TiO_2) y se ilumina con fotones cuya energía es igual o mayor a la del *bandgap* (banda

prohibida o brecha de bandas), estos fotones son absorbidos y se promueve el paso del electrón de la capa de valencia a la capa de conducción, generando pares electrón/foto-hueco (e^-/h^+). Dichos pares, con sustancias atraparoras de los mismos, dan lugar a reacciones redox. Los huecos de la capa de valencia son poderosos oxidantes, mientras que los electrones de la capa de conducción son buenos reductores. Muchas de las fotodegradaciones orgánicas se basan en el poder oxidante de los h^+ , directa o indirectamente (De la Cruz, N., 2013).

Fotocatálisis con TiO_2

El semiconductor TiO_2 ha sido muy utilizado en fotocatalisis. En este caso, la energía fotónica necesaria ha de ser de al menos 3,2 eV para la anatasa o 3,0 eV para rutilo. La figura 4 muestra el mecanismo de formación del par e^-/h^+ cuando una partícula de TiO_2 es irradiada con la energía adecuada, que normalmente corresponde a una longitud de onda <400 nm, y cómo la excitación fotónica va a promover el electrón desde la capa de valencia a la de conducción.

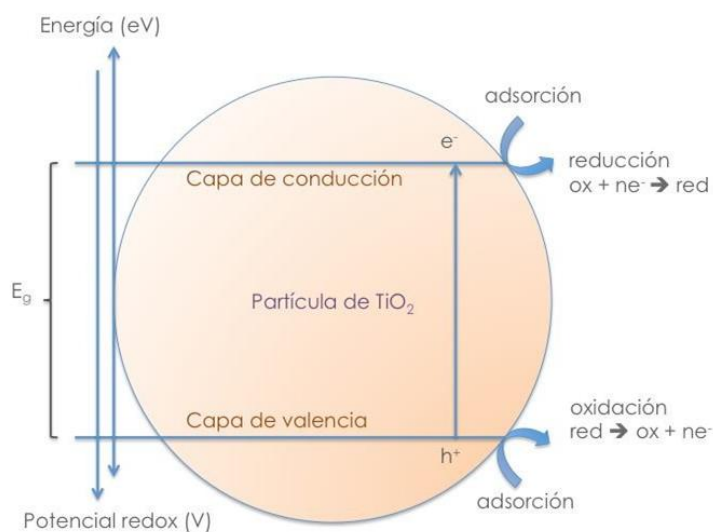


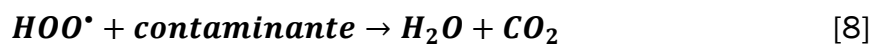
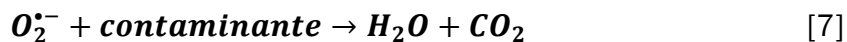
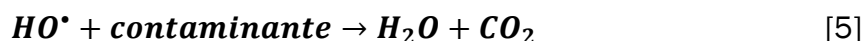
Figura 4. Diagrama de energía de salto de banda de una partícula de TiO_2

Es una reacción fotoquímica que transforma la energía radiante en energía química, sobre la superficie de un semiconductor que actúa como catalizador, en este caso el TiO_2 . Este proceso se llama fotoexcitación, y el par electrón/hueco fotogenerado migra hacia la superficie. El electrón es atrapado por el oxígeno

generando el radical superóxido, mientras que el hueco es atrapado por el grupo OH[•], generando el radical hidroxilo. Estos radicales hidroxilos son altamente reactivos frente a la mayoría de compuestos orgánicos y muchos inorgánicos, por lo que reaccionan con los compuestos contaminantes del medio generando como productos generalmente CO₂ y H₂O.

Si las cargas formadas en el catalizador no son atrapadas, se da la recombinación de las mismas con disipación de energía.

La cadena de las principales reacciones que tienen lugar en el proceso de la fotocatalisis heterogénea son las siguientes:



En la reacción [3], podemos ver cómo los foto-huecos pueden reaccionar con el H₂O para dar los radicales hidroxilo que son altamente oxidantes. Estos radicales podrán entonces reaccionar con los contaminantes que tengamos presentes en el agua y mineralizarlos hasta CO₂ y H₂O₂ (reacción [5]).

Los electrones de la capa de conducción pueden ser atrapados por el oxígeno molecular adsorbido en la partícula de TiO₂, siendo reducido al radical anión superóxido (reacción [4]). Este radical podrá a continuación reaccionar con los H⁺ para dar HOO[•] (reacción [6]). Estas especies reactivas del oxígeno, además del HO[•], podrán atacar a los contaminantes existentes oxidándolos hasta su mineralización (reacciones [7] y [8]) (De la Cruz, N., 2013).

2.3.1.1. Parámetros que influyen

Un proceso fotocatalítico es fuertemente dependiente de ciertos parámetros que logran la eficacia y el grado de oxidación, y que además, gobiernan la cinética de la foto-mineralización. En la figura 5 se ilustran algunos de estos parámetros.

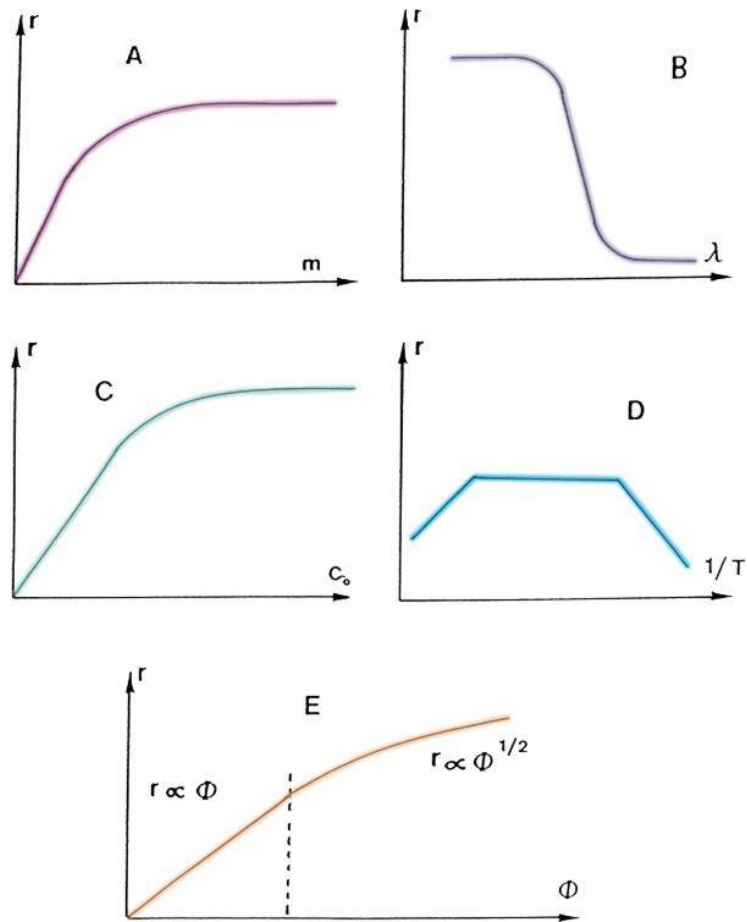


Figura 5. Influencia de algunos parámetros físicos que gobiernan la velocidad de reacción (r); A: masa de catalizador, B: longitud de onda, C: concentración inicial de reactivo, D: temperatura, E: Flujo radiante

- **Masa del catalizador**

Cuando trabajamos con TiO_2 en suspensión, mejora el índice de mineralización cuanto mayor sea la concentración del catalizador, hasta llegar a un valor a partir del cual ya no aumenta la mineralización. Este valor depende de la geometría y las condiciones de operación que tengamos en el fotorreactor, y se corresponde al punto en el que todas las partículas de catalizador se encuentren iluminadas.

Pero también depende de otros factores, cuanto mayor sea la concentración del catalizador, mayor será la turbidez del agua, lo cual nos va a impedir que penetre bien la luz en el reactor. Por lo que para cualquier proceso fotocatalítico, hay que buscar la concentración óptima de catalizador, evitando así excesos y asegurando una absorción total de los fotones (**De la Cruz, N., 2013**).

- **Longitud de onda:**

En función del catalizador empleado, el uso de las distintas fuentes de luz con diferentes longitudes de onda, van a tener un fuerte impacto sobre la velocidad de reacción. La velocidad experimenta una variación en función de la longitud de onda, que dependerá del espectro de absorción del catalizador, con un valor umbral mínimo de longitud de onda correspondiente a su “*bandgap*” o energía de salto de banda (E_g).

En nuestro caso, para el TiO_2 que tiene un $E_g = 3,02$ eV (salto de banda), es necesaria una $\lambda \leq 400$ nm, es decir, longitudes de onda del UV cercano (**De la Cruz, N., 2013**).

- **Concentración de contaminante:**

Normalmente, la desaparición de un contaminante en fotocatalisis, sigue inicialmente una cinética de Langmuir-Hinshelwood. Este modelo nos dice que la velocidad de reacción (r) es proporcional a la fracción de superficie cubierta por el sustrato (S_x) y a la constante cinética de la reacción (kr), que depende también de

la concentración del contaminante (C) y de la constante de adsorción (K) del reactivo.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \cdot S_x = \frac{k_r KC}{1 + KC}$$

A medida que avanza la oxidación, y el contaminante se va degradando, la superficie del catalizador cubierta disminuye, siempre y cuando los productos de reacción no queden adsorbidos en la superficie. Para disoluciones diluidas ($C < 10^{-3}$ M), KC se va haciendo cada vez más pequeño ($KC \ll 1$), y la reacción se hace de orden aparente uno, mientras que a concentraciones mayores, de $5 \cdot 10^{-3}$ M, KC se va haciendo cada vez más grande ($KC \gg 1$), y la velocidad de reacción es máxima, siendo de orden aparente cero (**De la Cruz, N., 2013**).

- **Temperatura:**

Debido a la activación fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente. La temperatura para nuestro trabajo se considera un parámetro secundario, ya que la energía de activación es nula y la energía aparente de activación experimental es muy pequeña en un rango medio de temperaturas entre 20 y 80 °C.

A temperaturas muy bajas, de -40°C a 0 °C, la actividad disminuye y la energía de activación se vuelve positiva, mientras que a temperaturas más altas, mayores de 70 u 80°C, para varios tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye y la energía de activación aparente se vuelve negativa, como podemos ver en la figura 23 D. Como consecuencia de esto, la temperatura óptima está comprendida entre 20 y 80°C.

Estos procesos fotocatalíticos son atractivos desde el punto de vista medioambiental, por no necesitar un aporte de calor, y no tener necesidad de malgastar energía en calentar agua que posee una alta capacidad calorífica (**De la Cruz, N., 2013**).

- **Flujo radiante:**

Para todas las reacciones fotocatalíticas, la velocidad de reacción (r) es proporcional al flujo radiante (ϕ), lo que nos confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso fotocatalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción.

Por encima de un valor alrededor de $\phi=250 \text{ W/m}^2$, la velocidad de reacción se vuelve proporcional $\phi^{1/2}$, lo que nos indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, favoreciendo así la recombinación electrón-hueco.

Por lo tanto, en cualquier proceso fotocatalítico, la utilización óptima de la energía tiene lugar cuando la irradiación se corresponde con el rango dentro del cual r sea proporcional al flujo radiante (**De la Cruz, N., 2013**).

- **pH:**

Este parámetro también nos puede afectar de forma significativa en el comportamiento del TiO_2 . Influye en la carga de las partículas, el tamaño de los agregados y sus formas, y las posiciones de las capas de conducción y de valencia. Pero también está comprobado que no hay dependencia excesivamente fuerte en pHs que vayan de 4 a 10; además, trabajar a pHs que salgan de este intervalo, no tendría utilidad medioambiental ni económica.

El pH en el que la superficie de un óxido está descargada se denomina Punto de Carga Cero (PZC), que en el caso del TiO_2 depende del método de producción empleado, y en nuestro caso es de 6,9. En este punto, en el TiO_2 , la interacción entre las partículas del fotocatalizador y el contaminante es mínima debido a la ausencia de fuerzas electroestáticas.

Si trabajamos con pHs menores que las del PZC, la superficie del catalizador se carga positivamente ejerciendo atracción electroestática hacia los compuestos que estén cargados negativamente. A pHs mayores que el PZC, ocurre lo contrario, la superficie estará cargada negativamente y repelerá compuestos aniónicos. Por lo

que será preferible no trabajar cerca del PZC, ya que la ausencia de fuerzas de repulsión entre las partículas del catalizador, hace que se formen agregados que tienen más facilidad para precipitarse, y es necesaria una buena agitación. Además, también tendrá repercusión el aumento del tamaño de los agregados a la hora de transmitir y absorber la luz (De la Cruz, N., 2013).

- **Oxígeno:**

Hay estudios que reflejan la diferencia entre dos experimentos, uno burbujeando y otro sin burbujear oxígeno en el reactor, en los que se observa un claro aumento de la degradación del contaminante al burbujear oxígeno, desde un 62 hasta un 70 %. Prácticamente todos los contaminantes orgánicos aumentan algo su degradación al haber más oxígeno en disolución.

También se ha demostrado, que el hecho de tener oxígeno presente suele aumentar la mineralización de los contaminantes, ya que actúa a través de dos vías, sirve como oxidante suplementario en el medio y acelera la velocidad de degradación.

Los radicales $O_2^{\bullet-}$ / HO_2^{\bullet} , además, son especies altamente reactivas que pueden reaccionar directamente con los contaminantes orgánicos oxidándolos (De la Cruz, N., 2013).

- **Radiación:**

Hay que tener en cuenta cuando empleamos luz para la activación, que ésta va a caer exponencialmente a medida que nos adentremos en la disolución, por lo que tenemos que establecer unas condiciones de flujo turbulento y mezcla adecuados, para garantizar la continua renovación cerca de la fuente de luz.

La velocidad de flujo UV va a variar con la distancia a la lámpara, y es función de las características de absorción del medio en el que pase la radiación. Además, los compuestos que haya en el medio, tanto catalizadores, como reactivos y contaminantes, pueden absorber o dispersar parte de esta radiación, cambiando

su efectividad. Además, también influirá en la distribución de la radiación dentro del reactor, la reflexión, refracción y apantallamiento de la lámpara.

Tradicionalmente, las fuentes de luz UV que más se han empleado en POAs han sido las lámparas de baja presión de vapor de mercurio (LP-UV), las de media presión de vapor de mercurio (MP-UV), y las de pulso de arco de xenón. El aprovechamiento del flujo fotónico incidente en el sistema es muy importante para la optimización del proceso fotocatalítico, analizando el efecto que tiene la distribución espectral y la intensidad de la radiación en la fotodegradación (De la Cruz, N., 2013).

- **Distribución espectral:**

En los procesos fotocatalíticos, la dependencia de la velocidad de reacción con la longitud de onda viene determinada por el espectro de absorción del semiconductor empleado como catalizador. En el caso del TiO_2 , la absorción se produce cuando la radiación empleada posee energías mayores que las del *bandgap* del TiO_2 (3,2 eV), que corresponden a longitudes de onda comprendidas entre 387-400 nm. Por tanto, la foto-generación de los pares e^-/h^+ , está limitada a la absorción de la radiación en la región ultravioleta del espectro electromagnético.

Generalmente, en los estudios fotocatalíticos se emplean radiaciones electromagnéticas de la región del ultravioleta cercano UV-A (320-380 nm), y del UV-B (280-320 nm), pero también hay estudios que emplean UV-A-B-C (200-380 nm) y han demostrado que el uso de radiación más energética es más efectivo, debido al efecto asociativo entre el proceso fotocatalítico heterogéneo y la fotólisis de las moléculas de los contaminantes. No obstante, puesto que este estudio se ha enfocado al tratamiento de contaminantes orgánicos en fase acuosa mediante fotocatalisis heterogénea, se han utilizado lámparas con espectros de emisión centrados en región del ultravioleta cercano (UV-A) (Carbajo, J., 2013).

- **Intensidad de la radiación:**

El parámetro que se emplea para estudiar la dependencia entre la velocidad de fotodegradación y la intensidad de la radiación es la irradiancia, definida como:

$$\text{Irradiancia} = \frac{\text{Potencia incidente}}{\text{Área de superficie en que incide la onda}} [=] \text{W/m}^2$$

Se han llevado a cabo varios estudios previos de la actividad fotocatalítica empleando varias lámparas en distintas posiciones, y se ha determinado la intensidad de la energía en la banda del espectro de 306-383 nm. Se puede ver de esta manera la evolución de la concentración del Carbono Orgánico Total (COT), en función del tiempo de irradiación. Se observa que a medida que aumentamos el número de lámparas en el experimento, aumenta la velocidad de desaparición del COT. Es decir, cuanto mayor es la irradiancia en la región UV-A, mayor es la velocidad de fotodegradación (De la Cruz, N., 2013).

2.4. Filtración con membrana sumergida

Un sistema con suspensión de TiO₂, puede alcanzar una eficacia mucho más alta en cuanto a la degradación fotocatalítica debido a la mayor superficie de partícula y tiene una velocidad de transferencia más alta en comparación con un sistema con el TiO₂ inmovilizado. Para completar el proceso, se pueden recuperar estas partículas de TiO₂ del agua tratada. Una de las soluciones, es la utilización de un proceso de separación de membrana de baja presión, debido a su diseño compacto, facilidad de uso, fiabilidad y bajo consumo de energía.

En los últimos años, los sistemas de fotorreactor con membrana sumergida (sMPR) aplicando fotocatalisis, han atraído cada vez más a la investigación. Existen dos configuraciones distintas, un sistema separado o uno combinado. En el sistema sMPR separado, los procesos de degradación y de filtración se producen en dos unidades distintas, lo cual requiere un espacio algo más grande, y no siempre es posible. El sistema combinado es más compacto, la membrana se incorpora el mismo fotorreactor, pero es bastante difícil de diseñar tal sistema

debido a las complejidades inherentes asociadas a la membrana y la distribución de luz en el mismo reactor.

Por lo tanto, en el presente trabajo se ha optado por una configuración de un fotorreactor conectado a un depósito con una membrana de fibra hueca en su interior, es decir, un sistema SMPR separado. Aunque este sistema ocupa más espacio, es más fácil de operar (**Lee et al., 2015**).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

3.1.1. Diseño del equipo

Se ha realizado el diseño a escala laboratorio de un sistema de tratamiento consistente en un reactor fotocatalítico con TiO_2 en suspensión, formado por dos tubos concéntricos con una lámpara de luz ultravioleta en su interior, alimentándose el agua a tratar en la corona circular; y un depósito externo que contiene una membrana de fibra hueca en su interior, para separar el TiO_2 del efluente tratado.

A continuación, en la figura 6 se muestra el diagrama de flujo del montaje diseñado, cuyo funcionamiento se explicará más adelante.

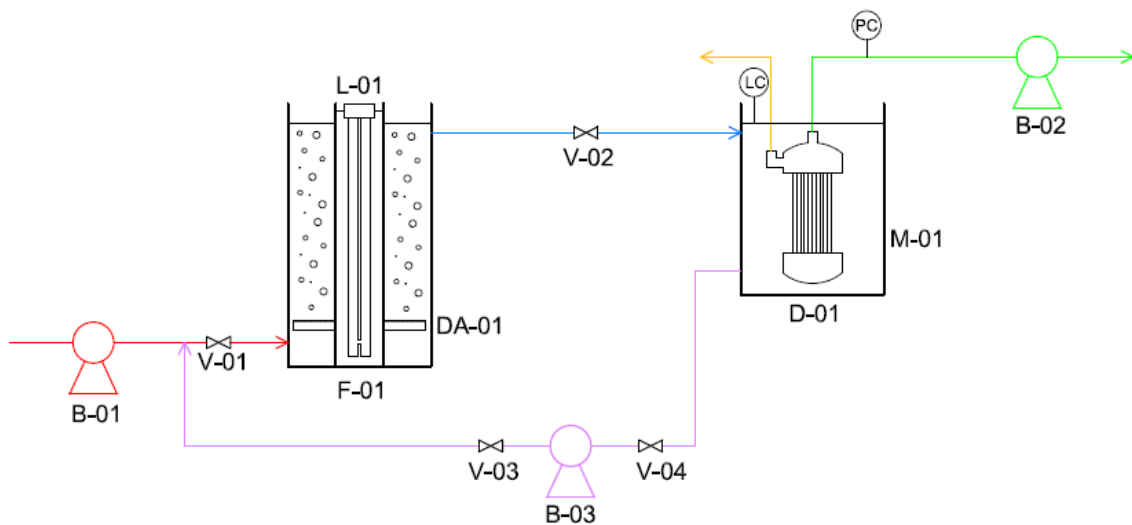


Figura 6. Diagrama de flujo del POA propuesto

El montaje está diseñado para trabajar tanto en continuo como en discontinuo. Consta de tres bombas peristálticas (B-01 a B-03), y cuatro válvulas (V-01 a V-04), junto con un fotorreactor (F-01) y un depósito (D-01) donde se aloja la membrana de fibra hueca (M-01).

Cuando se trabaje en continuo, este montaje funcionará de la siguiente manera. La alimentación que entra en el fotorreactor impulsada por la bomba B-01 se va homogeneizando gracias a un difusor (DA-01) con forma cilíndrica que se encuentra en el fondo del depósito, que inyecta aire mediante un compresor. En el interior de este reactor tenemos otro tubo concéntrico donde se encuentra la lámpara de luz UV (L-01), lo que permitirá hacer la fotólisis. A la salida del fotorreactor, el agua pasa por gravedad al depósito D-01 mediante la válvula V-02, hasta que se encuentren al mismo nivel. El depósito D-01, tiene una salida por la parte inferior por donde a través de la bomba B-03, se produce una recirculación hacia el fotorreactor F-01. Este depósito contiene la membrana de fibra hueca (M-01), que irá filtrando la suspensión. A través de la bomba B-02 se extrae el efluente tratado libre de sólidos. Esta membrana consta también de otra entrada por donde podremos realizar el lavado de la membrana.

Como elementos de seguridad, en los dos depósitos hay dos salidas por rebose, para evitar que se moje la lámpara de luz UV. Además, y como medida adicional de seguridad, se ha introducido en el depósito D-01 un controlador de nivel. Por último, también se ha colocado un indicador de presión, el cual indica la presión a la salida de la membrana y así poder controlar en cierta manera el nivel de suciedad que tenga la membrana, y determinar los periodos de lavado.

A continuación, se procede a explicar cada parte del equipo con más detalle.

3.1.1.1. Fotorreactor

El fotorreactor está formado por dos tubos concéntricos de metacrilato, con una altura de 45 cm, calculada a partir de la lámpara de luz UV, ya que el volumen útil de líquido tratado será donde llegue la radiación.

El tubo exterior tiene un diámetro interior de 20 cm y el tubo interior tiene un diámetro exterior de 6 cm. Dichas medidas se han pensado para que desde la pared del tubo interior al exterior haya al menos 7 cm, para que no se pierda demasiada energía radiante. La base es una placa de metacrilato con un espesor

de 1,5 cm y un diámetro de 30 cm. La zona activa en este reactor, es la delimitada por los dos tubos, la corona cilíndrica, que tiene un volumen útil de 10,9 L.

Se han hecho tres orificios en el tubo exterior del fotorreactor, uno inferior a 5 cm de la base donde se encuentra la entrada de la alimentación, y que también servirá para vaciar el depósito cuando sea necesario; otro por la parte superior justo en el lado contrario, que será la salida por donde se conduce la suspensión al segundo depósito; y otro orificio a unos 3 cm del borde superior del reactor, donde se instala el rebose de seguridad.

A continuación, se muestra en la figura 7 el fotorreactor montado y los conectores.

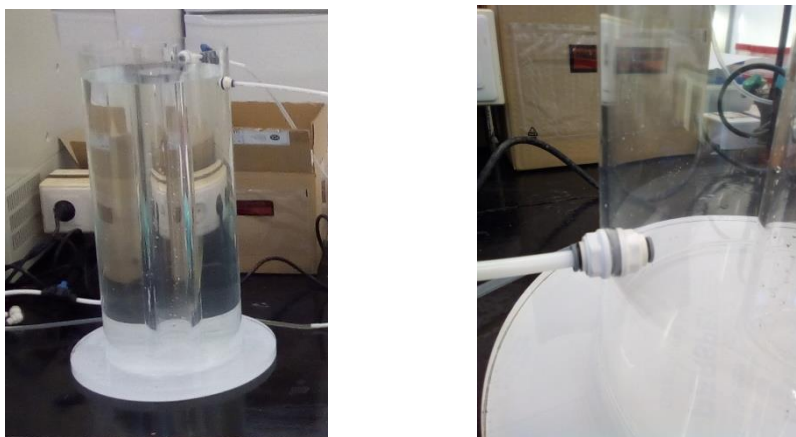


Figura 7. Fotorreactor y conector del tubo al fotorreactor

3.1.1.2. Lámpara de luz UV

Para el proceso de fotocatalisis es necesario tener lámparas de luz ultravioleta, cuya radiación excite al dióxido de titanio para promover el electrón desde la banda de conducción a la banda de valencia. Para el catalizador utilizado en este caso necesitamos una radiación inferior a una longitud de onda de 388 nm.

La lámpara de nuestro equipo se muestra en la figura 8.



Figura 8. Lámpara de luz ultravioleta

La luz ultravioleta es un tipo de radiación electromagnética, que tiene una longitud de onda más corta que la luz visible. Esta radiación se encuentra entre la luz visible y los rayos X del espectro electromagnético, y tiene longitudes de onda entre 380 y 10 nm. El espectro electromagnético se muestra en la figura 9.

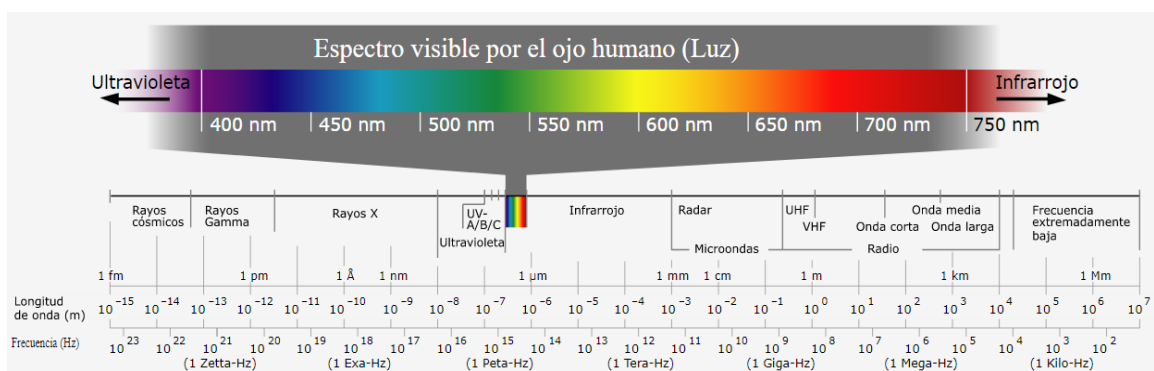


Figura 9. Espectro electromagnético

El fotorreactor se ha diseñado para que pueda trabajar con la siguiente lámpara:

- Actinic BL PL-S/PL-L (PL-L 36W/10/4P 1CT/25)
 - Vida útil: 2000 h
 - Potencia: 36 W
 - Voltaje: 106 V
 - Radiación UV-A: 8,5 W

La lámpara se aloja en el tubo interior del fotorreactor, tal y como se ilustra en la figura 10.

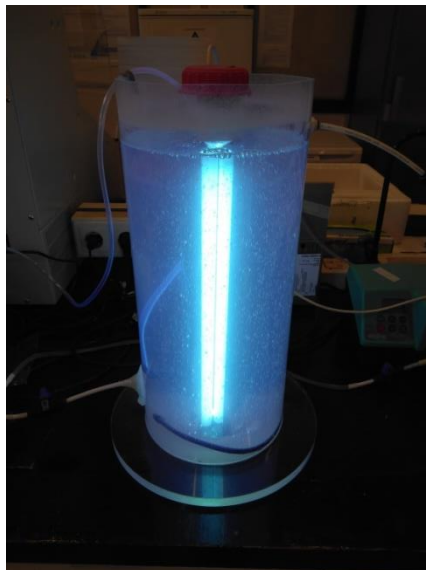


Figura 10. Fotorreactor con la lámpara de luz UV

3.1.1.3. Sistema de agitación

En el interior del fotorreactor hay un difusor que impulsa aire por medio de una bomba de pecera. Esta bomba consiste en un pequeño compresor, que bombea aire con un caudal máximo de 275 L/h. Tiene dos salidas que pueden ser útiles para posteriores aplicaciones, aunque solo se dará uso a una de ellas. Tiene una

potencia de 4 vatios, y va provista de un regulador de aire, aunque siempre ha sido utilizado al máximo.

Se ha conectado una de las salidas a un difusor que impulsará el aire dentro del fotorreactor. Este difusor es un tubo de goma agujereado con forma cilíndrica, lo que permite una mejor homogeneización en el depósito.

En la figura 11 se muestra la bomba y el difusor utilizado en el montaje.



Figura 11. Bomba y difusor

3.1.1.4. Depósito con membrana

A la salida del fotorreactor, se separa el TiO_2 de la suspensión con una membrana de fibra hueca introducida en un depósito cilíndrico de metacrilato con una altura de 25 cm y un diámetro interior de 15 cm.

El nivel de líquido en el depósito estará a la misma altura que el del fotorreactor.

Por otro lado, este depósito va a llevar tres orificios, uno en la parte superior, para la entrada del líquido del fotorreactor al depósito. Un poco más arriba en el lado opuesto, a unos 3 cm del borde superior hay otro orificio para el rebose, y evitar que la mezcla se salga del depósito. Por último, el otro orificio irá en la parte inferior, para la recirculación.

En la figura 12, puede verse el montaje de la membrana en el depósito.



Figura 12. Depósito con membrana

3.1.1.5. Membrana de fibra hueca

Dentro del depósito irá una membrana de fibra hueca, modelo Z-1 de la empresa GENERAL ELECTRIC S.L (Figura 13).



Figura 13. Membrana de fibra hueca

Las características más importantes de esta membrana son:

➤ ESPECIFICACIONES

- Modelo: ZW-1 Módulo Sumergible
- Configuración: Fibra hueca Interior/Exterior
- Área superficial: 0,093 m²
- Material de la membrana: PVDF (Fluoruro de polivinilideno)
- Volumen de retención: 10 L

➤ RECOMENDACIONES DEL SISTEMA

- Flujo ordinario de permeado a 20 LMH: 15 ml/min

➤ LÍMITES DE OPERACIÓN

- Capacidad recomendada de la bomba: 0-100 ml/min
- Máxima presión transmembrana: 62 kPa
- Típica TMP (Presión transmembrana) de operación: 10-50 kPa
- Máxima temperatura de operación: 40°C
- Intervalo de pH de operación: 5-9
- Máxima temperatura de limpieza: 40°C
- Intervalo de pH de limpieza: 2-10,5

- Máxima concentración expuesta de OCl⁻: 1000 mg/L
- Máxima presión transmembrana de retrolavado: 55 kPa
- Máximo flujo de aireación por módulo: 1,8 m³/h

3.1.1.6. *Sistemas de bombeo*

En el montaje existen tres bombas, una para la alimentación (B-01), otra para la recirculación (B-03), y otra (la cual es diferente a las otras dos) para succionar el efluente tratado desde la membrana (B-02).

Las bombas empleadas son peristálticas, que es un tipo de bomba hidráulica de desplazamiento positivo usada para bombear fluidos.

En las figuras 14 y 15 se muestran los dos tipos de bomba utilizados.



Figura 14. Bomba utilizada para la alimentación y recirculación



Figura 15. Bomba utilizada para la salida de la membrana

3.1.1.7. Válvulas

El montaje lleva cuatro válvulas para un mejor control del proceso. Son válvulas de bola sencillas, que se abren mediante el giro del eje unido a una bola perforada.

La válvula se muestra en la figura 16:



Figura 16. Válvula utilizada

3.1.1.8. Controlador de nivel

Hay un controlador de nivel en el depósito; solo es necesario en éste ya que el depósito y el fotorreactor van a estar al mismo nivel.

El controlador consta de tres varillas de acero inoxidable. Funciona con electrodos, de manera que se desactiva cuando el nivel de líquido cae por debajo del electrodo de nivel bajo. En este punto de funcionamiento la bomba B-02 se para y deja de salir agua por la membrana, por lo que volvería a llenarse el reactor. Por otro lado, cuando la suspensión alcance el electrodo de nivel alto, el controlador se activa y para la bomba B-01, por lo tanto dejaría de entrar alimentación al fotorreactor, y se iría vaciando mediante la recirculación y la bomba B-03.

El controlador utilizado es el que se muestra en la figura 17.



Figura 17. Controlador de nivel en el depósito de la membrana

3.1.1.9. *Indicador de presión*

Por último, se incluye en el diseño un indicador de presión sencillo. Se encuentra justo después de la membrana, y nos va a indicar la presión para controlar mejor la suciedad que se va a ir formando y saber en qué momento debemos realizar el lavado.

El intervalo de presiones es de -1 a 0 bares, indicando el vacío que ejerce la bomba B-03. El indicador de presión utilizado se muestra en la figura 18.



Figura 18. Indicador de presión

3.1.2. Compuestos

3.1.2.1. TiO_2

El dióxido de titanio es un catalizador muy utilizado debido a su alta fotoactividad, bajo coste, baja toxicidad y buena estabilidad térmica y química. Es un catalizador muy eficaz en los procesos de fotocatalisis en fase heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias persistentes.

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre. En su forma más estable como óxido, puede encontrarse como tres formas cristalinas diferentes que son: brookita, rutilo y anatasa, de las cuales la anatasa es la que tiene una actividad fotocatalítica mayor y el rutilo es la forma más estable (Fernández, P., 2003).

En todas sus formas, el átomo de titanio (Ti^{4+}) se encuentra coordinado con seis átomos de oxígeno (O^{2-}), formando el octaedro TiO_6 . En la anatasa los octaedros comparten esquinas y vértices, dando una estructura tetragonal, en el rutilo el octaedro comparte cantos, dando estructuras tetragonales y en la brookita se comparten ambos, cantos y esquinas, para dar una estructura ortorrómbica.

En la figura 19 tenemos las diferentes estructuras del TiO_2 .

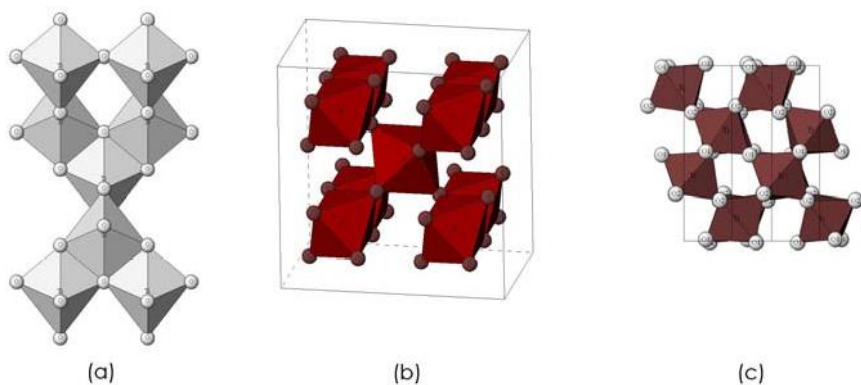


Figura 19. Estructuras cristalinas del TiO_2 , (a) Anatasa, (b) Rutilo, (c) Brookita

Las principales características de las dos formas cristalinas que nos interesan en este trabajo (anatasa y rutilo), se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de anatasa y rutilo

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Peso molecular (g/mol)	79,88	79,88
Punto de fusión (°C)	1825	1825
Punto de ebullición (°C)	2900	2900
Absorción de luz (nm)	<390	<415
Dureza de Mohr	5,5	6,5-7,0
Índice de refracción	2,55	2,75
Constante dieléctrica	31	114
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Densidad (g/cm ³)	3,79	4,13

El TiO₂ fue empleado inicialmente para la eliminación de contaminantes, pero a partir de ahí, empezó a utilizarse también para la purificación del agua y aire. Otra de las aplicaciones importantes es la utilización de este compuesto en superficies anti-vaho y autolimpiantes, debido a las propiedades altamente hidrofílicas que tiene cuando se excita. La figura 20 nos muestra diversas aplicaciones fotocatalíticas del TiO₂ (De la Cruz, N., 2013).

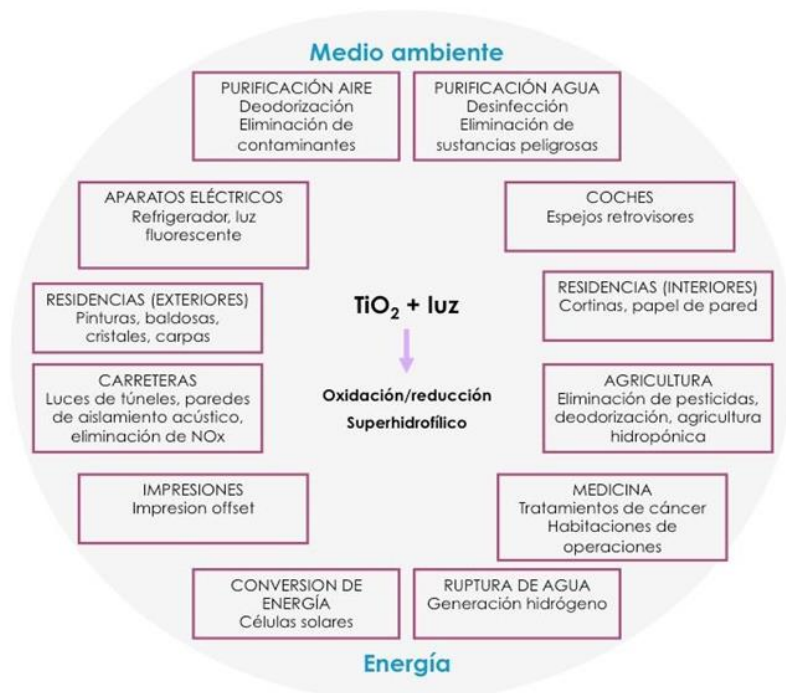


Figura 20. Aplicaciones del TiO₂ en fotocatalisis

En los experimentos realizados en este TFG se ha usado dióxido de titanio Aeroxide P25 Evonik sin ningún tratamiento previo, proporcionado por Degussa a través de la empresa catalana Quimidroga S.A. Este producto está formado por una mezcla de 80 % anatasa y 20 % rutilo.

Estas partículas de TiO_2 tienden a formar aglomerados en disoluciones acuosas. Además, se sabe que el contenido en nitrógeno, hidrógeno y azufre es inferior al 0,1 %, por lo que se puede considerar insignificante el contenido de cualquier tipo de impureza. Las propiedades del compuesto, se recogen en la tabla 3 (C. Sarasidis et al., 2014).

Tabla 3. Propiedades del TiO_2 Aeroxide P25

Área superficial específica	2,17 m^2/g
Diámetro de partícula	0,351 – 1,195 μm
Energía de ancho de banda	3,2 eV
Longitud de onda umbral	387 nm
Densidad	4,1 g/cm^3
Constante dieléctrica relativa	10
pH en suspensión	3,5 – 4,5
Tamaño medio de partícula	2,771 μm
Área específica	2,17 m^2/g
Índice de refracción (Rutilo/Anatasa)	3,87 / 2,5-3

El dióxido de titanio como semiconductor presenta una energía de salto de banda, entre la banda de valencia y la de conducción de 3,2 eV, con lo cual, la fotoexcitación del semiconductor y la subsiguiente separación de un par electrón-hueco, se producirá cuando los fotones incidentes sobre la superficie del mismo tengan una energía superior a los 3,2 eV, lo que quiere decir que toda la radiación UV de longitud de onda igual o inferior a 388 nm tendrá energía suficiente para excitar este catalizador.

Las finas partículas del P-25 se han empleado en suspensión, dada su elevada superficie activa, que permite la generación de gran cantidad de especies reactivas del oxígeno. Cuando se utiliza este compuesto en suspensión, hay que tener en cuenta la cantidad utilizada debido a la turbidez que produce en el agua, puesto

que es un producto muy blanquecino, y hace disminuir la eficacia de la radiación ultravioleta, provocando que ésta penetre una distancia menor al diámetro del reactor. Por lo tanto cierta cantidad de TiO_2 queda sin iluminar y no efectúa su función de catalizador. Y por el contrario, si la concentración es menor que la óptima, cierta proporción de la radiación saldrá del fotorreactor sin ser absorbida por las partículas.

Este compuesto se podría emplear también fijado sobre una superficie inerte, pero de esta manera se reduciría el número de sitios activos y se dificultaría la transferencia de masa. Esta inmovilización normalmente hace más complicada la operación, porque la penetración fotónica puede no alcanzar cada superficie activa para su foto-activación. Es por ello, que se suele preferir el TiO_2 en suspensión, aunque ello requiera un paso adicional para la separación posterior del catalizador del agua. Esta separación se hace crucial para evitar las pérdidas de catalizador y la introducción de nuevos contaminantes en las aguas ya tratadas. La recuperación del catalizador puede tener lugar mediante filtración de flujo cruzado o filtración con membrana.

3.1.2.2. Diclofenaco

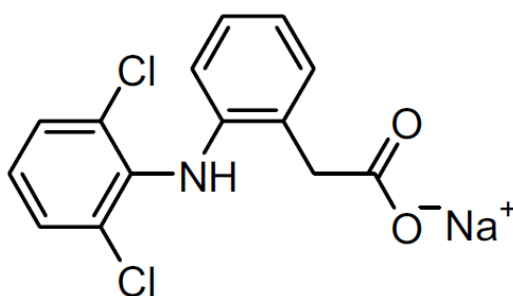


Figura 21. Molécula de Diclofenaco

El diclofenaco es un antiinflamatorio no esteroide (AINE) de uso general para daños musculoesqueléticos como la artritis. En España la marca comercial más conocida de este fármaco recibe el nombre de Voltaren. En la figura 21 se muestra la estructura, es poco soluble en agua y su capacidad de ionización es débil.

Tiene un elevado consumo, que se cifra en 940 t/año en el mundo, y debido a que aproximadamente un 15 % es excretado del cuerpo sin cambio alguno, y a su limitada biodegradabilidad, esta sustancia se encuentra comúnmente presente en el medio acuático a nivel mundial. Así, se ha encontrado en aguas residuales de varios países de Europa, en concentraciones superiores a 1,3 µg/L, pudiendo alcanzar niveles de hasta 8,5 µg/L (Álvarez, S., 2014).

A continuación, se recogen en la tabla 4 las propiedades más importantes de este fármaco:

Tabla 4. Propiedades básicas del diclofenaco

Fórmula	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Peso molecular	295,15 g/mol
Punto de fusión	287 °C
Solubilidad en agua	2,40 mg/L
pK _a	4,15

3.1.2.3. Agua ultrapura

Se utiliza para estos experimentos agua ultrapura, también llamada agua Milli-Q.

3.2. Métodos

3.2.1. Modo de operar

Con esta planta piloto, se puede trabajar tanto en continuo como en discontinuo. Este trabajo consta de una operación en batch, en la que se va a utilizar únicamente el fotorreactor, cuyo diagrama de flujo es el que se muestra en la figura 22.

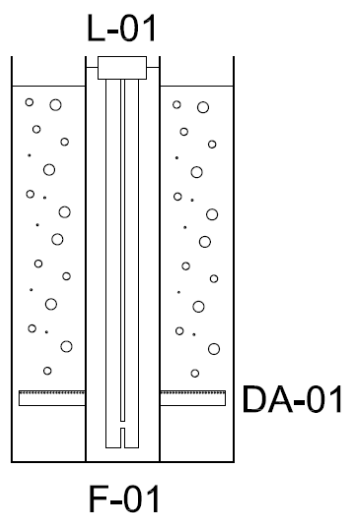


Figura 22. Diagrama de flujo del fotorreactor

Por lo tanto, las partes utilizadas en los experimentos realizados serán el fotorreactor (F-01), la lámpara de luz ultravioleta (L-01) y el difusor de aire (DA-01).

El fotorreactor (D-01) tiene un volumen útil de 10,9 L, por lo que introducimos esta cantidad de agua ultrapura con diferentes concentraciones de catalizador, TiO_2 , y del contaminante en estudio, el diclofenaco. En todo el proceso el difusor de aire (DA-01) está encendido, homogeneizando la muestra y a su vez, aportando el oxígeno necesario para mejorar la degradación del contaminante. Y por último la lámpara (L-01), que será encendida en algún momento en el transcurso de operación.

Durante los experimentos, se toman muestras cada cierto tiempo, siendo analizadas después en un cromatógrafo de gases y masas.

Los procesos realizados durante este trabajo se explican a continuación.

3.2.2. Isotermas de adsorción

La adsorción se describe generalmente por una isoterma. Las isotermas de adsorción indican como las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio, representando la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio.

Existen varios tipos de isotermas de adsorción, sin embargo, los investigadores usualmente utilizan las propuestas por Langmuir y Freundlich.

Para obtener estas isotermas, se opera de la siguiente manera:

- Se preparan muestras de 800 ml ± 1 con diferentes concentraciones de diclofenaco: 1, 2, 4, 6 y 8 $\mu\text{g/L}$. Estas muestras se preparan por dilución debido a que las balanzas del laboratorio no permiten pesar cantidades tan pequeñas, así que se procede de la siguiente manera, teniendo en cuenta el cálculo de errores:
 - Se pesa $1,6 \pm 0,1$ mg de diclofenaco y se disuelven en $1 \pm 0,001$ L, por lo que la concentración será:

$$C_0 = \frac{1,6 \pm 0,1 \text{ mg}}{1,000 \pm 0,001 \text{ L}} = 1,6 \pm 0,1 \text{ mg/L}$$

Tomando $V_1 = 0,50 \pm 0,01$ ml, se obtiene una masa de:

$$\begin{aligned} \text{masa}_{DCF} &= C_0 \cdot V_1 = \frac{1600 \pm 100 \mu\text{g}}{1000 \pm 1 \text{ ml}} \cdot (0,50 \pm 0,01 \text{ ml}) \\ &= 0,80 \pm 0,07 \mu\text{g} \end{aligned}$$

Luego diluyendo esta cantidad en $0,800 \pm 0,001$ L:

$$C_1 = \frac{0,80 \pm 0,07 \mu\text{g}}{0,800 \pm 0,001 \text{ L}} = 1,00 \pm 0,084 \mu\text{g/L}$$

De la misma manera, se obtienen las demás concentraciones.

Tomando un $V_2 = 1,00 \pm 0,01$ ml:

$$\begin{aligned} masa_{DCF} &= \frac{1600 \pm 100 \mu g}{1000 \pm 1 ml} \cdot (1,00 \pm 0,01 ml) \\ &= 1,60 \pm 0,12 \mu g \\ C_2 &= \frac{1,60 \pm 0,12 \mu g}{0,800 \pm 0,001 L} = 2,00 \pm 0,15 \mu g/L \end{aligned}$$

Tomando un $V_3 = 2,00 \pm 0,01$ ml:

$$\begin{aligned} masa_{DCF} &= \frac{1600 \pm 100 \mu g}{1000 \pm 1 ml} \cdot (2,00 \pm 0,01 ml) \\ &= 3,20 \pm 0,22 \mu g \\ C_3 &= \frac{3,20 \pm 0,22 \mu g}{0,800 \pm 0,001 L} = 4,0 \pm 0,3 \mu g/L \end{aligned}$$

Tomando un $V_4 = 3,00 \pm 0,01$ ml:

$$\begin{aligned} masa_{DCF} &= \frac{1600 \pm 100 \mu g}{1000 \pm 1 ml} \cdot (3,00 \pm 0,01 ml) \\ &= 4,80 \pm 0,32 \mu g \\ C_4 &= \frac{4,80 \pm 0,32 \mu g}{0,800 \pm 0,001 L} = 6,0 \pm 0,4 \mu g/L \end{aligned}$$

Tomando un $V_5 = 4,00 \pm 0,01$ ml:

$$\begin{aligned} masa_{DCF} &= \frac{1600 \pm 100 \mu g}{1000 \pm 1 ml} \cdot (4,00 \pm 0,01 ml) \\ &= 6,40 \pm 0,42 \mu g \\ C_2 &= \frac{6,40 \pm 0,42 \mu g}{0,800 \pm 0,001 L} = 8,0 \pm 0,5 \mu g/L \end{aligned}$$

- Se introduce en cada vaso de precipitados con las diferentes concentraciones, un sistema de aireación para homogeneizar y tener suficiente oxígeno, como se muestra en la figura 23.



Figura 23. Vasos de precipitados con difusores

- Se mantiene constante la concentración de catalizador, $2,00 \pm 0,13$ mg/L de TiO_2 .
- Se toma una muestra inicial, otra a los 30 minutos de operación, cuando se haya estabilizado el pH y la cantidad de oxígeno.
- Hay que dejarlo el tiempo suficiente hasta que se obtenga la concentración de equilibrio, aproximadamente unas 7 u 8 horas.
- Coger otra muestra final, y analizar las muestras obtenidas.

3.2.2.1. *Isoterma de Langmuir*

Primero se intenta ajustar a la isoterma de Langmuir, la cual representa gráficamente la cantidad de soluto adsorbido (g adsorbato/g adsorbente) frente a la concentración de adsorbato en la fase fluida.

El modelo de la isoterma de Langmuir, que corresponde a una adsorción monocapa, se representa como:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad [1]$$

Donde:

q_e : cantidad de adsorbato que puede adsorberse por unidad de masa de adsorbente ($\mu\text{g}_{\text{DCF}}/\text{mg}_{\text{cat}}$)

q_{max} : máxima cantidad de adsorbato que puede adsorberse por unidad de masa de adsorbente ($\mu\text{g}_{\text{DCF}}/\text{mg}_{\text{cat}}$)

K_L : constante de equilibrio de adsorción de Langmuir

C_e : concentración de contaminante disuelto en el equilibrio ($\mu\text{g}/\text{L}$)

Esta ecuación se puede ordenar para obtener la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\text{max}}} + \frac{1}{q_{\text{max}}} C_e \quad [2]$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\text{max}}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\text{max}}} \quad [3]$$

De esta manera, se representa el inverso de la concentración de contaminante frente al inverso de la masa adsorbida, para poder determinar los valores mencionados (Sannino et al., 2013).

3.2.2.2. *Isoterma de Freundlich*

Otra de las isotermas de adsorción, también muy utilizadas por los investigadores, es la isoterma de Freundlich, que puede definirse como una deposición bicapa. Esta está representada por una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto.

Esta isoterma se representa por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad [4]$$

Donde:

q_e : cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de catalizador ($\mu\text{g}_{\text{DCF}}/\text{mg}_{\text{cat}}$)

C_e : concentración de contaminante disuelto en el equilibrio ($\mu\text{g}/\text{L}$)

K_F : constante de adsorción de Freundlich

n: constante indicativa de intensidad de adsorción (entre 2 y 10 representa buena intensidad de adsorción)

En este caso, hay que representar la concentración de DCF en el equilibrio, frente a la cantidad de contaminante adsorbido por cantidad de catalizador. Y determinar los valores de las constantes, se utiliza esta ecuación en forma logarítmica, obtenida al linealizar la ecuación [4]:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad [5]$$

La representación gráfica de $\log(q_e)$ frente a $\log(C_e)$ proporciona una línea recta cuya pendiente es n, pudiéndose obtener el valor de K_F a partir de la ordenada en el origen. Estos parámetros son característicos de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato puestos en contacto (Fei et al., 2017).

3.2.3. Cinética de fotodestrucción catalítica del DCF

Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el contaminante. Este mecanismo viene dado por la ecuación:

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = r(C) \cdot W_{cat} \quad [6]$$

Donde:

V: Volumen del reactor (L)

dC/dt: concentración de contaminante en función del tiempo (mg/L o $\mu\text{g/L}$)

r: velocidad de reacción (mg/L·min o $\mu\text{g/L}\cdot\text{min}$)

Wcat: cantidad de catalizador (g o mg)

Como las condiciones iniciales son $t=0$ y $C=C_i$, la expresión cinética es:

$$-r = k_r \cdot f_c \quad [7]$$

Siendo:

$$f_c = \frac{K[C]}{1 + K[C]} \quad [8]$$

Por lo que finalmente queda la siguiente ecuación:

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = -k_r \left(\frac{K[C]}{1 + K[C]} \right) \cdot W_{cat} \quad [9]$$

Donde k_r es la constante de velocidad de reacción, y K_L es la constante de adsorción de Langmuir del compuesto, en este caso del diclofenaco. Los valores de estas constantes están influenciados por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de la radiación, además de las propiedades de los compuestos involucrados.

Reordenando esta ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = -k_r \left(\frac{K[C]}{1 + K[C]} \right) \cdot \frac{W_{cat}}{V} \quad [10]$$

Estas constantes se pueden calcular a partir de la representación del inverso de la velocidad de reacción, frente al inverso de la concentración, cuya gráfica se asemeja a una línea recta dada por la ecuación (Sannino et al., 2013):

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r K} \cdot \frac{V}{W_{cat}} \cdot \frac{1}{[C]} + \frac{1}{k_r} \cdot \frac{V}{W_{cat}} \quad [11]$$

Se calculan estos valores mediante la pendiente y la ordenada en el origen.

También se intenta ajustar esta cinética de degradación mediante el mecanismo de Freundlich, donde ahora f_c es:

$$f_c = C^{1/n} \quad [12]$$

Obteniendo a siguiente ecuación:

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = -k_r \cdot C^{1/n} \cdot W_{cat} \quad [13]$$

Donde k_r es la constante de velocidad de reacción, y n es la constante indicativa de la intensidad de adsorción:

Reordenando esta ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = -k_r \cdot C^{1/n} \cdot \frac{W_{cat}}{V} \quad [14]$$

En este caso, se representa la concentración de DCF en el equilibrio, frente a la velocidad de reacción. Y para determinar los valores de las constantes, se utiliza esta ecuación en forma logarítmica, obtenida al linealizar la ecuación [14]:

$$\log r = \log \left(k_r \cdot \frac{W_{cat}}{V} \right) + \frac{1}{n} \cdot \log C \quad [15]$$

De esta manera, se obtiene el valor de n mediante la pendiente de la recta, y la constante de la velocidad de reacción con la ordenada en el origen.

Se empieza esta cinética realizando tres experimentos, en el primero se tiene una concentración de TiO_2 de 54 mg/L y una concentración de diclofenaco de 2,40 mg/L. Este primer ensayo se realiza de forma preliminar, para ver el funcionamiento del equipo y ver que todo funciona correctamente. La lámpara de luz ultravioleta se enciende el segundo día, manteniendo el fotorreactor el primer día tapado para no recibir ningún tipo de luz exterior y de este modo determinar la fracción de diclofenaco adsorbida.

En el segundo y tercer ensayo, se utilizan las mismas concentraciones, de 2,06 $\mu\text{g/L}$ de diclofenaco y 0,52 mg/L de TiO_2 . La única diferencia entre estos dos ensayos, es que en el primero se enciende la lámpara de luz ultravioleta en el segundo día de empezar la reacción (y teniéndolo tapado el primer día como en el primer experimento) y en el otro ensayo se enciende esta lámpara desde el primer día, dejando un tiempo sin encender la fuente de UV para saturar el adsorbente con el adsorbato. En este caso se ve la gran dependencia de la reacción con la radiación ultravioleta.

3.2.3.1. Experimento 1 ($C_{DCF} = 2,40 \pm 0,14$ mg/L y $C_{TiO_2} = 0,054 \pm 0,003$ g/L)

Se empieza el experimento llenando el fotorreactor con agua ultrapura con una concentración de TiO_2 de $0,054 \pm 0,003$ g/L y una concentración de diclofenaco de $2,40 \pm 0,14$ mg/L. Este primer ensayo se realiza de forma preliminar, las concentraciones son elegidas por estudios realizados por **C. Sarasidis et al, 2014**, que establece una relación de contaminante y catalizador.

Se van cogiendo muestras cada cierto tiempo durante los tres días posteriores, encendiendo la lámpara de luz ultravioleta a los 1005 minutos aproximadamente. Las muestras se recogen en frascos pequeños, como los que se ilustran en la figura 24.



Figura 24. Frascos donde se guardan las muestras a analizar

Mediante una pipeta, se toman muestras de $50,0 \pm 0,1$ ml de disolución. A continuación se añade NaCl 35% en peso, para una mejor conservación de la muestra, y se agita hasta que se disuelva completamente, como se muestra en la figura 25. Por último, se mide el pH, para comprobar que tenemos un intervalo de $3,00 \pm 0,05$, donde la muestra no se degrada, y se guardan a $-6^\circ C$ hasta el día del análisis.



Figura 25. Vaso con la muestra disolviendo NaCl en un agitador

3.2.3.2. Experimento 2 ($C_{DCF} = 2,06 \pm 0,27 \mu\text{g/L}$ y $C_{TiO_2} = 0,52 \pm 0,04 \text{ mg/L}$)

En el segundo ensayo, se procede de la misma manera, pero cambiando las concentraciones. La concentración del contaminante y del catalizador estará ahora en un rango mil veces menor. De acuerdo con los estudios realizados por **Verlicchi et al, 2012**, las concentraciones típicas de DCF en aguas hospitalarias se encuentran en el rango de 0,17 a 0,53 $\mu\text{g/L}$. De esta manera, y para evitar el apantallamiento que puede producirse por tener concentraciones altas de catalizador, se ha tomado para este ensayo una concentración de DCF de $2,06 \pm 0,27 \mu\text{g/L}$ y, de acuerdo a la relación establecida por los estudios realizados por **C. Sarasidis et al, 2014**, se toma una concentración de TiO_2 de $0,52 \pm 0,04 \text{ mg/L}$.

La disolución con dicha concentración de diclofenaco, hay que prepararla por dilución, las balanzas del laboratorio no nos permiten pesar tan poca cantidad, así que lo hacemos de la siguiente manera:

- Se pesa una cantidad de diclofenaco de $1,5 \pm 0,1 \text{ mg}$ y se disuelven en $1 \pm 0,001 \text{ L}$, por lo que la concentración será;

$$C_0 = \frac{1,5 \pm 0,1 \text{ mg}}{1,000 \pm 0,001 \text{ L}} = 1,5 \pm 0,1 \text{ mg/L}$$

Tomando $V_1 = 15 \pm 0,1$ ml, se obtiene una masa de:

$$\begin{aligned} \text{masa}_{DCF} &= C_0 \cdot V_1 = \frac{1500 \pm 100 \mu\text{g}}{1000 \pm 1 \text{ ml}} \cdot (15,0 \pm 0,1 \text{ ml}) = \\ &= 22,5 \pm 1,7 \mu\text{g} \end{aligned}$$

Esta cantidad se diluye en 10,9 L que es la capacidad del reactor. Hay que introducir el agua de varias veces, con una garrafa de $2 \pm 0,1$ L, por lo que esta garrafa es usada 6 veces, luego se tiene $10,9 \pm 0,6$ L. La concentración que habrá en el fotorreactor será:

$$C_{DCF} = \frac{22,5 \pm 1,7 \mu\text{g}}{10,9 \pm 0,6 \text{ L}} = 2,06 \mu\text{g/L} \pm 0,27$$

Para el TiO_2 se pesa una cantidad de $5,7 \pm 0,1$ mg, por lo que en $10,9 \pm 0,6$ L hay una concentración de $0,52 \pm 0,04$ mg/L.

Una vez preparado el fotorreactor, se van tomando muestras cada cierto tiempo durante los tres días posteriores. En el segundo día, a unos 1465 minutos se enciende la lámpara de luz ultravioleta.

Las muestras en este caso, se filtran con un filtro de $0,22 \mu\text{m}$ para quitar el sólido, después se preparan con un 35% en peso de NaCl y un pH de $3,00 \pm 0,05$, y se guardan a -6°C hasta su análisis.

3.2.3.3. Experimento 3 ($C_{DCF} = 2,06 \pm 0,27 \mu\text{g/L}$ y $C_{\text{TiO}_2} = 0,52 \pm 0,04 \text{ mg/L}$)

Para realizar el 3^{er} ensayo, se utilizan las mismas concentraciones ($2,06 \pm 0,27 \mu\text{g/L}$ de diclofenaco y $0,52 \pm 0,04 \text{ mg/L}$ de TiO_2). En este caso, al comprobar la dependencia del grado de degradación con la radiación de luz ultravioleta, se hace el experimento con la luz encendida desde el principio, de esta manera, estudiamos de forma conjunta los fenómenos de adsorción con los de fotocatalisis.

Y se procede de la misma manera, se llena el fotorreactor con dichas concentraciones, y se enciende la lámpara. Se toman muestras cada cierto tiempo durante dos días.

Las muestras se preparan filtrándolas, con un 35 % en peso de NaCl, un pH de $3,00 \pm 0,05$ y guardándolas a -6°C hasta su análisis.

3.2.4. Análisis

Todas las muestras recogidas durante el trabajo en el laboratorio, son analizadas mediante un cromatógrafo de gases-masas (Agilent 7890B System GC, acoplado a una MSD de 5977A) como el que se muestra en la figura 26.



Figura 26. Cromatógrafo GC-MS

El cromatógrafo empieza el análisis con la fibra de desorción en modo split/splitless a 250°C en la entrada. Una fibrilla de inyección de SPME, de 0,75 mm de diámetro interior, es usada como liner (trazador de líneas). Una columna capilar de GC HP-5MS (30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno, $0.25\ \mu\text{m}$ espesor) es utilizada para la separación cromatográfica con un gas portador a un flujo constante de 1,2 mL/min. La temperatura del inyector se establece a 250°C , mientras que la temperatura del horno del GC aumenta de 70°C a 120°C , a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, luego a 250°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y por último a 300°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El tiempo de análisis total para cada serie de GC es de 33,5 min.

La detección de masas se obtiene en modo de ionización de impacto de electrones (70 eV) con la supervisión de iones seleccionados (SIM) y un retraso del filamento de 12 minutos. Las temperaturas de la interfaz de GC-MS, de las fuentes de iones y de captación se fijan a 280, 230 y 150 °C, respectivamente.

El cromatógrafo se pone a punto con una columna HP-5MS y una fibrilla de SPME 50/30UM DVB/CAR/PDMS (2CM), y se colocan los viales de las muestras en el aparato, el cual tarda en hacer un análisis completo de cada muestra unas 3 horas.

La adquisición de datos fue realizada por el software de Agilent Technology Mass Hunter B.07.03.2129.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Isotermas de adsorción

4.1.1. Isotherma de Langmuir

Después de realizar los pasos descritos en el punto 2.2.2, donde se tienen cinco vasos de precipitados de 1 L, con concentraciones de diclofenaco de 1, 2, 4, 6 y 8 $\mu\text{g/L}$, cada uno de ellos con concentraciones de TiO_2 de 2 mg/L . En estos vasos de precipitados permanece la disolución unas 7 u 8 horas, hasta alcanzar la concentración de equilibrio, y se toman muestras de cada uno de ellos, obteniendo los siguientes resultados para la Isotherma de Langmuir, mostrados en la figura 27.

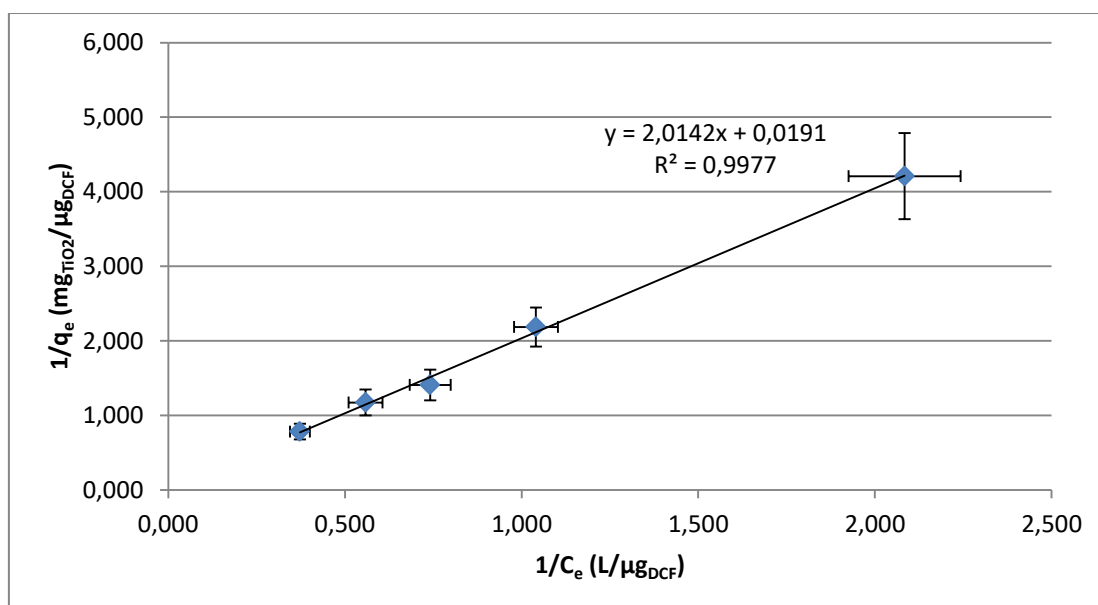


Figura 27. Isotherma de Langmuir del sistema TiO_2/DCF

Se puede observar que los datos se aproximan perfectamente a una isoterma de Langmuir, ya que se tiene una relación lineal con una elevada regresión al representar el inverso de la masa adsorbida frente al inverso de la concentración final de diclofenaco.

El modelo de la isoterma de Langmuir se representa de la siguiente manera:

$$y = \frac{1}{K_L q_{max}} x + \frac{1}{q_{max}}$$

Donde “x” representará el inverso de la concentración de diclofenaco, e “y” el inverso de la masa adsorbida.

La ecuación que ofrece la gráfica es:

$$y = 2,0142x + 0,0191$$

Y ya podemos calcular el valor los valores de las constantes q_{max} y K_L :

$$\frac{1}{q_{max}} = 0,0191 \rightarrow q_{max} = 52,36 \mu g_{DCF}/mg_{TiO_2}$$

$$\frac{1}{q_{max} K_L} = 2,0142 \rightarrow K_L = 9,48 \cdot 10^{-3} L/\mu g_{DCF}$$

4.1.2. Isoterma de Freundlich

Se intenta ajustar ahora los datos obtenidos para la isoterma de Freundlich.

En este caso, se representa el logaritmo de la concentración de DCF frente al logaritmo de la masa adsorbida de DCF por cantidad de catalizador, obteniendo la gráfica que se muestra en la figura 28.

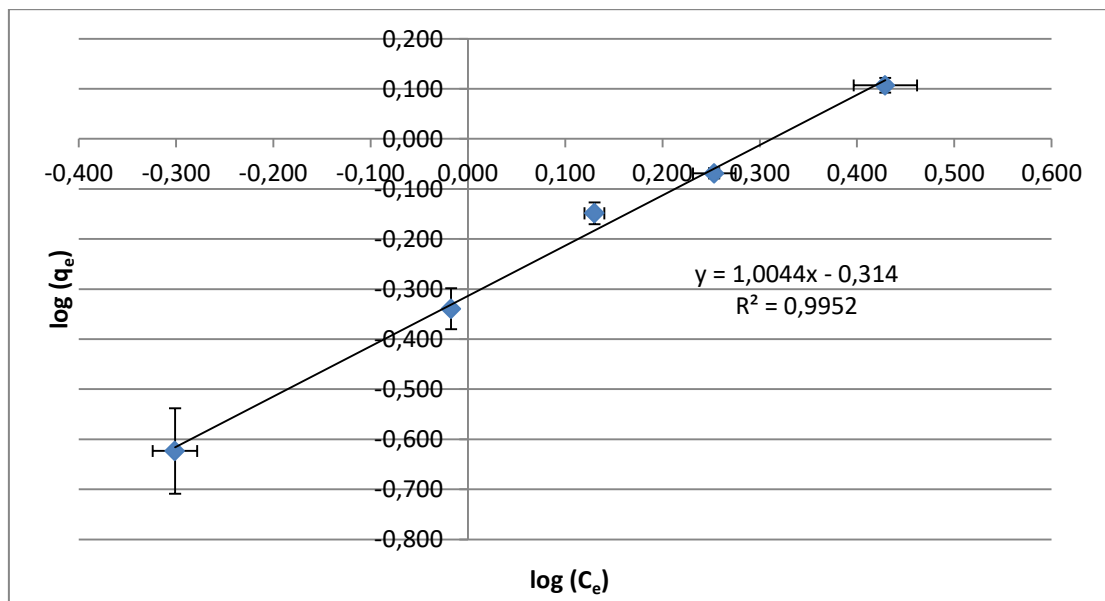


Figura 28. Isoterma de Freundlich del sistema TiO_2/DCF

En el modelo propuesto por Freundlich, se obtiene también una gráfica lineal, donde $R^2=0,9952$, es muy similar al valor de R^2 obtenido por Langmuir.

Se obtienen los valores de la constante de adsorción K_F y n con la ecuación de la recta:

$$y = 1,0044x - 0,314$$

Y la ecuación que representa este modelo:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

Donde el eje de las ordenadas representa $\log q_e$, y el eje de abscisas representa $\log C_e$. Se obtienen los siguientes valores:

$$n = 0,9956$$

$$K_F = 0,485 \mu g_{DCF}^{(1-\frac{1}{n})} \cdot L^{(\frac{1}{n})} / mg_{TiO_2}$$

Por lo tanto, al obtener que $n \approx 1$, el modelo de Freundlich equivale al modelo de Langmuir, esto quiere decir que la adsorción que ocurre es monocapa.

Comparando los resultados de este trabajo con los obtenidos en otros estudios, por ejemplo **Krajisnik, et al, 2011**, revela que la adsorción de DCF sobre zeolita modificada con cloruro de cetilpiridinio, sigue una adsorción de Langmuir. En otro caso, **Czech & Oleszczuk, 2016**, investiga la adsorción del DCF en nanotubos de carbono, también sigue el modelo de Langmuir, pero ambos valores de las constantes difieren de los calculados en este trabajo.

En cambio, el estudio de **Scheytt, et al, 2005** se basa en la adsorción de varios productos farmacéuticos en sedimentos arenosos, éste demuestra que el diclofenaco sigue el modelo cinético de Freundlich, y además, este compuesto obtiene los valores más bajos de coeficientes de adsorción frente a los demás.

Otros investigadores, como **Yalei, et al 2016** dice que dicha adsorción en disulfuro de molibdeno (MoS_2), se ajusta a una cinética de pseudo-segundo orden,

siguiendo el modelo de Boyd, y por lo tanto, diferente tanto al de Langmuir como al de Freundlich.

4.2. Cinética de fotodestrucción catalítica del DCF

4.2.1. Experimento 1 ($C_{DCF} = 2,40 \pm 0,14$ mg/L y $C_{TiO_2} = 0,054 \pm 0,003$ g/L)

En el primer experimento, se tiene el fotorreactor con una disolución compuesta de agua ultrapura, y concentraciones de diclofenaco de $2,40 \pm 0,14$ mg/L y de TiO_2 de $0,054 \pm 0,003$ g/L. El fotorreactor se mantiene con el difusor homogeneizando la mezcla, y el primer día tapado con una bolsa negra para no recibir ningún tipo de luz exterior, hasta que se enciende la lámpara de luz ultravioleta el segundo día del experimento.

Una vez realizado esto, y tomando muestras cada cierto tiempo, se pone a punto el cromatógrafo y se preparan las muestras.

En la figura 29 se muestran los resultados obtenidos en este primer ensayo.

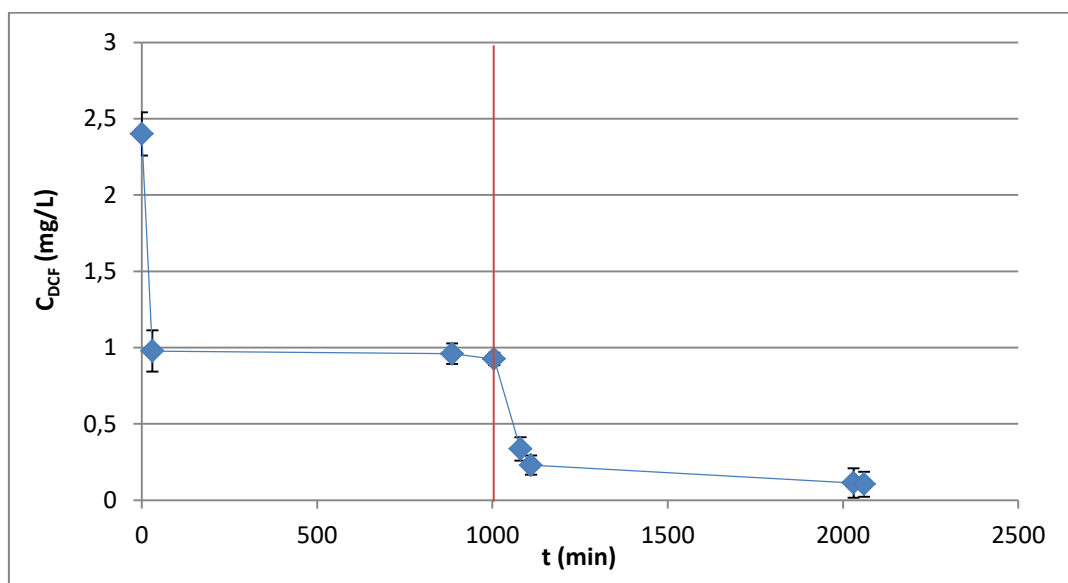


Figura 29. Gráfica de la degradación de concentración de DCF en el experimento 1

En este primer ensayo, se puede ver como disminuye la concentración en las primeras horas de experimento, sin necesidad de ningún tipo de luz exterior, el contaminante se adsorbe sobre el TiO_2 hasta reducir la concentración de DCF al 60%. Se puede ver cómo en las próximas 16 horas (donde no se ha tomado muestras) permanece estable hasta el encendido de la lámpara (lo que indica que el equilibrio de adsorción ya se alcanza en torno a los 10 minutos de iniciado el ensayo).

Una vez encendida la lámpara UV (a los 1005 minutos exactamente) baja drásticamente la concentración de DCF en la solución en las primeras dos horas, y finalmente vuelve a ser prácticamente estable hasta conseguir una degradación de DCF de un 88,81%.

Se obtiene una eliminación casi completa de contaminante, y además se puede observar como el equilibrio de adsorción se alcanza muy pronto, lo que conlleva a poder disminuir el tiempo necesario de tratamiento del sistema.

Se intenta ajustar este primer experimento a una cinética de Langmuir-Hinshelwood, se calcula la constante cinética representando el inverso de la velocidad de reacción frente al inverso de la concentración, que se representa en la figura 30.

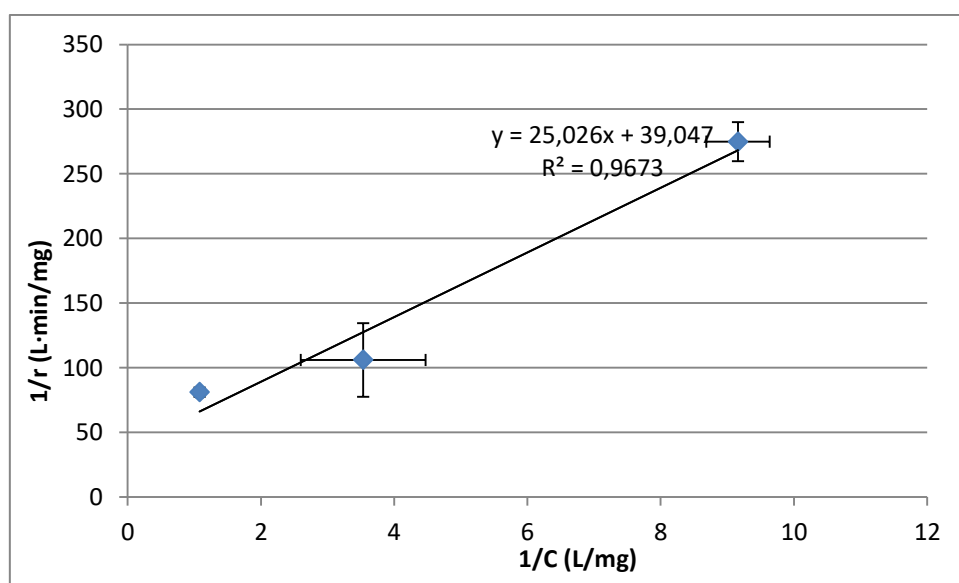


Figura 30. Gráfica de la cinética de degradación según Langmuir en el experimento 1

Se obtiene la siguiente ecuación, con un valor de $R^2=0,9673$:

$$y = 25,026x + 39,047$$

Sabiendo que esta cinética se rige por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{r1}K_1} \cdot \frac{V}{W_{cat}} \cdot \frac{1}{[C]} + \frac{1}{k_{r1}} \cdot \frac{V}{W_{cat}}$$

Se puede calcular k_{r1} , la constante de la velocidad de reacción y K_1 , la constante de adsorción del DCF:

$$\frac{1}{k_{r1}} \cdot \frac{V}{W_{cat}} = 39,047 \rightarrow k_{r1} = 0,474 \text{ mg}_{DCF}/(\text{g}_{TiO_2} \cdot \text{min})$$

$$\frac{1}{k_{r1}K_1} \cdot \frac{V}{W_{cat}} = 25,026 \rightarrow K_1 = 1,561 \text{ L/mg}_{DCF}$$

Se intenta ahora ajustar este experimento a la cinética de Freundlich, en el cual se representa el $\log(C)$ frente al $\log(r)$, que se muestra en la figura 31.

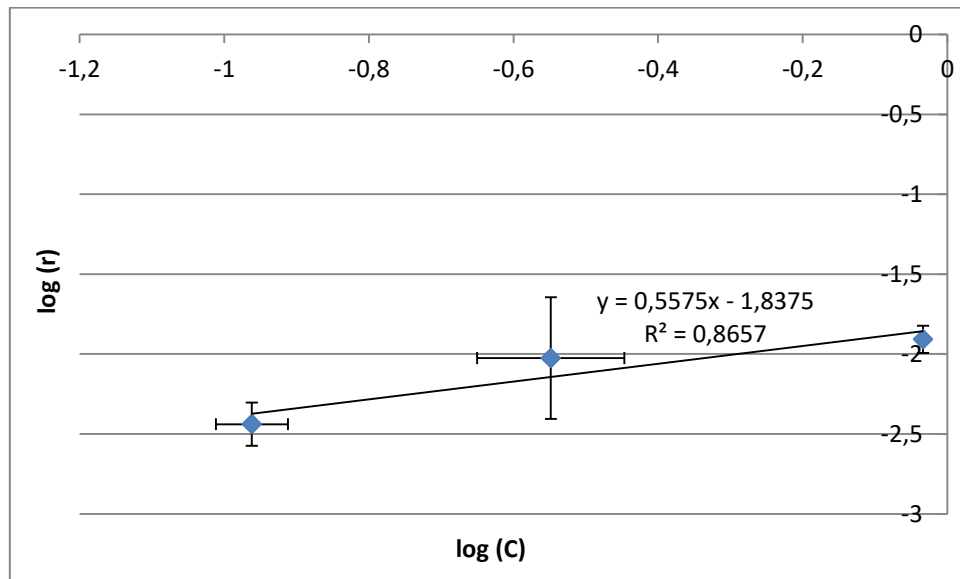


Figura 31. Gráfica de la cinética de degradación según Freundlich en el experimento 1

Se obtiene la siguiente ecuación de una recta, con una $R^2=0,8657$:

$$y = 0,5575x - 1,8375$$

Sabiendo que esta cinética se rige por la siguiente ecuación:

$$\log r = \log \left(k_{r1} \cdot \frac{W_{cat}}{V} \right) + \frac{1}{n_1} \cdot \log C$$

Se puede calcular k_{r1} , la constante de la velocidad de reacción y n_1 , la constante indicativa de adsorción:

$$\frac{1}{n_1} = 0,5575 \rightarrow n_1 = 1,79$$

$$\log \left(k_{r1} \cdot \frac{W_{cat}}{V} \right) = -1,8375 \rightarrow k_{r1} = 7,85 \cdot 10^{-4} \text{ mg}_{DCF}^{(1-\frac{1}{n_1})} \cdot L^{\left(\frac{1}{n_1}\right)} / \text{g}_{TiO_2} \cdot \text{min}$$

4.2.2. Experimento 2 ($C_{DCF} = 2,06 \pm 0,27 \mu\text{g/L}$ y $C_{TiO_2} = 0,52 \pm 0,04 \text{ mg/L}$)

En el experimento 2, hacemos la misma operación que en el primero, la única diferencia es que se tiene una concentración de diclofenaco de $2,06 \pm 0,27 \text{ mg/L}$ y una concentración de TiO_2 $0,52 \pm 0,04 \text{ mg/L}$. Se tiene el fotorreactor tapado con una bolsa el primer día y se enciende la lámpara de luz UV el segundo día.

Una vez hecho esto, se pone a punto el cromatógrafo y se preparan las muestras en viales de 17 ml para analizar.

En la figura 32, se muestran los resultados obtenidos.

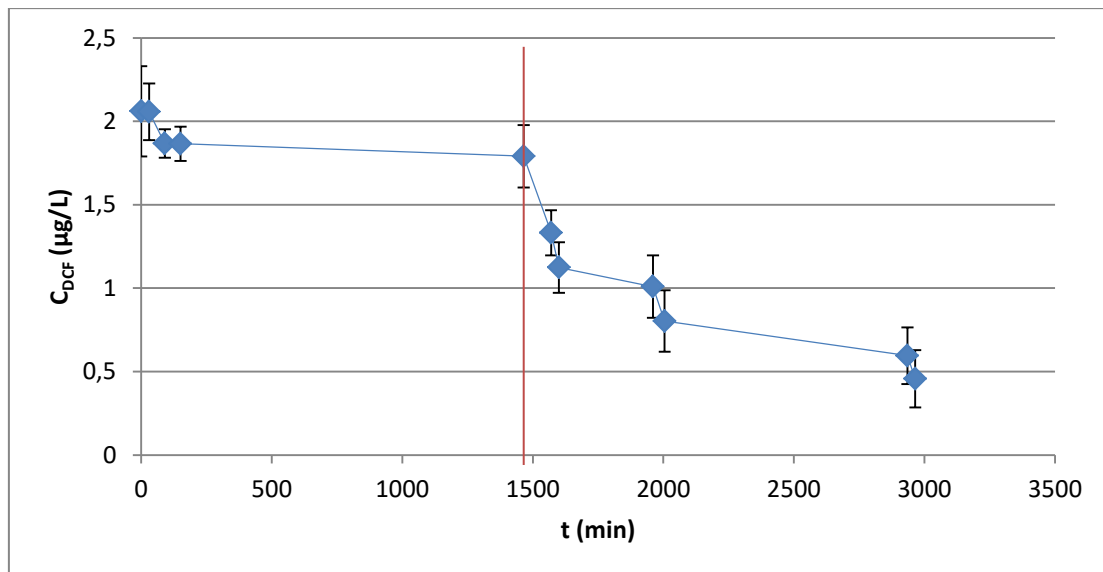


Figura 32. Gráfica de la degradación de DCF en el experimento 2

Como se puede comprobar, la concentración de DCF baja ligeramente nada más empezar el experimento, hasta una concentración aproximadamente de 1,8 µg/L, momento en el que se alcanza el equilibrio de adsorción. Una vez llegado a este punto, se mantiene prácticamente estable las próximas 25 horas, hasta que se enciende la lámpara UV (a los 1465 min), donde se puede apreciar notablemente una bajada de concentración más acusada, disminuyendo de los 1,8 µg/L hasta 0,46 µg/L después de otros 1500 min de fotocatalísis.

En este ensayo, se tiene una eliminación fotocatalítica de diclofenaco de un 74,51 %.

Asemejando este segundo experimento a una cinética de Langmuir-Hinshelwood, y realizando los mismos pasos que para el experimento anterior, se obtiene la gráfica que se muestra en la figura 33.

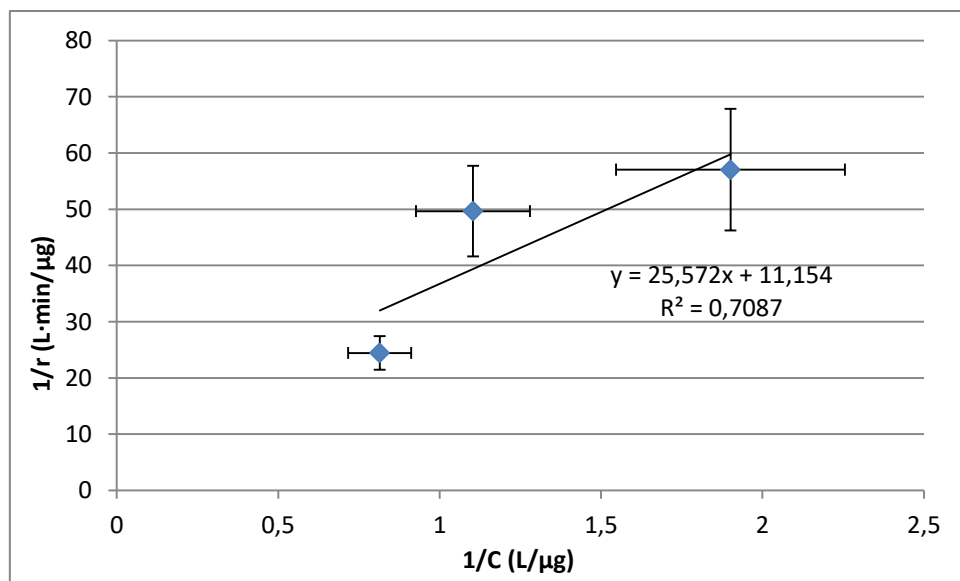


Figura 33. Gráfica de la cinética de degradación según Langmuir del experimento 2

Y se obtiene la siguiente ecuación de una recta con una $R^2=0,7087$:

$$y = 25,572x + 11,154$$

Sabiendo que esta cinética se rige por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{r2}K_2} \cdot \frac{V}{W_{cat}} \cdot \frac{1}{[C]} + \frac{1}{k_{r2}} \cdot \frac{V}{W_{cat}}$$

Se calculan las constantes k_{r2} y K_2 :

$$\frac{1}{k_{r2}} \cdot \frac{V}{W_{cat}} = 11,154 \rightarrow k_{r2} = 0,172 \mu g_{DCF}/(mg_{TiO_2} \cdot min)$$

$$\frac{1}{k_{r2}K_2} \cdot \frac{V}{W_{cat}} = 25,572 \rightarrow K_2 = 0,437 L/\mu g_{DCF}$$

Para ajustarlo con Freundlich, se representa el $\log(C)$ frente al $\log(r)$ para este experimento, que se muestra en la figura 34.

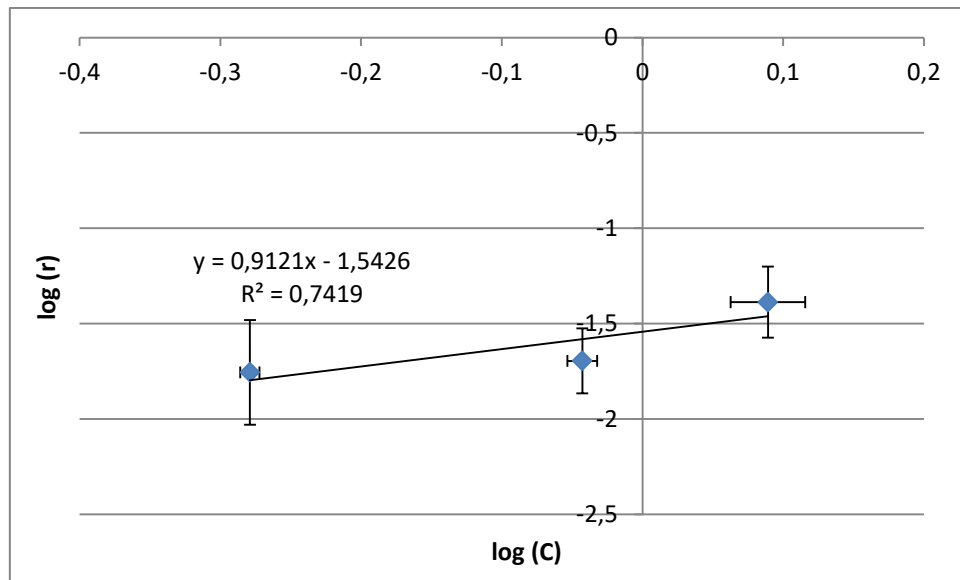


Figura 34. Gráfica de la cinética de degradación según Freundlich en el experimento 2

Se obtiene la siguiente ecuación de una recta, con una $R^2=0,7419$:

$$y = 0,9121x - 1,5426$$

Sabiendo que esta cinética se rige por la siguiente ecuación:

$$\log r = \log \left(k_{r2} \cdot \frac{W_{cat}}{V} \right) + \frac{1}{n_2} \cdot \log C$$

Se puede calcular k_{r2} y n_2 :

$$\frac{1}{n_2} = 0,9121 \rightarrow n_2 = 1,096$$

$$\log\left(k_{r2} \cdot \frac{W_{cat}}{V}\right) = -1,5426 \rightarrow k_{r2} = 0,015 \mu g_{DCF} \left(1 - \frac{1}{n_2}\right) \cdot L^{\left(\frac{1}{n_2}\right)} / mg_{TiO_2} \cdot min$$

4.2.3. Experimento 3 ($C_{DCF} = 2,06 \pm 0,27 \mu g/L$ y $C_{TiO_2} = 0,52 \pm 0,04 mg/L$)

En el experimento 3, tenemos las mismas concentraciones, $2,06 \pm 0,27 mg/L$ de diclofenaco, y $0,52 \pm 0,04 mg/L$ de TiO_2 . En este caso la lámpara está encendida todo el experimento.

Poniendo a punto el cromatógrafo como en los experimentos anteriores, se obtienen los resultados que se muestran en la figura 35.

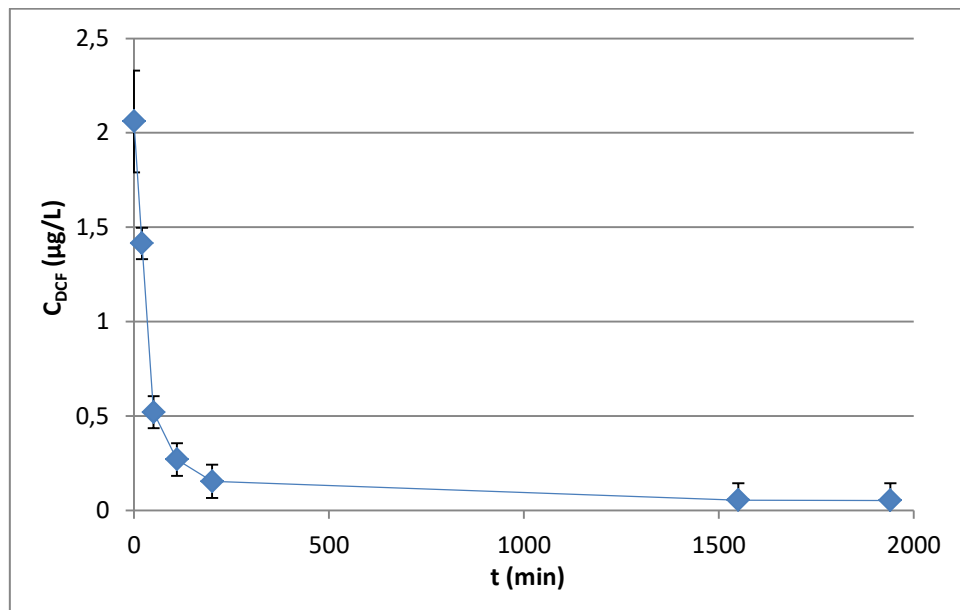


Figura 35. Gráfica de degradación del DCF en el experimento 3

En este ensayo, se comprueba cómo en solo dos días que está funcionando el experimento, se produce una eliminación del diclofenaco de un 97,45 %, donde pasados 200 min, se alcanza más del 90 % de su eliminación.

Volviendo a obtener la gráfica correspondiente para sacar los valores de las constantes, que se muestra en la figura 36:

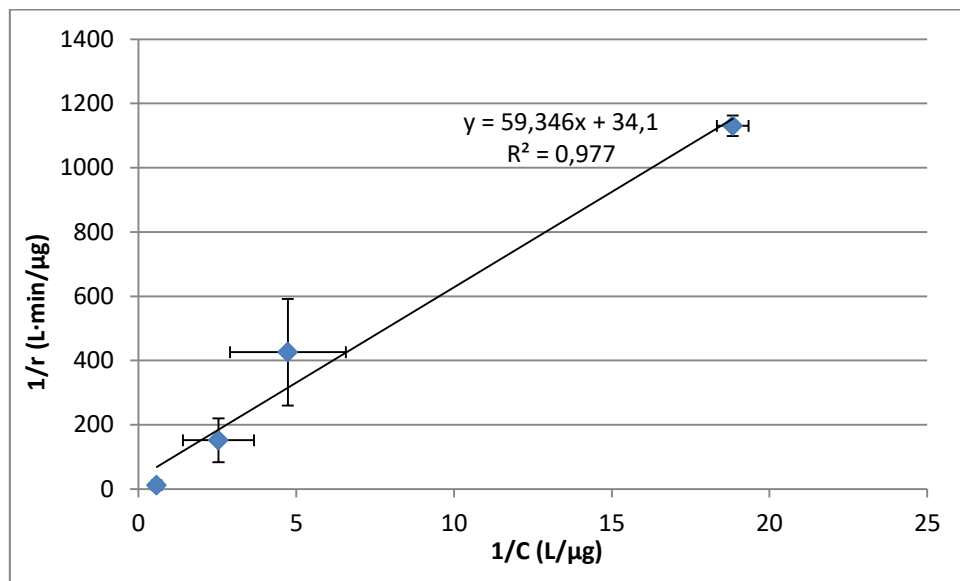


Figura 36. Gráfica de la cinética de degradación según Langmuir del experimento 3

Se obtiene la siguiente ecuación de la recta, con una $R^2=0,977$:

$$y = 59,346x + 34,1$$

Sabiendo que una cinética de orden 1 se rige por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{r3}K_3} \cdot \frac{V}{W_{cat}} \cdot \frac{1}{[C]} + \frac{1}{k_{r3}} \cdot \frac{V}{W_{cat}}$$

Se calculan k_{r3} y K_3 :

$$\frac{1}{k_{r3}} \cdot \frac{V}{W_{cat}} = 34,1 \rightarrow k_{r3} = 0,056 \mu g_{DCF}/(mg_{TiO_2} \cdot min)$$

$$\frac{1}{k_{r3}K_3} \cdot \frac{V}{W_{cat}} = 59,346 \rightarrow K_3 = 0,609 L/\mu g_{DCF}$$

Para ajustarlo con Freundlich, se representa el $\log(C)$ frente al $\log(r)$ para este experimento, que se muestra en la figura 37.

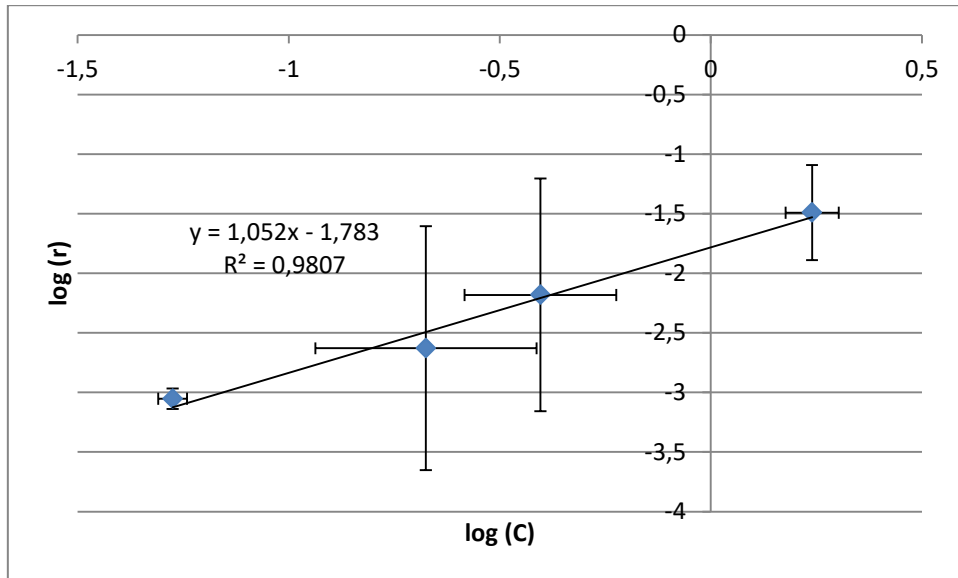


Figura 37. Gráfica de la cinética de degradación según Freundlich en el experimento 3

Se obtiene la siguiente ecuación de una recta, con una $R^2=0,9807$:

$$y = 1,052x - 1,783$$

Sabiendo que esta cinética se rige por la siguiente ecuación:

$$\log r = \log \left(k_{r3} \cdot \frac{W_{cat}}{V} \right) + \frac{1}{n_3} \cdot \log C$$

Se puede calcular k_r y n :

$$\frac{1}{n_3} = 1,783 \rightarrow n_3 = 0,561$$

$$\log \left(k_{r3} \cdot \frac{W_{cat}}{V} \right) = -1,5426 \rightarrow k_{r3} = 0,015 \mu g_{DCF}^{\left(1-\frac{1}{n_3}\right)} \cdot L^{\left(\frac{1}{n_3}\right)} / mg_{TiO_2} \cdot min$$

Una vez realizados los tres experimentos, se comprueba que se obtiene una mayor eliminación de contaminante en el tercero, donde se enciende la lámpara UV desde el principio, luego tiene sentido que obtengamos un mayor porcentaje de degradación, porque esta radiación favorece en gran medida esta reacción.

Después de realizar los experimentos, se obtiene los siguientes resultados para Langmuir-Hinshelwood y para Freundlich, que se recogen en la tabla 5.

Tabla 1. Resumen de resultados obtenidos

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Concentración DCF	2,40 mg/L	2,06 µg/L	2,06 µg/L
Concentración TiO ₂	0,054 g/L	0,52 mg/L	0,52 mg/L
Eliminación DCF	88,81%	74,51%	97,45%
Cinética de Langmuir-Hinshelwood			
R ²	0,9673	0,7087	0,9753
K _L	1,561·10 ⁻³ L/mg _{DCF}	0,437 L/µg _{DCF}	0,609 L/µg _{DCF}
k _r	0,474 mg _{DCF} /g _{TiO2} ·min	0,172 µg _{DCF} /mg _{TiO2} ·min	0,056 µg _{DCF} /mg _{TiO2} ·min
Cinética de Freundlich			
R ²	0,8657	0,7419	0,9807
n	1,79	1,096	0,561
k _r	7,85·10 ⁻⁴ mg _{DCF} ^(1-1/n₁) L ^(1/n₁) /g _{TiO2} ·min	0,015 µg _{DCF} ^(1-1/n₂) L ^(1/n₂) /mg _{TiO2} ·min	0,015 µg _{DCF} ^(1-1/n₃) L ^(1/n₃) /mg _{TiO2} ·min

Comparando las dos cinéticas utilizadas, en cuanto al valor de R² se obtienen valores similares para las dos cinéticas, lo que quiere decir que se tienen buenas regresiones lineales para ambos modelos. En cuanto a los resultados que se obtienen para Freundlich, los valores de n se pueden aproximar a 1, así que la constante de la velocidad de reacción en Freundlich, se puede comparar con el producto de la constante de velocidad de reacción por la constante de adsorción de Langmuir:

- Para el experimento 1:

$$\text{Langmuir: } k_r \cdot K_L = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ L/g}_{\text{TiO}_2}\cdot\text{min}$$

$$\text{Freundlich: } k_r = 7,85 \cdot 10^{-4} \text{ L/g}_{\text{TiO}_2}\cdot\text{min}$$

- Para el experimento 2:
 Langmuir: $k_r \cdot K_L = 0,075 \text{ L/mg}_{\text{TiO}_2}\cdot\text{min}$
 Freundlich: $k_r = 0,015 \text{ L/mg}_{\text{TiO}_2}\cdot\text{min}$
- Para el experimento 3:
 Langmuir: $k_r \cdot K_L = 0,034 \text{ L/mg}_{\text{TiO}_2}\cdot\text{min}$
 Freundlich: $k_r = 0,015 \text{ L/mg}_{\text{TiO}_2}\cdot\text{min}$

De esta manera, los valores de las constantes son muy similares para las dos cinéticas, y dado que $n \approx 1$ dice que la adsorción es monocapa, este sistema estará mejor representado por la isoterma de Langmuir, que es la diseñada para este tipo de adsorción.

Se observa que la constante de velocidad de reacción del primer experimento, es menor que en los otros dos, lo cual puede ser debido a que la concentración de DCF es unas 1000 veces mayor que en los otros experimentos, mientras que la concentración de catalizador sólo es 100 veces mayor (es decir, el ratio $C_{\text{DCF}}/C_{\text{TiO}_2}$ es 10 veces mayor). También puede ser debido a que al tener mayor cantidad de catalizador se puede producir un mayor efecto de apantallamiento, y no llega toda la luz UV emitida, bajando la cinética de la reacción.

5. CONCLUSIONES

Después de realizar una investigación sobre la degradación de DCF sobre TiO_2 , utilizando una radiación de luz ultravioleta como fuente de energía, se puede decir que se obtienen buenos resultados. La fotocatalisis heterogénea es un buen método para eliminar este producto farmacéutico que no es capaz de eliminarse bajo tratamientos convencionales.

En cuanto a las isothermas de adsorción, se hace una comparación del ajuste de los datos con el modelo de Langmuir y de Freundlich, en los que se observa un buen ajuste de los datos de equilibrio en ambos casos. Pero el modelo de Freundlich (el cual está diseñado para sistemas bicapas) para valores de $n \approx 1$ y concentraciones muy bajas de contaminantes, equivale al modelo de Langmuir, como ocurre en este caso. Por lo tanto, proporciona un mejor ajuste el modelo de Langmuir, que es el modelo diseñado específicamente para adsorciones monocapa.

Una vez realizados los ensayos con diferentes concentraciones tanto de contaminante como de catalizador, se observa la dependencia de la adsorción y degradación de DCF con la cantidad de catalizador y de DCF presente, cómo influye la luz ultravioleta, y la posible disminución del tiempo de tratamiento.

La influencia de la cantidad de TiO_2 utilizada, se puede ver mediante los dos primeros experimentos realizados, en la que se usa una cantidad en un rango 100 veces mayor en el primero que en el segundo. La eliminación aumenta notablemente en el primero, donde se utiliza una concentración de TiO_2 de 54 mg/L, obteniendo una eliminación de DCF de un 88,81 %, frente al segundo experimento donde se tiene una eliminación de 74,51 %.

Esta cantidad de TiO_2 se puede aumentar hasta cierto valor crítico, puesto que es un compuesto muy blanquecino, y la turbidez que produce en el agua una vez disuelto, hace que la radiación UV solo pueda penetrar una distancia, que es inferior al diámetro del reactor. Por lo que cierta cantidad de catalizador dentro del fotorreactor, queda sin iluminar, y por consiguiente no efectúa su función de

catalizador. Por el contrario, si la concentración de catalizador es menor que la óptima, cierta proporción de la radiación incidente saldrá del fotorreactor sin ser absorbida por las partículas semiconductoras.

El mecanismo de adsorción varía con la cantidad de DCF, comparando los dos primeros experimentos realizados de la misma manera, se puede ver como en el primer experimento se adsorbe hasta un 67% de DCF pasados unos 40 minutos. En cambio en el segundo experimento, hay una adsorción mucho más lenta, se adsorbe tan solo un 10 % tras pasar 160 minutos. Esto es debido a que es más fácil eliminar el contaminante a altas concentraciones que a bajas, en el primer experimento hay una concentración de DCF 1000 veces mayor que en el segundo,

En los experimentos realizados se puede comprobar, cómo no es necesario tener un tiempo de tratamiento de casi 3000 minutos. Antes de encender la lámpara el sistema alcanza el equilibrio de adsorción rápidamente, por lo tanto, la lámpara puede ser encendida horas antes. Al igual que después de encenderla, los primeros minutos son muy efectivos, pero en las horas posteriores vuelve a mantenerse constante.

6. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Como posibles investigaciones futuras relacionadas con el tema del que trata este Trabajo de Fin de Grado, se puede estudiar la influencia de los procesos de oxidación avanzada, en concreto la fotocatalisis heterógena, para otros fármacos, como puede ser el ibuprofeno, el propranolol, el naproxeno, etc.

También se puede determinar la posibilidad de trabajar de la misma manera con una mezcla de estos compuestos en un solo proceso, con el mismo funcionamiento y las mismas condiciones, y de esta manera, optimizar en gran medida el trabajo.

Para continuar con el trabajo que se ha realizado en este estudio, se puede ver si la eliminación del DCF aumenta variando el pH, o variando la intensidad de la luz UV. Otra opción es trabajar en continuo, debido a que la planta piloto diseñada sirve tanto para trabajar en discontinuo (como en este TFG) como en continuo, y ver si así, se mejoran los resultados.

7. BIBLIOGRAFÍA

Acevedo Dávila, A. L., 2015. *Estudio de la fotocatalisis heterogénea solar para tratar un efluente contaminado con productos farmacéuticos: ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol*, Proyecto de Investigación. Escuela Politécnica Nacional de Quito. Disponible en: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/10366>

Álvarez Torrellas, S., 2014. *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo*, Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Disponible en: <http://eprints.ucm.es/27763/>

Animanaturis, 2017. *El agua y la ganadería*. [hazteveg.com](http://www.hazteveg.com)
<http://www.hazteveg.com/p/951/el-agua-y-la-ganaderia> [Último acceso: 18 Abril 2017]

Boluda Botella, N., 2007. *Departamento de Ingeniería Química de la universidad de Alicante*. Alicante. iq.ua.es Disponible en:
http://iq.ua.es/MedioAmbiente/Agua,_tecnologias_de_tratamiento_y_medio_ambiente/Depuracion_files/OxidacionAvanzada.pdf

C. S. Vasilis, K. V. Plakas, S. I. Patsios and A. J. Karabelas, 2014. *Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters*, Chemical Engineering Journal. 239, 299-311.

Carbajo Olleros, J., 2013. *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂*, Tesis Doctoral. Universidad autónoma de Madrid. Disponible en:
http://digital.csic.es/bitstream/10261/100081/1/Carbajo%20Olleros%2C%20J.%20Tesis_2013.pdf

Cortacans Torre, J. A., 2013. *Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación*, Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. Disponible en:
https://www.researchgate.net/publication/267828538_PRESENCIA_DE_FARMACOS_EN_AGUAS_RESIDUALES_Y_EFICACIA_DE_LOS_PROCESOS_CONVENCIONALES_EN_SU_ELIMINACION

Czech, B. & Oleszczuk, P., 2016. *Sorption of diclofenac and naproxen onto MWCNT in model wastewater treated by H₂O₂ and/or UV*, Chemosphere. 149, 272-279.

D. Krajisnik, A. Dakovic, M. Milojevic, A. Malenovic, M. Kragovic, D.B. Bajuk, D. Vera and M. Jera, 2011. *Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 83, 165-172.

D. Sannino, V. Vaiano, O. Sacco, and P. Ciambelli, 2013. *Mathematical modelling of photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation*, Journal of Environmental Chemical Engineering. 1, 56-60.

Dailey Paulson, L., 2016. *RWL Water*. Nueva York: fluence. Disponible en:
<https://www.rwlwater.com/estudian-la-presencia-de-medicamentos-en-las-aguas-superficiales/?lang=es>

De la Cruz González, N., 2013. *Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en agua mediante procesos de oxidación avanzada*, Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. Disponible en:

http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/308120/NDLCOG_TESIS.pdf;jsessionid=265EA77E75B6B92A20AC58E3BC6A8D8F?sequence=1

E. Malaj, P.C. von der Ohe, M. Grote, R. Kühne, C.P. Mondy, P. Usseglio-Polatera, W. Brack, R.B. Schäfer, 2014. *Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale*, *Transcellular mitophagy*. 111, 26.

Ergueta Acebey, F., 2014. *El agua. Tratamiento de aguas residuales hospitalarias*, *Revista PyC*. 91, 93, 94.

F. A. Weber, T. Aus der Beek and A. Bergmann, 2014. *Fármacos en el medio ambiente - Perspectiva global*, *Artículo. German Environmental Agency*.

Fei, W. y otros, 2017. *Sorption Behavior of Bisphenol A and Triclosan by Graphene: Comparison with Activated Carbon*. *ACS Omega*. 9, 5378–5384.

Fernández Ibáñez, P., 2003. *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*, Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Disponible en: https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Pilar_Fernandez.pdf

Grisales Penagos, D., 2012. *REMOCION DE LA MATERIA ORGANICA Y TOXICIDAD EN AGUAS RESIDUALES HOSPITALARIAS APLICANDO OZONO*. *DYNA*. 79, 109-115.

Disponible en:

<http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/30753/39034>

K. Ikehata, N. J. Naghashkar and M.G. El-Din, 2007. *Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes*, *Science & Engineering Canadá*. 28, 353-414.

Lee, K.-C., Beak, H.-J. & Choo, K.-H., 2015. *Membrane photoreactor treatment of 1,4-dioxane-containing textile wastewater effluent: Performance, modeling, and fouling control*, *Water Research*. 86, 58-65.

Lenntech, 2017. *Water Treatment*. Delfgauw: Ultrapure Water Lenntech.

<http://www.lenntech.es/aplicaciones/ultrapura/agua-ultrapura.htm> [Último acceso: 9 Mayo 2017]

Miranda García, N., Suárez Gil, S. y Maldonado Rubio, M.I., 2015. *Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO₂ inmovilizado e irradiación solar*, Tesis Doctoral. Universidad de Almería. Disponible en:

https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Noelia_Miranda.pdf

Morten, E. S., 2014. *Heterogeneous Photocatalysis*. *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*. 93, 135-143.

OMS, 2017. *Productos farmacéuticos - OMS*. Organización Mundial de la Salud.

http://www.who.int/water_sanitation_health/emerging/info_sheet_pharmaceuticals/es/ [Último acceso: 8 Junio 2017]

P. Verlicchi, M. Al Aukidy, A. Galletti, M. Petrovic and D. Barceló, 2012. *Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment*, Science of The Total Environment. 430, 109-118.

R. Andreozzi, M. Raffaele and P. Nicklas, 2002. *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*. Chemosphere. 50, 1319-1330.

Santibañez Villegas, S. R., 2014. *Determinación de la cinética de degradación de diclofenaco, ibuprofeno y su mezcla, a temperatura ambiente*, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México. Disponible en: <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/14484/421048.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Suárez, S., 2011. *Eliminación de microcontaminantes de aguas residuales*. Santiago de Compostela: USC. Disponible en: <http://www.usc.es/biogrup/?q=es/programa0201>

T. Scheytt, P. Mersmann, R. Lindstadt and T. Heberer, 2005. *Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments*, Chemosphere. 60, 245-253.

Valero Valero, D. M., 2014. *Tratamiento de las aguas residuales de la industria de la almendra mediante técnicas electroquímicas*, Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10045/44874>

Z. Yalei, Y. Zengfu, D. Chaomeng, Z. Xuefei and C. Wena, 2016. *Interfacial thermodynamics and kinetics of sorption of diclofenac on prepared high performance flower like MoS₂*, Journal of Colloid and Interface Science Shanghai. 481, 210-219.

8. ANEXOS

8.1. ANEXO I: Datos recogidos durante los experimentos

8.1.1. Isoterma de Langmuir

Concentración inicial DCF ($\mu\text{g/L}$)	Concentración catalizador (mg/L)	Concentración final DCF ($\mu\text{g/L}$)	Masa adsorbida ($\mu\text{gDCF/mgcat}$)	1/Concentración DCF ($\text{L}/\mu\text{g}$)	1/Masa adsorbida ($\text{mgcat}/\mu\text{gDCF}$)
1 \pm 0,084	2,1 \pm 0,13	0,500 \pm 0,038	0,238 \pm 0,033	2,000 \pm 0,15	4,201 \pm 0,58
2 \pm 0,15	2,1 \pm 0,13	0,961 \pm 0,057	0,458 \pm 0,055	1,041 \pm 0,062	2,185 \pm 0,26
4 \pm 0,28	1,9 \pm 0,13	1,349 \pm 0,11	0,710 \pm 0,10	0,741 \pm 0,058	1,408 \pm 0,21
6 \pm 0,41	2,1 \pm 0,13	1,791 \pm 0,16	0,853 \pm 0,12	0,558 \pm 0,048	1,172 \pm 0,17
8 \pm 0,54	2,1 \pm 0,13	2,686 \pm 0,204	1,279 \pm 0,18	0,372 \pm 0,028	0,782 \pm 0,11

1.1.1. Isoterma de Freundlich

Concentración inicial DCF ($\mu\text{g/L}$)	Concentración catalizador (mg/L)	Concentración final DCF ($\mu\text{g/L}$)	Masa adsorbida ($\mu\text{gDCF/mgcat}$)	log (masa adsorbida)	log (C_{DCF})
1 \pm 0,084	2,1 \pm 0,13	0,500 \pm 0,038	0,238 \pm 0,033	-0,623 \pm 0,085	-0,301 \pm 0,023
2 \pm 0,15	2,1 \pm 0,13	0,961 \pm 0,057	0,458 \pm 0,055	-0,339 \pm 0,041	-0,017 \pm 0,001
4 \pm 0,27	1,9 \pm 0,13	1,349 \pm 0,11	0,710 \pm 0,10	-0,149 \pm 0,022	0,130 \pm 0,010
6 \pm 0,41	2,1 \pm 0,13	1,791 \pm 0,16	0,853 \pm 0,13	-0,069 \pm 0,010	0,253 \pm 0,022
8 \pm 0,54	2,1 \pm 0,13	2,686 \pm 0,20	1,279 \pm 0,18	0,107 \pm 0,015	0,429 \pm 0,033

1.1.2. Experimento 1

Experimento 1		
Nº muestra	Concentración DCF ($\mu\text{g/L}$)	Tiempo (min)
1	2,400 \pm 0,14	0
2	0,978 \pm 0,14	30
3	0,960 \pm 0,067	885
4	0,926 \pm 0,040	1005
5	0,336 \pm 0,077	1080
6	0,230 \pm 0,063	1110
7	0,113 \pm 0,096	2030
8	0,105 \pm 0,082	2060

1.1.3. Experimento 2

Experimento 2		
Nº muestra	Concentración DCF ($\mu\text{g/L}$)	Tiempo (min)
1	2,060 \pm 0,27	0
2	2,056 \pm 0,17	30
3	1,867 \pm 0,086	90
4	1,866 \pm 0,10	160
5	1,790 \pm 0,19	1465
6	1,332 \pm 0,14	1570
7	1,124 \pm 0,15	1600
8	1,009 \pm 0,19	1960
9	0,803 \pm 0,18	2005
10	0,596 \pm 0,17	2935
11	0,456 \pm 0,17	2965

1.1.4. Experimento 3

Experimento 3		
Nº muestra	Concentración DCF ($\mu\text{g/L}$)	Tiempo (min)
1	2,060 \pm 0,27	0
2	1,414 \pm 0,083	20
3	0,520 \pm 0,085	50
4	0,270 \pm 0,086	110
5	0,153 \pm 0,088	200
6	0,054 \pm 0,090	1550
7	0,052 \pm 0,091	1940