

AGRADECIMIENTOS

A mis directores, Dr. D^a. María Luisa Marín García y Dr. D. Antonio Arques Sanz por su ayuda, dedicación y apoyo durante la realización de esta Tesis.

Al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, cuyo programa de doctorado he realizado y que me ha permitido desarrollar el trabajo experimental en sus instalaciones.

Al Instituto de Tecnología Química (ITQ-CSIC) que me ha permitido realizar parte de mis investigaciones en sus instalaciones.

A mis compañeros del Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada con los que he compartido estos 4 años de mi vida.

RESUMEN

Como consecuencia de los problemas derivados de la escasez de agua, se está despertando un gran interés en el desarrollo de nuevas técnicas para la depuración de aguas. Uno de estos métodos es la fotocatalisis que puede emplear la radiación solar como fuente de energía.

Con la intención de ampliar las posibilidades en la aplicación de la fotocatalisis se va a estudiar la posibilidad de emplear sensibilizadores orgánicos, en este casos: el catión 2,4,6-trifeniltiopirilio y el amarillo de acridina G.

Ambos fotocatalizadores han conseguido importantes porcentajes de degradación (entre 60 y 80 %) de contaminantes fenólicos modelo como los ácidos ferúlico y cafeico logrando incluso mejores resultados que el dióxido de titanio. Se han escalado estas reacciones a planta piloto empleando la radiación solar directa demostrando la efectividad de estos procesos a escala pre-industrial. Además, los estudios de toxicidad y biodegradabilidad demuestran que se consigue la total detoxificación del efluente e importantes aumentos en su biodegradabilidad.

Se ha descartado la participación de especies transitorias como el radical hidroxilo o el oxígeno singlete en la oxidación de los contaminantes tratados y, por otra parte, los estudios fotofísicos han demostrado la desactivación de los estados excitados singlete y triplete de los fotocatalizadores objeto del estudio. Se han calculado las constantes de desactivación que están en todos los casos limitadas por la velocidad de difusión en el disolvente empleado. La termodinámica desde cada uno de los estados excitados ha demostrado que el proceso de transferencia electrónica es favorable. Conocidos los rendimiento cuánticos de cada estado excitado se ha demostrado que la oxidación de los compuestos se lleva a cabo mediante un proceso de transferencia electrónica, mayoritariamente desde el estado excitado triplete de los fotocatalizadores.

Finalmente se han utilizado los fotocatalizadores a estudio para degradar compuestos tóxicos persistentes en el agua como son los plaguicidas comerciales Sevnol® (Carbaril) y Ultracid® (Metidation). En este caso el catión trifeniltiopirilio ha sido más eficiente generando porcentajes de degradación importantes de estos plaguicidas y produciendo una mejora en la biocompatibilidad del efluente.

ABSTRACT

Development of new technology for water purification deserves increasing attention as a consequence of the problems derived from water scarcity. Among these technologies, photocatalysis is specially interesting, as it can employ solar radiation as a source of energy.

Two organic sensitizers, 2,4,6-triphenylpyrylium cation and acridine yellow G have been tested as photocatalysts in order to improve the performance of solar photocatalysis, as these compounds are able to absorb efficiently in the visible range of the spectrum.

Two phenolic compounds, ferulic acid and caffeic acid have been used as model pollutants. The percentages of degradation were in the range 60-80 % using both photocatalysts, improving the performance of titanium dioxide. These reactions have scaled up at pilot plant showing the applicability of these processes even at pre-industrial scale. Furthermore, toxicity and biodegradability studies demonstrate that total detoxification of the effluent and important enhancement on the biodegradability can be obtained.

The involvement in the photo-oxidative process of transitory species such as hydroxyl radical or singlet oxygen has been ruled. Photophysical measurements have demonstrated the deactivation of the singlet and triplet excited states of the studied photocatalysts and the rate constants have been calculated; in all cases this values are limited by the diffusion of the species in the solvent. On the other hand the electron transfer process from the excited states has been demonstrated to be thermodynamically favourable. All these calculations indicate that triplet excited states seem to be the key species in the photocatalytic process.

Finally, triphenylthiapyrylium and acridine yellow G have been used to remove persistent toxic compounds, namely the commercial pesticides Sevnol® (Carbaryl) and Ultracid® (Methidathion). In this case triphenylthiapyrylium proved to be more efficient and important removal of the pesticide produced a significant improvement of the biocompatibility of the effluent.

RESUM

Com a conseqüència dels problemes derivats de l'escassetat d'aigua, s'està depurant un gran interès en el desenvolupament de noves tècniques per a la depuració d'aigües. Una d'aquestes noves tècniques és la fotocatalisi que pot utilitzar la radiació solar com a font d'energia.

Amb la intenció d'ampliar les possibilitats en l'aplicació de la fotocatalisi va a estudiar-se la possibilitat d'utilitzar sensibilitzadors orgànics com a fotocatalitzadors: el catió 2,4,6-trifenilpirili i el groc d'acridina G.

Ambdós fotocatalitzadors han aconseguit importants percentatges de degradació (entre 60 i 80 %) de contaminants fenòlics model com els àcids ferúlic i cafeic assolint millors resultats que el diòxid de titani. S'han escalat aquestes reaccions a planta pilot utilitzant la radiació solar directa demostrant l'efectivitat d'aquests processos a escala pre-industrial. A més a més, els estudis de toxicitat i biodegradabilitat demostren la total detoxificació de l'efluent i importants augments en la seua biodegradabilitat.

S'ha descartat la participació d'espècies transitòries com el radical hidroxil o l'oxigen singlet en l'oxidació dels contaminants tractats mentre que els estudis fotofísics han demostrat la desactivació dels estats excitats singlet i triplet dels fotocatalitzadors a estudi. Coneguts els rendiments quàntics de cada estat s'han calculat les constants de desactivació que estan en tots els casos limitades per la difusió en el disolvent. La termodinàmica des de cadascun dels estats excitats ha demostrat que el procés de transferència electrònica és favorable. S'ha comprovat que l'oxidació dels compostos es du a terme principalment des de els estats excitats triplet dels fotocatalitzadors.

Finalment s'han utilitzat els fotocatalitzadors a estudi per a degradar compostos tòxics persistents en l'aigua com són els plaguicides comercials Sevnol® (Carbaril) i Ultracid® (Metidatió. En aquest cas el catió trifenilpirili ha sigut més eficient generant percentatges de degradació importants d'aquests plaguicides i produint una millora en la seua biocompatibilitat.

1.- INTRODUCCIÓN

La ciencia es la progresiva
aproximación del hombre
al mundo real.

Max Planck (1858-1947) *Físico alemán.*

1. 1. EL AGUA ES UN RECURSO LIMITADO

1.1.1. Agua fuente de vida, cuna de civilizaciones

La ciencia moderna confirma que el agua es la fuente de toda vida en la tierra y que todas las especies vivas están constituidas en gran parte por agua. Las culturas ancestrales ya conocían esta realidad y numerosos mitos de la creación representan al mundo surgiendo de un océano primitivo. En muchas religiones y creencias, el agua cumple una función central: como fuente de vida el agua representa nacimiento y regeneración. El agua limpia el cuerpo, y por extensión lo purifica. Estas dos cualidades confieren un valor altamente simbólico, incluso sagrado, al agua, que constituye un elemento primordial en ceremonias y ritos religiosos. La presencia del agua en la naturaleza suele ser de gran belleza. Sin embargo, a menudo la humanidad sufre del poder destructivo del agua. La toma de conciencia sobre su carácter dual ha influido en las culturas alrededor del mundo, otorgando al agua un lugar prominente en las mitologías y cosmologías más importantes e influyendo sobre el papel del agua en las tradiciones rituales.

Todas las civilizaciones antiguas del mundo se han desarrollado en torno al agua. Esta sustancia brindaba las condiciones indispensables para el desarrollo de la agricultura, el comercio, el transporte y los sistemas de defensa. Las civilizaciones del Imperio romano, Angkor, el Indo y el Nilo, por ejemplo, basaron su fundación en la facilidad de acceso al agua y en el control de la misma. Desarrollaron sistemas políticos y administrativos, así como la cohesión de sus sociedades, al mismo tiempo que desarrollaban la gestión de sus recursos hídricos. El declive de algunas de estas civilizaciones se puede atribuir a la pérdida del control sobre el recurso [1].

Hoy como ayer, el agua es un factor imprescindible para el correcto funcionamiento de las sociedades y su escasez produce perjuicios en sus individuos, en la calidad de vida y en el medio ambiente que pueden ser en muchas ocasiones irreversibles.

En este aspecto, la contaminación del agua tras el uso es la mayor diferencia entre las sociedades antiguas y las modernas y es ahora un factor tan importante como lo eran las lluvias en la antigüedad.

1.1.2. Escasez de agua

La contaminación es junto con la sequía la causa más importante de escasez de agua. Más que de escasez, de inutilización del agua, ya que no sólo inutiliza el

agua usada sino que en muchos casos lo hace con las fuentes de agua donde es vertida. De esta forma un vertido de agua contaminada puede contaminar un río, un lago o un acuífero subterráneo multiplicando así sus efectos.

Los problemas técnicos para obtener agua están básicamente solucionados, desde la perforación de un pozo profundo o la obra de toma de un río, hasta la desalación de agua de mar. Pero todas estas técnicas son caras y requieren grandes consumos energéticos. Por lo tanto, el problema al que seguimos enfrentándonos es el relativo a la administración y gestión del recurso, dado que el agua es limitada tanto en cantidad como en calidad dentro de una zona determinada. Es por ello que se producen problemas de escasez en determinadas zonas.

Hay muchas formas de definir la escasez del agua. En general, la escasez de agua se define como el punto en el cual la suma de los consumos de todos los usuarios condiciona el suministro o la calidad del agua. Como consecuencia de ello, la demanda de todos los sectores, incluyendo el medio ambiente, no queda totalmente satisfecha [2].

Con objeto de paliar la escasez de agua, las instituciones públicas intentan asegurar sistemas de gestión más sostenibles. La adopción de las tecnologías emergentes en depuración y un mejor uso de los recursos son los dos pilares básicos en los que se deben centrar los organismos tanto nacionales como internacionales [3]. Se hace imprescindible la toma de decisiones científicas, tecnológicas, políticas y sociales correctas por parte de los organismos que tienen competencia en las mismas, pero también resulta igualmente imprescindible la toma de conciencia individual y colectiva de los ciudadanos.

1.1.3. Contaminación del agua

El agua es esencial para el desarrollo socio-económico del hombre y para un mantenimiento saludable de los ecosistemas. A medida que la población aumenta y su desarrollo solicita mayores asignaciones de agua para usos doméstico, agrícola e industrial, se incrementa la presión sobre estos recursos.

El uso de agua a nivel mundial se puede clasificar por orden de importancia de acuerdo con la tabla 1.1. La agricultura es la actividad que mayor consumo de agua requiere con un 66 % del total. Este valor puede llegar a más de un 80 % en los países subdesarrollados en que los demás usos (industrial, urbana...) tienen un menor peso.

Necesidades	%
Agricultura	66
Industria	24
Urbana	8
Otras (ganadería, recreativas...)	2

Tabla 1.1. Usos del agua a nivel mundial

A continuación se muestran algunos ejemplos de la magnitud del consumo de agua:

-*Agricultura*: En el estado español, el consumo de agua en agricultura es cercano al 80%. Por ejemplo, para producir 1 tonelada de maíz se necesitan 1000 toneladas de agua.

-*Industria*: Las aplicaciones del agua en la industria son muy numerosas. Por ejemplo, para la producción de 1 tonelada de papel se utilizan 25 toneladas de agua y en una fábrica de curtido de pieles se consumen para la producción de cuero más de 20 litros de agua por kilogramo de piel.

-*Consumo doméstico*: En España se consumen entre 200 y 300 litros por habitante y día, mientras que en Norteamérica este valor asciende hasta los 340 litros.

Cualquiera que sea la aplicación del agua, ésta es susceptible de quedar contaminada y por consiguiente inutilizada para posteriores usos. Además, unos 2 millones de toneladas de desechos son arrojados diariamente en aguas receptoras, incluyendo residuos industriales y químicos, vertidos humanos y desechos agrícolas. Aunque los datos sobre la extensión y gravedad de la contaminación son incompletos, se estima que la producción global de aguas residuales es de aproximadamente 1.500 km³. Asumiendo que un litro de aguas residuales contamina 8 litros de agua dulce, la carga mundial de contaminación puede ascender actualmente a 12.000 km³ [4].

Antes de comentar los principales contaminantes de las aguas y los efectos que producen, parece conveniente definir lo que se entiende por contaminación. Según la Carta del Agua publicada por el Consejo de Europa en 1968: 'La contaminación consiste en una modificación, generalmente provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, así como para los animales domésticos y la vida natural'.

Una clasificación que atiende a la naturaleza física, química o biológica de los agentes contaminantes es la siguiente [5]:

a) *Agente físico*: Calor

b) *Compuestos químicos inorgánicos*:

Sales: Aniones: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , CN^- , S^{2-} ...

Cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ...

Ácidos y bases: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , KOH ...

Metales: Hg, Be, Pb, Cu, Cd, Zn, Fe, Cr...

No metales: As, Sb, Se, B...

Elementos radiactivos: ^{226}Ra , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{230}Th ...

Gases: H_2S , NH_3 , Cl_2 , CO_2 , SO_2 ...

Especies minerales no disueltas: Sílice, arcillas...

c) *Compuestos químicos orgánicos*:

Hidratos de carbono, aminoácidos, proteínas...

Aceites y grasas

Hidrocarburos, principalmente derivados del petróleo

Jabones y detergentes

Plaguicidas y clorobifenilos (PCBs)

Otros compuestos orgánicos: Fenoles, Trihalometanos (THMs), Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), Clorofenoles, Nitrosaminas...

d) *Bionutrientes*:

Compuestos nitrogenados: NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , y organonitrogenados

Compuestos fosforados: PO_4^{3-} y organofosforados

e) *Microorganismos*:

Bacterias

Virus

Hongos

Algas

En función del efecto que provoquen en los seres vivos, los contaminantes ambientales se pueden clasificar en cuatro grupos [6]:

1. *Tóxicos*: Cualquier contaminante que causa un deterioro biológico. Es el grupo más extenso.
2. *Teratógenos*: Contaminantes que pueden producir malformaciones en el proceso normal de gestación por aumento de la mortalidad o por defectos a la descendencia.
3. *Mutagénicos*: Contaminantes que inducen cambios genéticos hereditarios.
4. *Cancerígenos*: Contaminantes que provocan alteraciones en los factores que regulan el crecimiento y la replicación de las células (aparición de tumores).

Si destacamos el aspecto de la toxicidad para el medio ambiente receptor, es conveniente referirse a los compuestos ecotóxicos y bioacumulativos que están especialmente regulados en las legislaciones de vertidos, las cuales presentan sus denominadas '*listas negra y gris*' de productos especialmente nocivos para el medio ambiente. Las sustancias recogidas en ellas no deben ser vertidas al medio, por lo que será imprescindible su no presencia en las aguas residuales, o asegurar su eliminación en los procesos de tratamiento. Se muestran a continuación los compuestos recogidos en cada una de ellas:

-Relación I de sustancias contaminantes: Lista Negra (Directiva 76/464/CEE; R.D. 849/86)

1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a tales compuestos en el medio acuático.
2. Compuestos organofosfóricos.
3. Compuestos organoestánicos.
4. Sustancias que posean un poder cancerígeno, mutagénico o teratógeno en el medio acuático o a través del mismo.
5. Mercurio y compuestos de mercurio.
6. Cadmio y compuestos de cadmio.
7. Aceites minerales persistentes e hidrocarburos de origen petrolífero persistentes.
8. Sustancias sintéticas persistentes que puedan flotar, permanecer en suspensión o hundirse, causando con ello perjuicio a cualquier utilización de las aguas.

- Relación II de sustancias contaminantes: Lista gris

1. Los metaloides y metales siguientes, y sus compuestos: zinc, cobre, níquel, cromo, plomo, selenio, arsénico antimonio, molibdeno, titanio, estaño, bario, berilio, boro, uranio, vanadio, cobalto, talio, telurio y plata.
2. Biocidas y sus derivados no incluidos en la relación I.
3. Sustancias que tengan efectos perjudiciales para el sabor y/o olor de productos de consumo humano derivados del medio acuático, así como los compuestos susceptibles de originarlos en las aguas.
4. Compuestos organosilícicos tóxicos o persistentes y sustancias que pueden originarlos en las aguas, excluidos los biológicamente inofensivos o que dentro del agua se transformen rápidamente en sustancias inofensivas.
5. Compuestos inorgánicos del fósforo y fósforo elemental.
6. Aceites minerales no persistentes e hidrocarburos de origen petrolífero no persistentes.
7. Cianuros, fluoruros.
8. Sustancias que influyen desfavorablemente en el balance de oxígeno, especialmente amoniacal y nitritos.

Son muchas las clasificaciones de los contaminantes; en cualquier caso siempre aparece el mismo problema: el número de posibles agentes contaminantes es tremendamente alto. Por esta causa, y dado que muchos de los agentes producen efectos similares, se ha optado por definir una serie de parámetros generales indicadores de contaminación que son los que habitualmente se controlan y cuantifican. Éstos son [7]:

- Parámetros de carácter físico: Características organolépticas, turbidez y materias en suspensión, temperatura, conductividad.
- Parámetros de carácter químico: Salinidad y dureza, pH, oxígeno disuelto, medidores de materia orgánica (DQO, DBO, TOC...) medidores de materia inorgánica (cationes, aniones, metales...)
- Parámetros de carácter microbiológico: Bacterias, virus, hongos, algas.

1.1.4. Tratamientos convencionales de las aguas contaminadas

A pesar de que en libros y artículos se habla de muchas técnicas novedosas en el tratamiento de aguas residuales, la realidad resulta bien distinta. La mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales aplica los conocidos como tratamientos convencionales; esto es, tratamiento primario, tratamiento secundario y en raras

ocasiones el terciario. El siguiente esquema (figura 1.1) muestra de forma genérica los tratamientos citados, indicándose las sustancias que pueden ser eliminadas, como principal objetivo, en cada una de las secuencias del tratamiento.

El tratamiento primario o físico-químico elimina todas aquellas sustancias susceptibles de ser separadas bien por deposición en el fondo del reactor (sólidos, coloides, etc) o por situarse en la superficie (aceites o grasas). Además se puede ajustar el valor del pH para que no interfiera en tratamientos posteriores. El tratamiento secundario es el responsable de eliminar la materia orgánica biodegradable por medio de microorganismos. Finalmente el tratamiento terciario incluye una serie de técnicas que deben separar del agua todas aquellas especies que no han sido eliminadas en los tratamientos anteriores como son los aniones y cationes y los compuestos orgánicos no biodegradables.

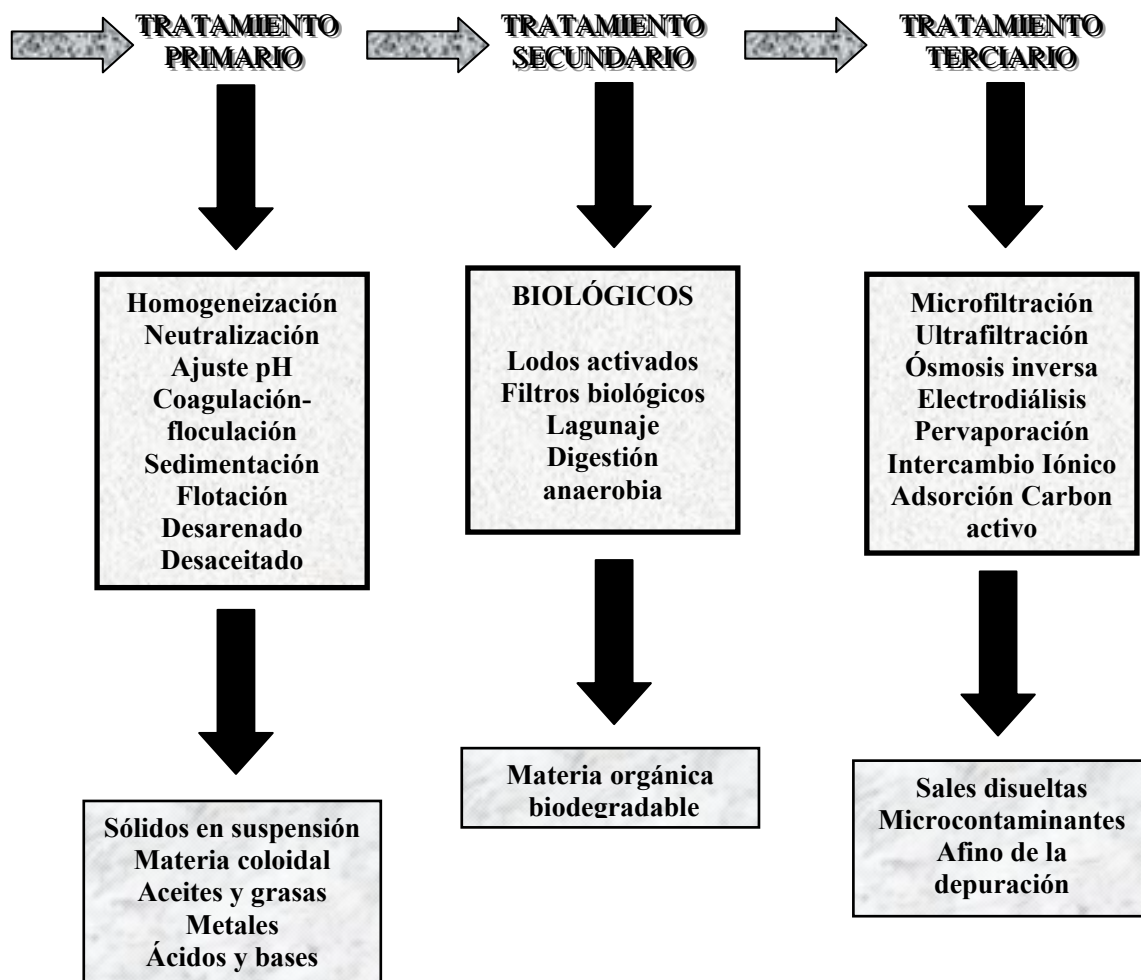


Figura 1.1. Tratamientos convencionales de las aguas residuales

En muchos casos, y principalmente cuando se tienen aguas residuales industriales, estos tratamientos convencionales son ineficientes en su depuración.

Incluso muchos contaminantes pueden producir serios daños en el funcionamiento de una estación depuradora al ser tóxicos para los microorganismos del tratamiento secundario. Son generalmente los compuestos que aparecen en las listas negra y gris de la Comunidad Europea los que necesitan tratamientos específicos o nuevas tecnologías de depuración de aguas. Las técnicas electroquímicas junto con las técnicas de oxidación avanzada (que se explican en el siguiente capítulo) son las tecnologías emergentes más importantes y novedosas en el tratamiento de aguas residuales.

1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada, generalmente representados por la abreviatura AOPs (del inglés, Advanced Oxidation Processes), son altamente eficientes en la depuración de aguas aunque también pueden aplicarse a gases y a suelos. Estas técnicas, desarrolladas en los últimos 20 años, constituyen una de las alternativas más importantes a los tratamientos convencionales de aguas residuales [8].

En el año 1987 aparece la primera referencia sobre los procesos de oxidación avanzada y se definen como procesos capaces de generar radicales hidroxilo en cantidad suficiente como para depurar agua en condiciones de presión y temperatura ambiente [9]. Esta primera definición ha sido ampliada con el paso de los años a aquellas técnicas capaces de producir especies transitorias fuertemente oxidantes y no selectivas, principalmente el radical hidroxilo, pero también el radical peridroxilo o el oxígeno singlete (Ver tabla 1.2) [10].

Otra posible definición señala a los AOPs como procesos en los cuales la capacidad oxidativa de una especie resulta modificada para realizar las reacciones de oxidación-reducción más rápidas o completas [11]. De forma más genérica y actualmente más aceptada se podrían considerar los procesos de oxidación avanzada como procesos fisicoquímicos capaces de producir especies transitorias muy reactivas, y que tienen una alta eficiencia en la oxidación de materia pudiéndola convertir en algunos casos y en condiciones adecuadas en H₂O, CO₂ y en sales minerales inocuas [12].

Las características generales de los procesos de oxidación avanzada son:

- Mejoran las propiedades organolépticas.
- Son técnicas poco selectivas. Se pueden tratar mezclas de contaminantes.

- No generan subproductos de reacción peligrosos o lo hacen en muy bajas cantidades.
- Pueden tratar contaminantes presentes en muy baja concentración.
- Se pueden conseguir porcentajes de mineralización altos.

Además, se cree que son ideales como tratamiento previo a una depuración biológica que es más barata y capaz de depurar mayor caudal [13-15].

Especie	V vs NHE 25 °C
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Tabla 1.2. Potenciales redox de algunos oxidantes

Procesos de oxidación avanzada hay muchos y muy diversos como la ozonización, la fotocatálisis, el proceso Fenton, la utilización de ultrasonidos, la oxidación húmeda, etc, y casi todos ellos pueden ser potenciados por la acción de la luz UV [16]. Incluso se utilizan combinaciones de dos o más métodos para producir un efecto sinérgico [17].

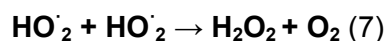
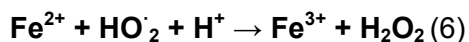
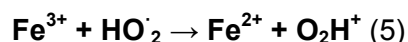
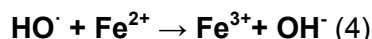
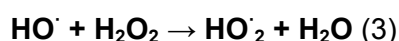
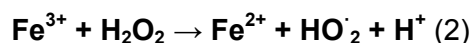
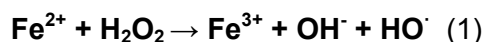
Debido a la gran cantidad de AOPs que existen y a la posibilidad de combinarse entre ellos, resulta algo difícil clasificarlos. En este caso se ha tomado como criterio la operación o 'reactivo' principal utilizado en cada caso. Tenemos así un primer grupo de técnicas basadas en la presencia del peróxido de hidrógeno, otras que utilizan ozono como principal reactivo, la fotocatálisis, los procesos de oxidación húmeda, aquellas tecnologías que aplican ultrasonidos; y finalmente se nombran algunas otras técnicas que no pertenecen a ninguno de los grupos anteriores.

1.2.1. Basados en H₂O₂

El peróxido de hidrógeno, H₂O₂, es un oxidante químico eficiente para diversos procesos de descontaminación y desinfección. No obstante, su poder de oxidación (ver tabla 1.2.) resulta insuficiente en muchos de los casos, de ahí que se mejore su eficiencia combinándolo con la presencia de luz UV, ozono o ciertas sales de metales.

1.2.1.1. Reactivo de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)

El reactivo de Fenton se basa en la acción conjunta de peróxido de hidrógeno y las sales de hierro (II). Se producen especies transitorias fuertemente oxidantes; la más importante de éstas es el radical hidroxilo (HO·). Las principales reacciones que tienen lugar son [18]:



Se trata de un proceso complejo en el que tiene gran importancia el pH. Esta fuerte dependencia del pH se debe a la compleja química del hierro en disolución acuosa y a la cantidad de especies a que puede dar lugar. Por ello, el pH debe tener un valor cercano a 3, más concretamente se ha establecido como óptimo 2,8. A este pH la concentración de Fe²⁺ disponible en disolución es máxima frente a la de los hidratos de Fe³⁺ de naturaleza coloidal que descomponen el peróxido de hidrógeno [19].

A pesar de no ser una corriente mayoritaria, algunos autores sostienen un mecanismo no radicalario para esta reacción con la intervención del ión ferrilo (Fe⁴⁺). Seguramente ambas opciones coexisten y predomina una u otra en función de las condiciones de reacción [20, 21].

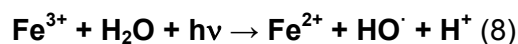
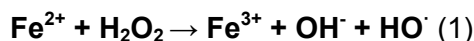
También se han desarrollado las versiones electroquímicas del Fenton, generando el peróxido de hidrógeno electroquímicamente y mejorando así su dosificación y eliminando los problemas de transporte y almacenamiento [22, 23].

La capacidad de degradación del reactivo de Fenton ha sido probada frente a muchos compuestos orgánicos como clorofenoles, hidrocarburos aromáticos, colorantes, anilina, etc [24-27].

1.2.1.2. Reacción de foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

El reactivo de Fenton, puede ser mejorado notablemente si es combinado con radiación UV. A esta variación del proceso Fenton se la conoce con el nombre de foto-Fenton.

Las razones del efecto positivo de la irradiación incluyen la fotoreducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} y la descomposición del agua oxigenada, produciendo nuevos radicales hidroxilo según [28]:



Estas nuevas fuentes de radicales, junto con la rapidez de reconversión del hierro a su estado inicial, hacen que el foto-Fenton sea más rápido y más eficiente en la degradación de contaminantes. Puesto que el proceso es básicamente igual que el Fenton, las condiciones óptimas de operación se mantienen, esto es, un pH de 2,8.

Otro punto a tener en cuenta es la posibilidad de que se produzca fotólisis directa del contaminante, o dicho de otra forma, la destrucción del contaminante por la sola acción de la radiación UV [29].

Una de las grandes ventajas del proceso foto-Fenton es que la radiación empleada puede ser natural, es decir, irradiación solar, lo que le confiere un gran valor medioambiental y una disminución de costes muy importante [30].

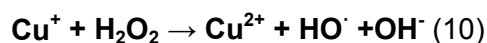
El proceso de foto-Fenton se ha aplicado para degradar gran número de contaminantes entre los que destacan plaguicidas, colorantes, gasolinas, tensoactivos y aguas textiles [31-36].

1.2.1.3. Procesos tipo Fenton

Una vez estudiados los procesos de Fenton y foto-Fenton, se han realizado variaciones de éstos con el fin de ampliar su intervalo de aplicación. A estos nuevos

procesos que tienen como base el reactivo de Fenton pero que han sido modificados de alguna forma se les conoce como procesos tipo-Fenton o Fenton-like.

La primera variación al Fenton es el uso de sales de hierro (III). En este proceso el ciclo del hierro empieza desde otro punto pero se obtienen los mismos resultados [19]. Para poder reutilizar el hierro se han propuestos distintos sistemas denominados como Fenton heterogéneo en los que el hierro es fijado a algún soporte inorgánico o se utilizan minerales de hierro como la goetita [37, 38]. Las variaciones más importantes que se han introducido son el cambio de las sales de hierro por las sales de otros metales de transición, y la posibilidad de operar a otros pHs diferentes al óptimo del Fenton. Entre los metales que pueden actuar de catalizadores sustituyendo al hierro están el cobre y el cromo. Tomando el cobre como ejemplo tendríamos las siguientes reacciones [39]:

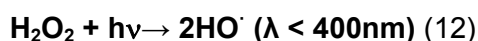


El resultado es similar al del Fenton. Se producen radicales hidroxilo y el metal se oxida y se reduce alternativamente. Al no utilizar hierro, podemos ampliar el pH de trabajo llegando a valores bastante básicos. De esta forma se pueden degradar cianuros con peróxido de hidrógeno utilizando cobre como catalizador trabajando a un pH básico, muy alejado del óptimo para el empleo del hierro [40].

Utilizando procesos tipo Fenton, o tipo foto-Fenton se ha estudiado, entre otros, la eliminación de fármacos, colorantes, herbicidas, organoclorados, etc [41-44].

1.2.1.4. Fotooxidación con peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Este proceso se fundamenta en la formación de radicales hidroxilo a partir de la fotólisis del peróxido de hidrógeno irradiado con UV.



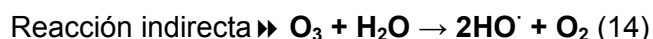
Es un proceso muy limpio, sin adición de ningún otro reactivo. El peróxido de hidrógeno no reaccionado se descompone con el tiempo en agua y oxígeno. Al igual que con el foto-Fenton, puede ser utilizada la radiación solar como fuente de energía.

Con este método se han tratado aguas residuales urbanas, trihalometanos, aguas textiles, cianuros, residuos farmacéuticos, etc [45-49].

1.2.2. Basados en O₃

El ozono es un gas con un alto poder de oxidación (ver tabla 1.2.); sin embargo, como es inestable se ha de generar *in situ*. Es muy reactivo aunque su solubilidad en medio acuoso no es muy elevada. Además de ser un buen oxidante, es un muy buen desinfectante que no forma intermedios peligrosos como ocurre con el cloro [50-52]. Esta última característica hace de la ozonización un muy buen tratamiento para ser acoplado a un proceso biológico [53].

La oxidación con ozono puede seguir dos caminos: la vía directa en la que el ozono es el agente oxidante principal y la indirecta que se basa en la formación de radicales hidroxilo. Esta última de gran importancia ya que la reactividad del radical hidroxilo es del orden de 10⁶ veces mayor que la del ozono [54] (ver tabla 1.3).



Compuesto	HO[·]	O₃
Alquenos clorados	10 ⁹ - 10 ¹¹	10 ³ - 10 ⁴
Fenoles	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ - 10 ¹⁰	1 - 10 ²
Cetonas	10 ⁹ - 10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ - 10 ⁹	10 ⁻² - 1
Comp. Nitrogenados	10 ⁸ - 10 ¹⁰	10 - 10 ²

Tabla 1.3. Constantes de velocidad (k en L mol⁻¹ s⁻¹) del radical HO[·] en comparación con el O₃ para algunos compuestos orgánicos

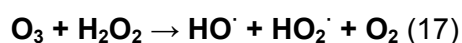
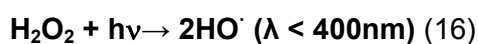
La predominancia de una u otra vía depende fuertemente del pH de la disolución a tratar. A pH bajo, el ozono es el agente oxidante principal, y reacciona exclusivamente con compuestos que presentan determinados grupos funcionales (OH, CH₃, OCH₃, dobles enlaces C=C) a través de reacciones por vía directa. A pH elevado y en presencia de especies como cationes metálicos, el ozono se descompone y genera radicales hidroxilo que reaccionan de manera no selectiva (vía indirecta). Generalmente, a pH<4 domina el mecanismo directo, entre pH=4 y pH=9 tienen lugar los dos tipos, y a pH>9 prevalece la ozonización indirecta [55].

Utilizando el ozono se han tratado muchos compuestos como plaguicidas, residuos farmacéuticos, resinas ácidas, colorantes, cianuros etc [56-60].

1.2.2.1. Ozono con irradiación (O₃ + UV)

Con la finalidad de reducir el tiempo de residencia de la muestra, ésta se puede irradiar con luz UV mientras se hace pasar ozono por su seno. Este proceso también se denomina ozonización fotolítica.

En este proceso se pueden generar radicales hidroxilo de dos formas diferentes. En primer lugar la fotólisis del ozono en medio acuoso produce dos radicales hidroxilo que se combinan para dar peróxido de hidrógeno. Este peróxido de hidrógeno se descompone en radicales hidroxilo al ser irradiado. Además el ozono acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno en más radicales hidroxilo [24]:



Combinando el ozono y la radiación UV se han tratado satisfactoriamente muchos tipos de compuestos orgánicos tóxicos como disoluciones conteniendo fenoles (tanto con luz natural como artificial), aguas de la industria papelera o antioxidantes alimenticios [61-64].

1.2.2.2. Ozono con catalizadores (O₃/H₂O₂, O₃/Catalizador)

Como ya se ha comentado, el ozono puede reaccionar directamente con algunos compuestos orgánicos. Sin embargo presenta baja reactividad frente a ciertos grupos funcionales como las cadenas alifáticas o amidas. Una de las soluciones para evitar la refractariedad de estos compuestos es añadir peróxido de hidrógeno que favorece la producción de radicales hidroxilo por descomposición del ozono (reacción 10). De esta forma se producen gran cantidad de radicales hidroxilo de manera casi instantánea que reaccionan de forma no selectiva [65]. Así, se consigue aumentar la eficiencia del proceso cerca de un 35% respecto del ozono solo. Con la combinación de O₃/H₂O₂ se han tratado compuestos orgánicos volátiles, colorantes textiles, aguas de la industria papelera, aminas y otros [66-69].

Otra de las posibilidades para aumentar la capacidad oxidativa del ozono es la de añadir catalizadores bien sea en medio homogéneo (Fe²⁺, Cu²⁺) o en heterogéneo (semiconductores tipo TiO₂, ZnO); ambas opciones pueden ir acompañadas por la radiación UV de la muestra a tratar [70]. Se consiguen tasas de degradación mucho

mayores que con el ozono, y en los casos en que se emplean catalizadores heterogéneos estos pueden ser separados y reutilizados [71].

Combinando los efectos del ozono y del dióxido de titanio se han depurado muestras conteniendo nitrobenceno, herbicidas o aditivos de pinturas y pegamentos, entre otros [72-75].

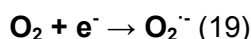
Otra tendencia en el uso del ozono, es introducir sólidos porosos para mejorar el contacto entre ozono y sustrato. Los sólidos más comúnmente empleados para este fin son gel de sílice, zeolitas, carbón activado y otras arcillas porosas [76-77].

1.2.3. Fotocatálisis

La IUPAC define la fotocatálisis como: 'Cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (el fotocatalizador) que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos'. Por otra parte, define fotocatalizador como: 'Catalizador capaz de producir, tras absorción de luz, transformaciones químicas de los reactivos. El estado excitado del catalizador interactúa repetidamente con los reactivos formando intermedios de reacción y regenerándose tras cada ciclo de dichas interacciones' [79].

La fotocatálisis ha sido uno de los AOPs más estudiado en los últimos años para la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa. Uno de los motivos más importantes para este creciente interés radica en que las condiciones de operación son más suaves y económicamente más viables. Otra de las grandes ventajas del empleo de fotocatalizadores es la posibilidad de utilizar energía solar como fuente de radiación [80, 81].

Muchos de los semiconductores utilizados como fotocatalizadores son óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 y algunos sulfuros tales como CdS , ZnS entre otros. Sin embargo es el TiO_2 el que predomina sobre los demás porque es económico, insoluble, químicamente estable y no tóxico; además posee una banda de energía muy elevada (3,2 eV) que puede ser excitada con fotones de $\lambda < 385 \text{ nm}$ [82]. Cuando el TiO_2 absorbe fotones de suficiente energía se produce la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, quedando un hueco en la banda de valencia (defecto de electrones). Se crean así pares electrón-hueco (e^-/h^+) que pueden tanto recombinarse para volver al estado inicial como participar en reacciones químicas directamente con especies adsorbidas o con el agua produciendo radicales hidroxilo y superóxido según [83]:



El dióxido de titanio se ha aplicado a la depuración de infinidad de contaminantes entre los que se pueden destacar plaguicidas, colorantes, cianuros y formaldehído [84-88].

Como ocurre con otros AOPs, la fotocatalisis constituye una manera eficiente de desinfección de las aguas, de creciente interés, que evita el empleo de reactivos oxidantes y con ello la formación de intermedios peligrosos [89, 90].

Con objeto de mejorar las aplicaciones del dióxido de titanio se está trabajando intensamente en el dopado de este semiconductor. Con este nuevo método se consiguen crear niveles de energía intermedios y pueden promocionar electrones absorbiendo fotones de menor energía. La consecuencia final es que el fotocatalizador es activo a radiaciones de 400 a 600 nm, sin perder su actividad en el UV [91-93].

Otra de las posibilidades es la combinación de sensibilizadores con el dióxido de titanio. Estos sensibilizadores pueden absorber luz del espectro visible y promocionar electrones a la banda de conducción del TiO_2 a energías menores [94-96].

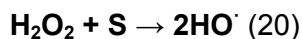
Esta última aplicación deja abierta otra posibilidad en fotocatalisis: el empleo de sensibilizadores orgánicos como fotocatalizadores (objeto de la Tesis y a la que se dedica el apartado 1.3).

1.2.4. Procesos de oxidación húmeda

Dentro de los AOPs los procesos de oxidación húmeda constituyen el tratamiento más recomendable para aguas con altas cargas orgánicas (concentración muy elevada de contaminantes) y altos caudales. Se pueden clasificar según las condiciones de operación en [97]:

- oxidación húmeda o subcrítica, que es llevada a cabo a temperaturas de entre 125-300 °C y presiones de 0,5-20 MPa con oxígeno o aire como oxidante.
- oxidación supercrítica, que tiene lugar en los alrededores del punto crítico del agua, a temperaturas $T \geq 375$ °C, presiones $P \geq 22.1$ MPa y utilizando oxígeno puro o bien aire para oxidar.
- oxidación húmeda con peróxido, que se produce en las condiciones subcríticas con la adición de peróxido de hidrógeno como oxidante.

Esta última oxidación a la que se le añade peróxido de hidrógeno genera radicales hidroxilo. El peróxido se descompone sobre la superficie del reactor o sobre otras especies tanto en heterogéneo como en homogéneo (especies que representaremos por S):

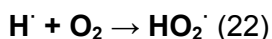


Con el fin de minimizar los costes, se plantea como la mejor opción trabajar con catalizadores heterogéneos que pueden ser reutilizados. Los catalizadores más usados en los procesos de oxidación húmeda son los óxidos metálicos [98, 99].

Utilizando los procesos de oxidación húmeda para la depuración de aguas se han tratado contaminantes procedentes de la industria papelera, tensioactivos, clorofenoles o tricloroetileno [100-103].

1.2.5. Tecnologías de ultrasonidos

Los ultrasonidos se definen como aquellos sonidos de una frecuencia tal que es imposible su escucha para el oído humano (superiores a 16 kHz). Para su aplicación como AOP se utilizan altas frecuencias del orden de 300 a 1000 kHz. En estas condiciones se generan altas temperaturas y presiones en el seno del agua debido a la formación, crecimiento y colapso de burbujas de cavitación (cavitación acústica). Es durante el colapso de estas burbujas cuando la materia puede sufrir pirólisis debido a las altas temperaturas y presiones. Otra posibilidad es la generación de especies transitorias como radicales hidroxilo, o perhidroxilo en las cavidades de las burbujas [104].



Uno de los AOPs que más se combina con los ultrasonidos es el ozono ya que aparte de sumar efectos individuales se mejora la transferencia del ozono de la fase gas a la disolución acuosa [105].

Por otra parte una buena forma de mantener limpia la superficie de catalizadores sólidos es la aplicación de ultrasonidos. De esta forma el catalizador permanece completamente activo durante el tratamiento. Se tiene entonces una combinación de fotocatalisis y ultrasonidos [106].

Utilizando los procesos de ultrasonidos solos, o combinados con otros AOPs se han tratado contaminantes como colorantes industriales, organoclorados, aguas de destilerías, compuestos fenólicos y orgánicos volátiles entre otros [107-111].

1.2.6. Otros AOPs

Existen otros procesos capaces de generar especies fuertemente oxidantes como el radical hidroxilo, pero que han sido menos estudiadas en el tratamiento de aguas residuales. Todos ellos tienen en común la gran cantidad de energía que se necesita poner en juego. Entre estos métodos se pueden destacar:

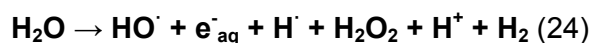
1.2.6.1. Ultravioleta de vacío

Esta técnica trabaja en condiciones de irradiación muy extremas, en una región aproximadamente entre 140-200 nm. Con esta radiación tan intensa se pueden conseguir dos efectos: la fotólisis de los sustratos y la homólisis del agua en radicales hidroxilo [112]:



1.2.6.2. Radiólisis

Se expone la muestra a radiación gamma, γ (generalmente de una fuente de ^{60}Co). La radiólisis de disoluciones acuosas genera especies primarias muy reactivas como radicales hidroxilo, átomos de hidrógeno, electrones hidratados, etc [113]:



1.2.6.3. Haces de electrones

En este tratamiento se bombardea la muestra con electrones acelerados de alta energía, entre 1 y 2 MeV. De forma similar a la radiólisis, se forman especies muy reactivas que pueden tanto oxidar como reducir los sustratos presentes [114].

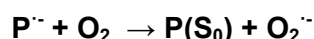
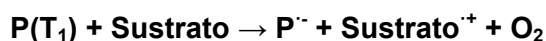
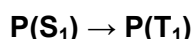
1.3. SENSIBILIZADORES ORGÁNICOS

Según la IUPAC, los sensibilizadores son sustancias capaces de absorber radiación y producir alteraciones fotoquímicas o fotofísicas en las especies circundantes. Según la fotoquímica mecanística, el sensibilizador no se debe consumir durante la reacción [79]. Esta definición es prácticamente igual a la de fotocatalizador y se suele emplear el término fotocatalizador para sustancias inorgánicas mientras que sensibilizador se utiliza para compuestos orgánicos, aunque en ocasiones se utilizan ambos términos indistintamente.

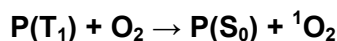
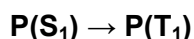
1.3.1. Mecanismos de actuación

Generalmente, el sensibilizador (P) alcanza su estado excitado por la absorción de un fotón ($h\nu$). Se produce la transición desde el estado basal S_0 , al estado excitado singlete S_n seguida de una relajación al nivel excitado singlete más bajo, S_1 . El cruce entre sistemas permite la generación del estado triplete del sensibilizador, T_1 . El tiempo de vida del T_1 es mayor (del orden de los μs) que el del S_1 (ns), permitiendo al triplete reaccionar según una de las dos formas definidas como mecanismos tipo I y II (figura 1.2.). El mecanismo tipo I conlleva la transferencia electrónica entre el sensibilizador excitado y el sustrato, produciendo radicales libres habitualmente el catión radical del sustrato ($\text{Sustrato}^{\cdot+}$) y el anión radical del sensibilizador ($P^{\cdot-}$). Estos radicales libres pueden a su vez reaccionar con el oxígeno formando el anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). En el mecanismo tipo II, se genera el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) por un proceso de transferencia de energía durante la colisión del sensibilizador excitado y el oxígeno presente [115].

Mecanismo Tipo I



Mecanismo Tipo II



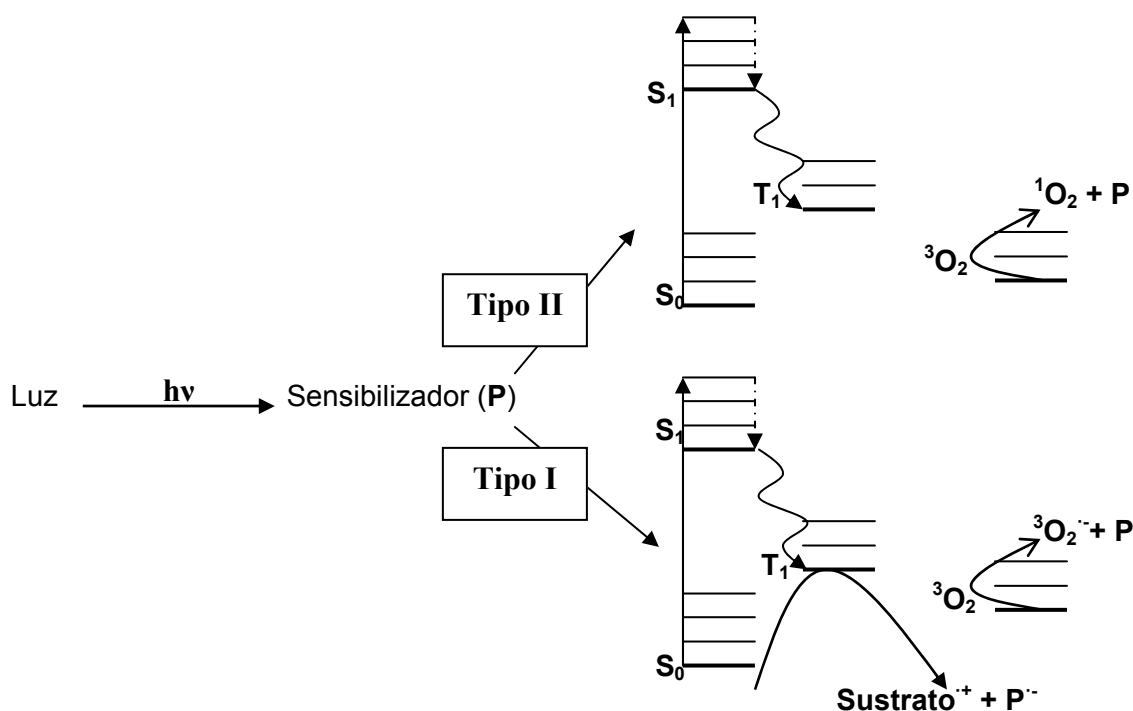


Figura 1.2. Esquema de los mecanismos tipo I y II

1.3.2. Tipos de sensibilizadores

Existen varios grupos de moléculas capaces de absorber en el rango UV-visible y que son empleados en reacciones fotoquímicas. Una posible clasificación de los sensibilizadores en función de su estructura y características es [116]:

- *Colorantes orgánicos e hidrocarburos aromáticos:* Colorantes como el rosa de bengala, el azul de metileno o la eosina e hidrocarburos aromáticos como los naftalenos, antracenos o bifenilos.

- *Porfirinas, ftalocianinas y tetrapirroles relacionados:* Los derivados más importantes de las porfirinas son los simétricamente sustituidos como la octaetilporfirina o la tetrafenilporfirina. Entre las ftalocianinas destacan las que poseen como sustituyentes iones como el Zn^{2+} , el Al^{3+} o el Cu^{2+} .

- *Complejos de metales de transición:* Complejos de rutenio, osmio o iridio son algunos de los metales que podemos encontrar ligados a bipyridinas, fenantrolinas etc.

- *Semiconductores:* Los más conocidos son el TiO_2 y el ZnO .

1.3.3. Aplicaciones de los sensibilizadores

Por su capacidad para generar especies transitorias, radicales libres o estados excitados del oxígeno los sensibilizadores se han venido utilizando para diversas aplicaciones como son: iniciadores de reacciones, aplicaciones médicas, células fotovoltaicas, desinfectantes etc.

- *Iniciadores de reacciones:*

Tradicionalmente han sido los peróxidos y otros compuestos muy reactivos los encargados de iniciar reacciones de polimerización. Más recientemente se han utilizado sensibilizadores (colorantes) con este fin. Los sensibilizadores forman radicales por procesos de transferencia de energía. El sensibilizador actúa absorbiendo la radiación, y transfiriendo la energía a otra sustancia que será la fuente de radicales ya que la energía transferida directamente a los monómeros no suele ser suficiente para iniciar la reacción. Se utilizan con este método sistemas de tres componentes: sensibilizador, fuente de radicales y el monómero [117].

Se han empleado, como iniciadores de reacciones de polimerización, entre otros sensibilizadores las cianinas y la eosina [118, 119].

- *Componentes de células fotovoltaicas:*

Muchos colorantes naturales o artificiales se utilizan para la sensibilización de células solares. Estos sensibilizadores, una vez excitados, pueden inyectar electrones en la banda de conducción del material al que se han fijado ya que tienen un potencial del estado excitado más negativo que el potencial de la banda de conducción del semiconductor. Los electrones inyectados se mueven libremente en la banda de conducción, infiltrándose a través de la red del semiconductor hasta llegar al electrodo. Una vez allí, estos electrones pueden atravesar el circuito externo y generar energía eléctrica que es almacenada. Finalmente regresan a la célula, al cátodo metálico y de allí son transferidos a un electrolito, generalmente reduciendo I_3^- a I^- . Los iones yoduro difunden hacia el ánodo y reducen al sensibilizador oxidado a su estado inicial con lo que se completa el circuito [120].

Combinando el efecto de un semiconductor y de un colorante se consigue mejorar el rendimiento de las células fotovoltaicas ya que el semiconductor necesita absorber energía ultravioleta para promocionar electrones y el colorante absorbe en la zona del visible. Algunos de los colorantes y pigmentos utilizados son las antocianinas, porfirina, ftalocianinas o acridinas [121-124].

- Aplicaciones médicas:

Muchas son las aplicaciones de los sensibilizadores en el campo de la medicina, pero la más importante y en creciente desarrollo es el tratamiento fotodinámico de tumores (photodynamic therapy o PDT).

En este tratamiento, la luz visible, el sensibilizador y el oxígeno se combinan para producir especies capaces de desactivar las células enfermas. La doble selectividad de este proceso proviene tanto de la localización del sensibilizador en el tumor como de la capacidad de activar el sensibilizador iluminando sólo la zona a tratar. Se puede tratar un tumor sin afectar las demás zonas, lo cual es un gran avance en la terapia contra el cáncer. El tratamiento fotodinámico sigue los siguientes pasos: el sensibilizador es administrado (oralmente, tópicamente o intravenosamente) y se espera un tiempo para permitir un buen contraste entre las zonas enfermas y las sanas. A continuación, se irradia el tumor directamente con la longitud de onda deseada. La fuente de luz puede variar desde una lámpara hasta láseres o fibras ópticas. Finalmente los productos generados por el sensibilizador causan la destrucción del tumor, generalmente sin efectos secundarios sobre la salud. El tratamiento fotodinámico tiene pocos inconvenientes en comparación con otras terapias; principalmente el efecto colateral de la fotosensibilidad de la piel, la profundidad limitada en la penetración de la luz (aproximadamente 1cm) y la dificultad de tratar zonas dañadas muy diseminadas. Este tratamiento puede utilizarse junto con otras técnicas convencionales de tratamiento de cáncer (radioterapia), así como para el tratamiento de soriasis, artritis o aterosclerosis [125]. Para este tratamiento se han utilizado ftalocianinas, porfirinas o merocianinas entre otros sensibilizadores [126-128].

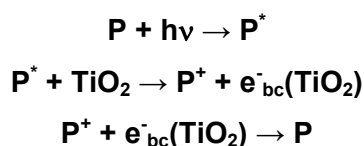
Otra de las posibilidades es el uso de sensibilizadores como bactericidas de por ejemplo *Scherichia Coli*, *Staphylococcus aureus* o *Synechococcus leopoliensis* [129-132]. También se puede tratar ADN dañado, esterilizar de sangre, etc [133, 134].

1.3.4. Sensibilizadores utilizados en fotocatalisis

Vista la capacidad de los sensibilizadores de generar especies altamente reactivas y de mejorar las características de semiconductores, sus aplicaciones en fotocatalisis pueden seguir dos vías: sensibilizadores acoplados a fotocatalizadores (semiconductores), o sensibilizadores solos actuando como fotocatalizadores.

1.3.4.1. Sensibilizadores acoplados a fotocatalizadores

Por un mecanismo análogo al descrito para células solares y como ya se ha comentado en el apartado de fotocatálisis, los sensibilizadores pueden mejorar las cualidades de los semiconductores utilizados en fotocatálisis (principalmente el TiO_2). El dióxido de titanio absorbe básicamente por debajo de los 385 nm, esto representa alrededor de un 5% de la radiación solar. En cambio los sensibilizadores (generalmente colorantes) son capaces de absorber en amplios intervalos de la zona visible del espectro, esto es >400 nm. Combinado un sensibilizador con el dióxido de titanio conseguimos aprovechar mucho más eficientemente la radiación solar. Cuando el sensibilizador (P) es excitado por la luz puede inyectar electrones en la banda de conducción del TiO_2 (e^-_{bc}), minimizando la recombinación de pares electrón-hueco y mejorando su eficiencia. Este proceso puede representarse de la siguiente forma [135]:



La inyección de carga compite cinéticamente con la desactivación del sensibilizador. Por eso, para sensibilizadores con tiempos de emisión menores a 1ns, se necesita una muy rápida transferencia de electrones en la interfase semiconductor/sensibilizador para conseguir rendimientos de inyección altos. El proceso inverso de transferencia electrónica de la banda de conducción al sensibilizador en estado oxidado P^+ es igualmente importante [136]. Por ello, no siempre el acople de un sensibilizador al dióxido de titanio resulta beneficioso. La siguiente secuencia muestra la eficiencia en la degradación de alcoholes con diferentes sistemas sensibilizador/dióxido de titanio [137]:

Riboflavina > Safranina O > Rodamina 6G > TiO_2 (solo) > Rojo de metilo > Eosina B > Violeta cristal > Rojo congo > Tionina > Azul de metilo.

Entre los sensibilizadores que se han acoplado al dióxido de titanio con fines fotocatalíticos se encuentran las antocianinas, porfirinas, rosa de bengala y el azul de metileno [138-142].

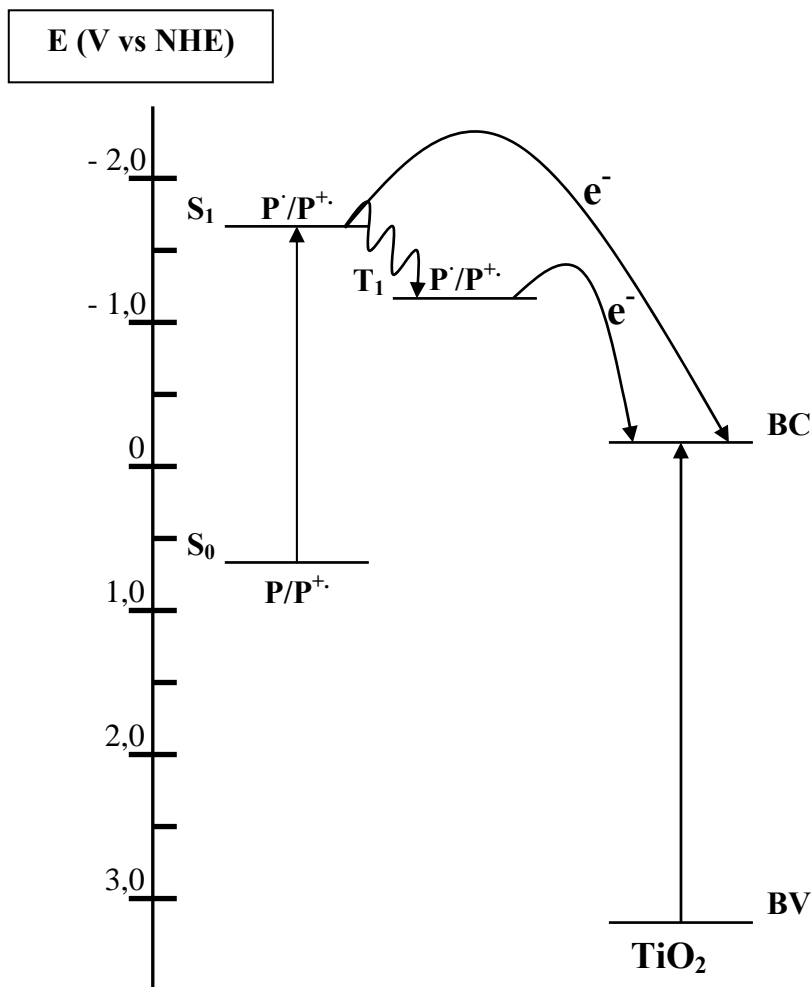


Figura 1.3. Sistema sensibilizador/semiconductor

1.3.4.2. Sensibilizadores actuando como fotocatalizadores

Bien sea por generación de oxígeno singlete o por transferencia electrónica directa, los sensibilizadores son capaces de producir la oxidación de contaminantes. Además pueden ser fijados a soportes inorgánicos con lo que se pueden retirar del agua tratada y reutilizarlos (fotocatálisis heterogénea) [143]. Aunque la bibliografía al respecto no es muy extensa, existen suficientes estudios utilizando sensibilizadores como fotocatalizadores. A continuación se detallan las características y usos de los más importantes.

Azul de metileno

El azul de metileno es un famoso colorante ampliamente utilizado en el sector textil. Posee también aplicaciones médicas como antiséptico o para el tratamiento de

la metaglobinemia (intoxicación). Su espectro de absorción presenta dos máximos a 609 y 668 nm.

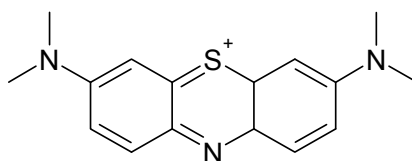


Figura 1.4. Estructura del azul de metileno

Se conoce que el azul de metileno actúa por un mecanismo tipo II; esto es, generando oxígeno singlete con un rendimiento cuántico (Φ_{Δ}) de 0,52 [116].

El azul de metileno sido probado con eficiencia como agente desinfectante de aguas [144-146]. Ha demostrado cierta capacidad la degradación de contaminantes fenólicos y se ha acoplado al dióxido de titanio para mejorar la degradación del plaguicida Carbaril [147-148]. Se ha soportado por intercambio iónico en zeolitas o bentonitas para ser utilizado en fotocatalisis heterogénea [149-151].

Rosa de bengala

El rosa de bengala es un derivado de la fluoresceína de color rojizo. Se utiliza como agente diagnóstico para examen ocular y para la detección de la brucelosis en cabras, ovejas, cerdos, etc.

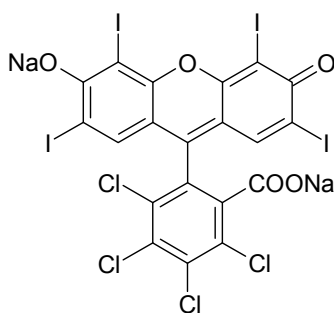


Figura 1.5. Estructura del rosa de bengala

Su espectro en el visible presenta un máximo de absorción en 559 nm y emite fluorescencia en 571 nm.

Al igual que el azul de metileno el rosa de bengala actúa según el mecanismo II, pero con mayor rendimiento cuántico; en este caso de $\Phi_{\Delta} = 0,75$. Además, la presencia de sustituyentes halogenados de mayor peso molecular favorece el cruce de sistemas al estado triplete [116, 152]. Por tanto, su capacidad como fotocatalizador

resulta mayor, y ha conseguido tanto la inactivación de bacterias como la degradación de compuestos fenólicos, clorofenoles (en fase homogénea y en heterogénea) y residuos farmacéuticos [153-157].

Riboflavina

La riboflavina o vitamina B2 es un sensibilizador natural habitualmente presente en las aguas. El espectro de absorción de la riboflavina presenta un máximo en 266,5 nm. Emite fluorescencia con un máximo en 541 nm.

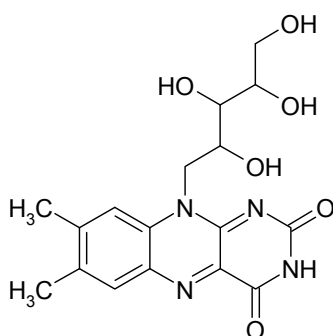


Figura 1.6. Estructura de la riboflavina

El mecanismo por el cual actúa la riboflavina no está totalmente definido y puede seguir los mecanismos tanto I como II, en función de las condiciones de reacción siendo la concentración de oxígeno presente la más determinante. A concentraciones altas de oxígeno (disoluciones aireadas) predomina el mecanismo tipo II con un rendimiento cuántico $\Phi_{\Delta} = 0,59$. Sin embargo, con bajas concentraciones de oxígeno el rendimiento cuántico de generación de oxígeno singlete baja hasta alcanzar un valor de $\Phi_{\Delta} = 0,09$, por lo que predomina el mecanismo I. En las situaciones intermedias coexisten ambas vías y pueden tener cierta influencia otros factores como el disolvente o la presencia de especies donadoras de electrones [158, 159]. En cuanto a sus aplicaciones fotocatalíticas se ha estudiado en la degradación de herbicidas y plaguicidas, compuestos fenólicos y compuestos farmacéuticos entre otros [160-164].

El catión 2,4,6-trifenilpirilio

Las sales de este catión han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades como fotocatalizador y por su importancia constituye un capítulo aparte de esta Tesis (Capítulo 1.4).

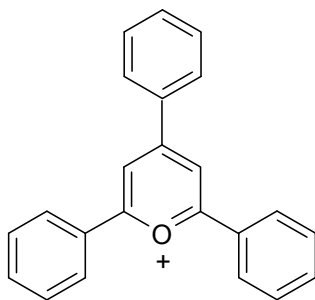


Figura 1.7. Estructura del catión pirilio

Presenta máximos de absorción en 355 y 403 nm y emite fluorescencia en 470 nm [165]. El catión 2,4,6-trifenilpirilio es poco estable en disolución acuosa a pHs neutros o básicos produciéndose la hidrólisis del catión y dando lugar a una dicetona fotoquímicamente inactiva [166]. Las sales de pirilio (tetrafluoroborato o hidrogenosulfato) reaccionan siguiendo un mecanismo de transferencia electrónica con potenciales de oxidación (vs SCE) E, de -2,5 V para el singlete y -1,9 V para el triplete [167, 168]. Como fotocatalizador, se ha utilizado sobre todo en la degradación de compuestos fenólicos como los ácidos ferúlico, cafeico o p-cumárico [169-171]. Para solucionar el problema de su baja estabilidad en medio acuoso se ha soportado con éxito sobre materiales inorgánicos inertes como gel de sílice, zeolitas y sepiolitas con el fin de tener fotocatalizadores en fase heterogénea [172-175].

1.3.5. Sensibilizadores objeto de estudio para fotocátalisis

Con la intención de ampliar las posibilidades de la fotocátalisis empleando sensibilizadores orgánicos se estudiará la viabilidad de emplear dos nuevos sensibilizadores como fotocatalizadores: el amarillo de acridina y el catión 2,4,6-trifenilpirilio.

1.3.5.1. El amarillo de acridina G (AYG)

Las acridinas son una familia de colorantes muy conocida entre las que destacan la proflavina, el naranja de acridina, el rojo de acridina y el amarillo de acridina. La estructura básica de las acridinas consta de tres anillos unidos a la manera del antraceno con un nitrógeno sustituyente en el central. El amarillo de acridina posee un grupo metilo y un grupo amina en cada uno de los dos anillos exteriores.

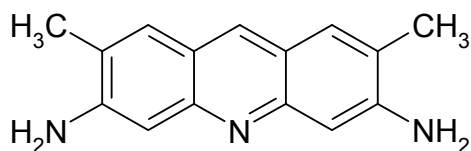


Figura 1.8. Estructura del amarillo de acridina

En general las acridinas son especies fotoactivas poco estables en disolución acuosa sobre todo a pHs neutros o básicos y en presencia de oxígeno [176]. El amarillo de acridina presenta un espectro de absorción con un máximo a 460 nm, emite fluorescencia a 510 nm, y actúa siguiendo un mecanismo de transferencia electrónica desde su estado excitado triplete [177, 178].

El amarillo de acridina (al igual que el naranja de acridina) tiene la propiedad de indicar los cambios de pH al modificarse la intensidad de su fluorescencia. Por ello se ha utilizado en el marcaje de células para, entre otras aplicaciones, visualizar las regulaciones osmóticas de éstas [169]. La desactivación de su fluorescencia por la presencia de diferentes sustancias se ha utilizado como método de determinación de carboximetil celulosa de sodio, ácidos nucleicos o talio [180-182]. Por su intensa fluorescencia se ha incorporado a polímeros con finalidades ópticas [183-185]. Al igual que otros sensibilizadores el amarillo de acridina se ha utilizado en células fotovoltaicas [186, 122]. Finalmente se encuentra alguna aplicación en sistemas de oxidación ternarios compuestos por amarillo de acridina, N-hidroxiftalamida y bromo [187].

Es destacable el hecho de que no se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica en la que se haya empleado el amarillo de acridina como fotocatalizador.

1.3.5.2. El catión 2,4,6-trifeniltiopirilio (TPTP)

Este catión es muy similar al ya descrito trifenílpirilo y se diferencia estructuralmente de éste en la sustitución del átomo de oxígeno por un átomo de azufre del anillo central.

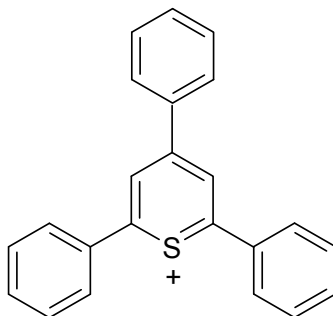


Figura 1.9. Estructura del catión tiopirilio

Los espectros de emisión y absorción del catión trifeniltiopirilio son también muy similares a los del trifenilpirilio ya que presenta máximos de absorción en 372 y 405 nm y emite fluorescencia en 470 nm [188]. El catión tiopirilio reacciona siguiendo un mecanismo tipo 1: transferencia electrónica directa con potenciales de oxidación (vs SCE) de -2,5 V desde el estado singlete y -2 V desde el triplete [189, 190].

En el campo de la medicina su aplicación más común es la inactivación de organismos patógenos [191, 192]. Se ha estudiado en la cicloreversión de compuestos aromáticos; un proceso con implicaciones en la reparación de ADN dañado [193]. También se ha estudiado su uso como iniciador de reacciones de polimerización [194, 195].

A diferencia del amarillo de acridina, sí que existen algunos trabajos en los que se ha utilizado el catión 2,4,6-trifeniltiopirilio como fotocatalizador. En concreto, se ha empleado en fase heterogénea (encapsulado en zeolita) frente a compuestos aromáticos sulfurados, fenol y anilina [196, 197].

1. 4. ANTECEDENTES Y TRABAJOS ANTERIORES

La fotocatálisis solar soluciona algunas de las desventajas que tienen otros AOPs ya que evita el empleo de fuertes oxidantes, y minimiza el gasto energético al emplear la luz solar como fuente de energía. La potencia de la radiación solar que llega a La Tierra es de $1,7 \cdot 10^{14}$ kW aproximadamente, unas 30000 veces mayor que las necesidades energéticas del planeta. Sin embargo, sólo la radiación con la longitud de onda comprendida entre 290 y 3000 nm llega a la superficie terrestre y solamente algunas sustancias pueden absorber en estas longitudes, por lo que la mayoría de los procesos que emplean luz solar requieren el uso de un catalizador.

Entre las sustancias que pueden ser utilizadas como fotocatalizadores solares se encuentran cationes inorgánicos como el hierro, semiconductores como el dióxido de titanio y compuestos orgánicos como la riboflavina. El fotocatalizador ideal sería

aquél capaz de utilizar eficientemente la radiación visible del espectro solar para catalizar la oxidación de los contaminantes usando el oxígeno como el aceptor final del proceso.

Algunos sensibilizadores orgánicos pueden encontrarse entre las especies que cumplen estas características ya que tienen intensas bandas de absorción en la zona visible del espectro y una vez excitados pueden actuar por los mecanismos I y II: transferencia electrónica y transferencia energética (descritos en el apartado 1.3.1).

1.4.1. El catión trifenilpirilio

En el punto 1.3.4.2 se han descrito de forma general las propiedades y aplicaciones del catión 2,4,6-trifenilpirilio. No obstante, por constituir el antecedente directo de esta Tesis se van a detallar en este apartado los estudios anteriores realizados empleando el trifenilpirilio, llamado en esta Tesis en su forma abreviada pirilio, como fotocatalizador solar.

El pirilio (figura 1.10.) es un conocido sensibilizador que actúa por transferencia electrónica [167]. Existen dos sales comerciales de este catión: el tetrafluoroborato, la más utilizada, y el hidrogenosulfato que es más soluble en agua.

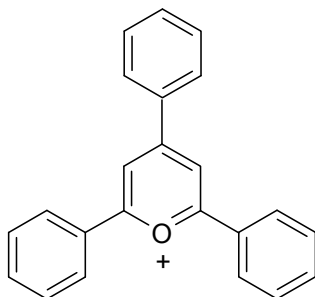


Figura 1.10. Estructura del catión 2,4,6-trifenilpirilio

El espectro de absorción en disolución acuosa del catión pirilio (figura 2) presenta dos máximos a 350 y 400 nm llegando a presentar una absorción importante hasta 450 nm, por lo que puede absorber una parte importante de la radiación solar (figura 1.11.). Otra característica es su emisión de fluorescencia con un máximo en disolución acuosa a 465 nm (figura 1.12.) [198].

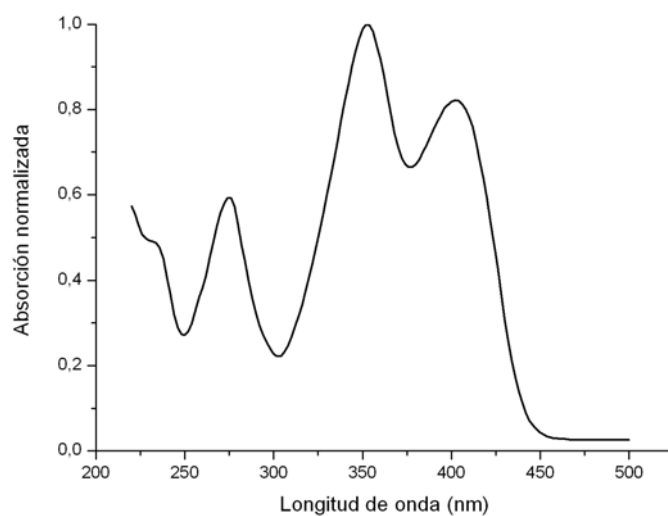


Figura 1.11. Espectro de absorción del pirilio en disolución acuosa

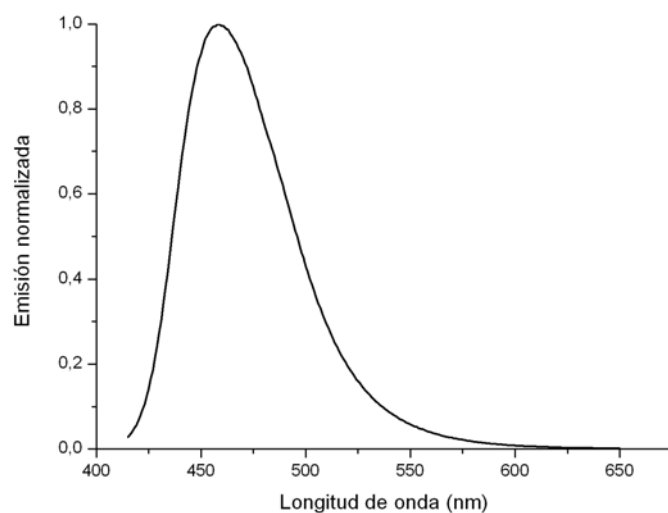


Figura 1.12. Emisión de fluorescencia del catión pirilio en disolución acuosa

Sin embargo el pirilio en disolución acuosa es poco estable y sufre la hidrólisis del anillo para dar una dicetona lineal (incolora): la 1,3,5-trifenil-2-penten-1,5-diona (Figura 1.13.) [166].

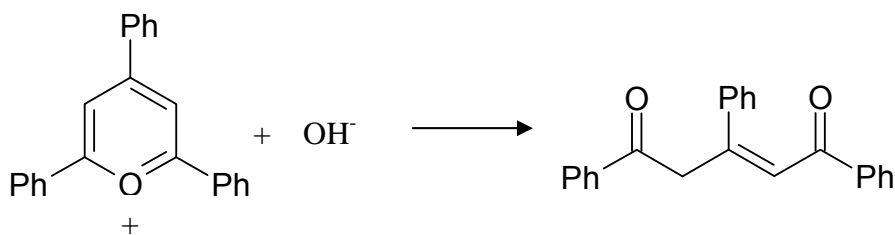


Figura 1.13. Apertura hidrolítica del anillo para dar una dicetona lineal

La degradación del pirilio en disolución acuosa sigue una cinética de primer orden y la velocidad de reacción aumenta con el pH probablemente debido al papel que juega el OH^- en el ataque nucleófilo al anillo aromático y la posterior apertura del ciclo. Además, este proceso se ve acelerado por la presencia de luz como muestra la figura 1.14.

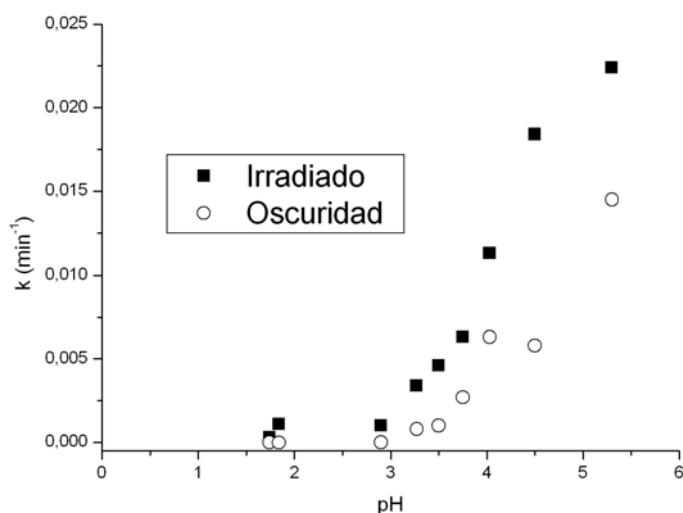


Figura 1.14. Constantes cinéticas de primer orden para la hidrólisis del catión pirilio a diferentes pHs

Otros parámetros que influyen en la degradación del catión pirilio son la concentración inicial de éste y la presencia de otros nucleófilos en disolución como cloruros, nitratos etc.

A pesar de que el catión pirilio no es muy estable en disolución acuosa, a pHs ácidos la velocidad de degradación es suficientemente baja como para poder ser usado como fotocatalizador solar y estudiar su efecto en la degradación de contaminantes.

1.4.2. Fotocatálisis homogénea con sales de pirilio

Se ha probado la eficiencia del catión pirilio como fotocatalizador solar empleando series de compuestos fenólicos como contaminantes modelo [169]. Estos compuestos se encuentran frecuentemente en efluentes industriales de importancia en la Comunidad Valenciana como son los de la industria agroalimentaria.

La figura 1.15. muestra los porcentajes de degradación obtenidos en disoluciones 0,001M de once de estos compuestos irradiadas 6 horas con luz solar directa y en presencia de 10 mg/L de sal de pirilio.

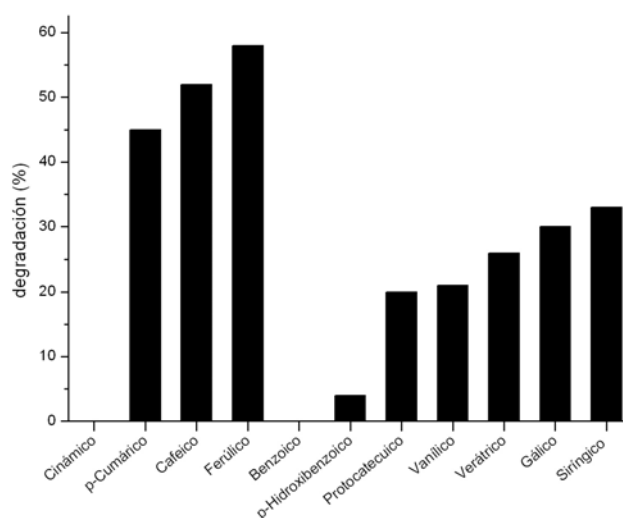
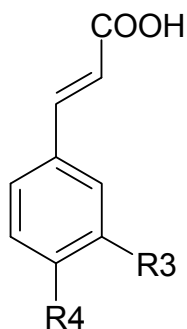


Figura 1.15. Porcentajes de degradación alcanzados para distintos compuestos fenólicos tras 6 horas de irradiación solar en presencia de sales de pirilio

La fotodegradación de los contaminantes sigue una cinética de primer orden que se mantiene constante durante las primeras 3 horas para a continuación ir descendiendo la velocidad de reacción paulatinamente. Esto es debido, probablemente, a la degradación del catalizador y al descenso de la concentración de contaminante que hace que los fenómenos de difusión empiecen a tener cierta importancia.

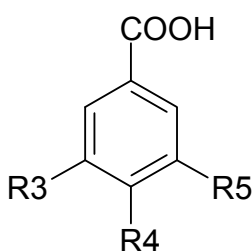
En la tabla 1.3. se observan las constantes cinéticas de pseudo-primer orden obtenidas en la fotodegradación de cuatro derivados del ácido cinámico. Los mejores resultados se dieron para los ácidos cafeico y ferúlico que poseen dos grupos activantes (dos sustituyentes hidroxilo, y un hidroxilo y un metoxi respectivamente), directamente unidos al anillo aromático. Sin embargo, el ácido cinámico no sufrió degradación en las mismas condiciones de trabajo [199].



ácido	R3	R4	k (min ⁻¹)
Cinámico	H	H	-
p-Cumárico	H	OH	1,7 x 10 ⁻³
Cafeico	OH	OH	6,1 x 10 ⁻³
Ferúlico	OMe	OH	8,9 x 10 ⁻³

Tabla 1.3. Constantes cinéticas obtenidas en la fotodegradación solar de disoluciones 0,001M de cuatro derivados del ácido cinámico usando el pirilio como fotocatalizador

Se han estudiado también algunos compuestos de la familia del ácido benzoico. Estos derivados del ácido benzoico siguen las mismas tendencias que las ya indicadas para la otra familia de compuestos fenólicos: la presencia de grupos activantes ligados al anillo aromático acelera la reacción mientras que el ácido benzoico (sin sustituyentes) ha resultado resistente a este tratamiento [170].



ácido	R3	R4	R5	k (min ⁻¹)
Benzoico	H	H	H	-
Hydroxibenzoico	H	OH	H	4x10 ⁻⁴
Protocatacuico	OH	OH	H	13x10 ⁻⁴
Vanílico	OMe	OH	H	12x10 ⁻⁴
Verátrico	OMe	OMe	H	9x10 ⁻⁴
Gálico	OH	OH	OH	24x10 ⁻⁴
Siríngico	OMe	OH	OMe	20x10 ⁻⁴

Tabla 1.4. Constantes cinéticas obtenidas en la fotodegradación solar de disoluciones 0,001M de siete derivados del ácido benzoico usando el pirilio como fotocatalizador (10 mg/L)

Una comparación entre las dos familias de contaminantes muestra que la degradación es siempre más rápida para los derivados del ácido cinámico que para los correspondientes derivados del ácido benzoico (tabla 1.4.). Se atribuye este hecho a la presencia del grupo carboxílico (fuertemente desactivante) directamente ligado al anillo en el caso del ácido benzoico y sus derivados.

El pH del medio también es un factor importante ya que el catión pirilio no es estable en todo el intervalo de pH. Como ya se ha indicado, el catión pirilio sufre hidrólisis por el ataque de OH^- al anillo central. Por ello, la actividad del catalizador disminuye a valores mayores de pH. Como ejemplo se adjuntan las constantes cinéticas de degradación del tirosol a diferentes pHs (figura 1.16.) [200].

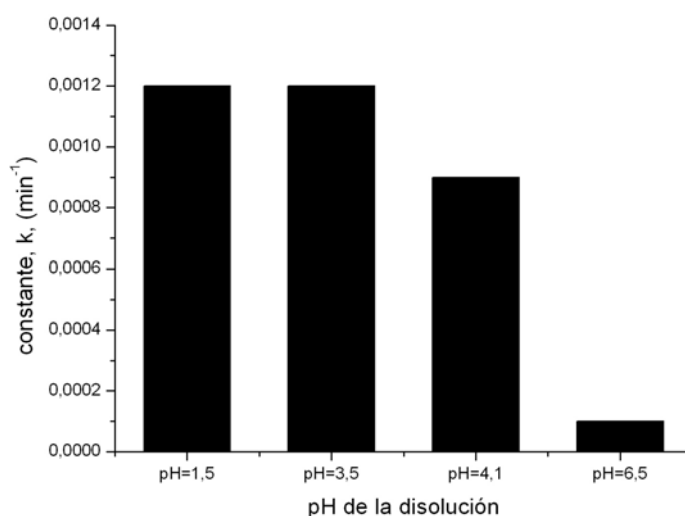


Figura 1.16. Valor de la constante cinética de primer orden para la degradación del tirosol con sales de pirilio a diferentes pHs

Las sales de pirilio se han comparado con otro fotosensibilizador, el azul de metileno (figura 1.17). Este compuesto actúa por un mecanismo de transferencia de energía con la participación del oxígeno singlete como agente oxidante.

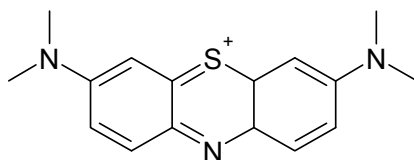


Figura 1.17. Estructura del azul de metileno

Se ha probado este sensibilizador en la degradación del ácido p-cumárico. El azul de metileno es capaz de catalizar la fotodegradación del ácido p-cumárico, pero

sus resultados son claramente inferiores a los conseguidos con el pirilio (figura 1.18). Estos resultados nos indican que para este contaminante resulta mucho más eficiente la transferencia electrónica que la de energía con formación de oxígeno singlete.

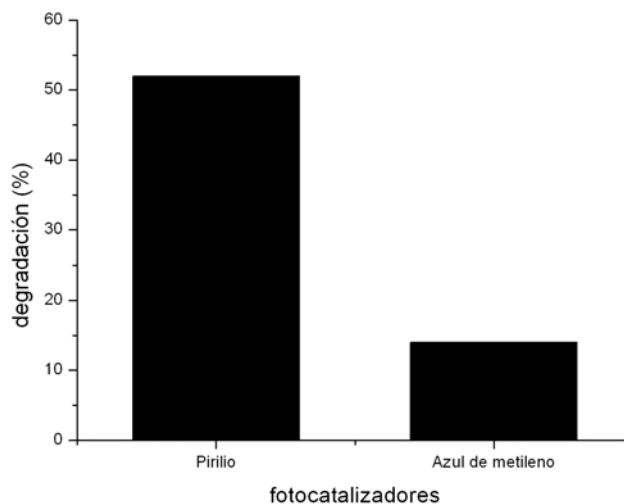


Figura 1.18. Porcentajes de degradación del ácido p-cumárico usando el pirilio y el azul de metileno como fotocatalizadores

Se ha comprobado que en ausencia de oxígeno las reacciones con pirilio se detienen. Ya que se descarta la participación del oxígeno singlete como agente oxidante principal, el oxígeno debe de tener algún papel importante en el proceso. Éste es probablemente el aceptor de electrones final del proceso que permite la regeneración del pirilio que puede así actuar cíclicamente.

1.4.3. Estudios fotofísicos

Como ya se ha indicado anteriormente, las sales del catión 2,4,6-trifenilpirilio actúan por un mecanismo de transferencia electrónica [167]. Se han realizado ciertas medidas fotoquímicas que apoyan este mecanismo.

El estado excitado singlete del pirilio en medio acuoso presenta una emisión fluorescente con un máximo en 465 nm. En presencia de algunos compuestos la intensidad de esta emisión disminuye. Este descenso podría relacionarse con la existencia de un proceso de transferencia electrónica entre el sensibilizador y el sustrato

La ecuación de Stern-Volmer relaciona linealmente el descenso en la intensidad de la fluorescencia (F/F_0) y la concentración de sustrato (Q) (ec. 1.1):

$$\frac{F}{F_0} = 1 + K_{SV} \cdot [Q] \quad (\text{ec. 1.1})$$

F_0 , fluorescencia inicial en ausencia de desactivante

F , fluorescencia a la concentración $[Q]$

$[Q]$, la concentración de desactivante

K_{SV} , la constante de desactivación de Stern-Volmer

De la pendiente del ajuste lineal, se obtiene la constante de Stern-Volmer (K_{SV}). Con este valor y calculando el tiempo de vida del estado excitado singlete (3,9 ns) en medio acuoso (τ_s) se puede obtener la constante de desactivación (k_q) según la siguiente ecuación:

$$-K_{SV} = k_q \tau_o$$

k_q , la constante bimolecular de desactivación

τ_o , tiempo de vida de la fluorescencia en ausencia de desactivante

Se obtiene un ajuste lineal de los datos según la ecuación de Stern-Volmer para la mayoría de los compuestos fenólicos estudiados. Sirva como ejemplo la figura 1.19.

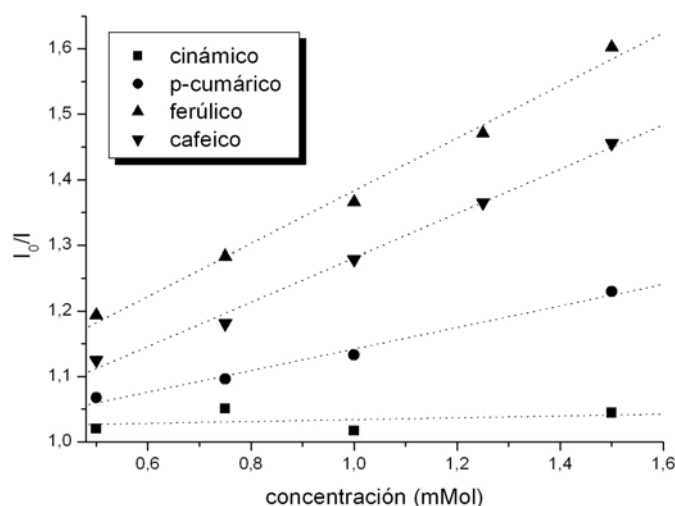


Figura 1.19. Ajuste de Stern-Volmer para la familia de ácidos cinámicos

De forma análoga podemos ajustar los datos del resto de compuestos. Tal como se ha explicado se calcula la constante de desactivación k_q entre el catión pirilio

y cada uno de los sustratos en disolución acuosa [199]. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 1.4.

Sustrato	$k_q \times 10^{-9} \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
Ácido Cinámico	4
Ácido p-Cumárico	42
Ácido Cafeico	87
Ácido Ferulico	100
Acido Benzoico	-
Acido p-Hidroxibenzoico	15
Ácido Protocateuico	37
Ácido Vanílico	48
Ácido Verátrico	51
Ácido Gálico	51
Ácido Siringico	66
Tyrosol	11
Ácido p-Hidroxifenilacético	11

Tabla 1.4. Constantes de desactivación para la transferencia electrónica entre el catión pirilio y diferentes compuestos fenólicos.

De nuevo se aprecia una relación entre la sustitución del anillo aromático y la constante k_q : los derivados del ácido cinámico tienen un valor de la constante claramente mayor (más del doble) que sus análogos derivados del ácido benzoico. Dentro de cada una de las familias, el valor de k_q es mayor cuantos más grupos activantes tiene el anillo. En el caso de ausencia de sustituyentes, ácidos cinámico y benzoico, no se observa desactivación de la fluorescencia (benzoico) o la constante tiene un valor muy bajo (cinámico).

1.4.4. Fotocatálisis heterogénea I: sales de pirilio soportadas en gel de sílice

Hasta este momento, se ha demostrado la eficiencia de las sales de pirilio en la degradación de algunas familias de contaminantes fenólicos usando la luz solar como fuente de energía y siendo el oxígeno el único agente oxidante.

El empleo del sensibilizador en disolución (fotocatálisis homogénea) conlleva ciertas desventajas ya que la recuperación del fotocatalizador resulta, como mínimo difícil, si no imposible. Como consecuencia de este hecho la fotocátalisis homogénea puede ser poco atractiva tanto desde el punto de vista económico como ecológico. Si además se tiene en cuenta la baja estabilidad del catión pirilio en disolución acuosa, se llega a la conclusión de que una fotocátalisis heterogénea debe resultar mucho más conveniente.

Para conseguirlo, el catalizador se adsorbe sobre algún material inerte. Así se puede recuperar y reutilizar el catalizador y se minimizan los problemas de hidrólisis del pirilio.

Se han utilizado placas comerciales de gel de sílice como soporte del catión pirilio. Para ello se han sumergido las placas de gel sílice en disoluciones acuosas con distintas concentraciones del catión. Se consiguen con este procedimiento placas cargadas con diferentes cantidades de catalizador. Las placas se han probado en la degradación del ácido ferúlico que se ha tomado como contaminante modelo. Se consiguen descensos en la concentración de contaminante elevados (hasta un 80% en 6 horas de exposición solar), y lo que es más importante, no se aprecia descenso en la velocidad de reacción durante el tratamiento. En la figura 1.20 se representan los valores de constantes cinéticas aparentes de primer orden obtenidos para distintas cargas de pirilio [172].

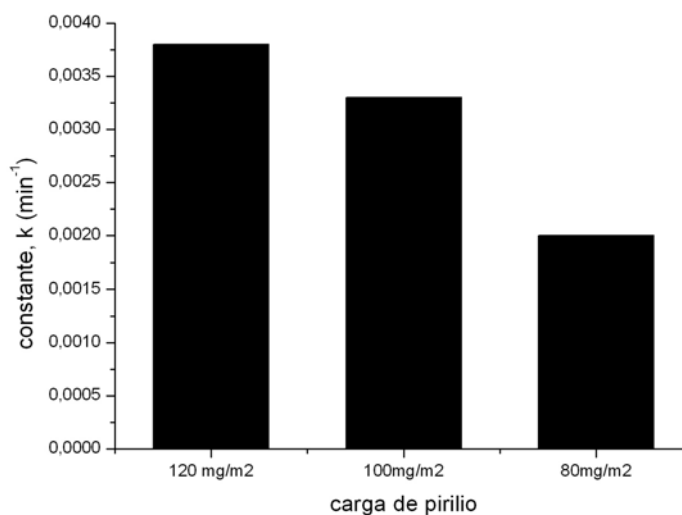


Figura 1.20. Constante cinética al degradar ácido ferúlico utilizando placas de gel de sílice cargadas con distintas cantidades de pirilio expresadas en mg/m²

La placa cargada con más cantidad de pirilio (120 mg/m²) obtiene el mayor valor de constante cinética aparente, 0,0038 min⁻¹. La cargada con 100 mg/m² consigue un valor de constante algo menor, 0,0033 min⁻¹. Finalmente la placa cargada con menos pirilio obtiene la constante más baja, 0,002 min⁻¹.

1.4.5. Fotocatálisis heterogénea II: sales de pirilio soportadas en zeolitas

Otro de los materiales empleado como soporte son las zeolitas que son alumino-silicatos tridimensionales. Las unidades estructurales básicas son tetraedros

$[\text{SiO}_4]^{-4}$ y $[\text{AlO}_4]^{-5}$, en donde silicio y aluminio ocupan el centro, y las esquinas del tetraedro las ocupan los átomos de oxígeno.

Los tetraedros se unen por los átomos de oxígeno que comparten 2 tetraedros adyacentes. La carga negativa del entramado es neutralizada por la carga positiva de cationes metálicos. En las zeolitas comunes éstos son normalmente cationes univalentes y bivalentes o combinaciones de ambos [201] (figura 1.21).

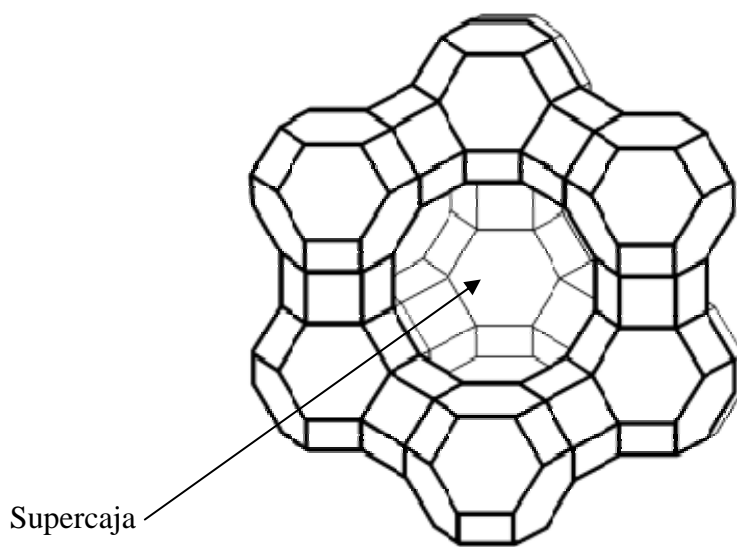


Figura 1.21. Estructura de la zeolita tipo Y

Las zeolitas tienen una estructura regular que contiene canales y cavidades (supercajas) capaces de alojar moléculas orgánicas. Este hecho junto con la capacidad de intercambio iónico hace de las zeolitas una opción interesante para soportar el catión pirilio [202]. De hecho, las zeolitas tipo Y ya se han usado con este propósito. Ya que los canales de esta zeolita son demasiado estrechos para permitir la difusión del trifenilpirilio a las supercavidades, se ha usado un método ('ship in a bottle') consistente en sintetizar el catión pirilio en el interior de la zeolita. Usando este método se han conseguido cargar zeolitas con pirilio para posteriormente degradar compuestos orgánicos [203].

Recientemente se ha desarrollado un método más cómodo y fácil de introducir el pirilio en las supercajas de la zeolita. Este método (denominado 'camel through the eye of a needle') consigue la introducción directa del pirilio en la supercaja de la zeolita. Para ello se ha de producir la apertura hidrolítica del anillo para dar dicetona lineal (1,3,5-trifenilpent-2-en-1,5-diona). La dicetona, con unas dimensiones más pequeñas (0,6 nm), puede difundir a través de los canales (0,74 nm) para llegar hasta las supercajas y por deshidratación térmica de la dicetona una vez situada dentro de la

supercaja de la zeolita (secado a 105° C) se revierte el paso volviendo a la estructura inicial del pirilio (figura 1.22) [174].

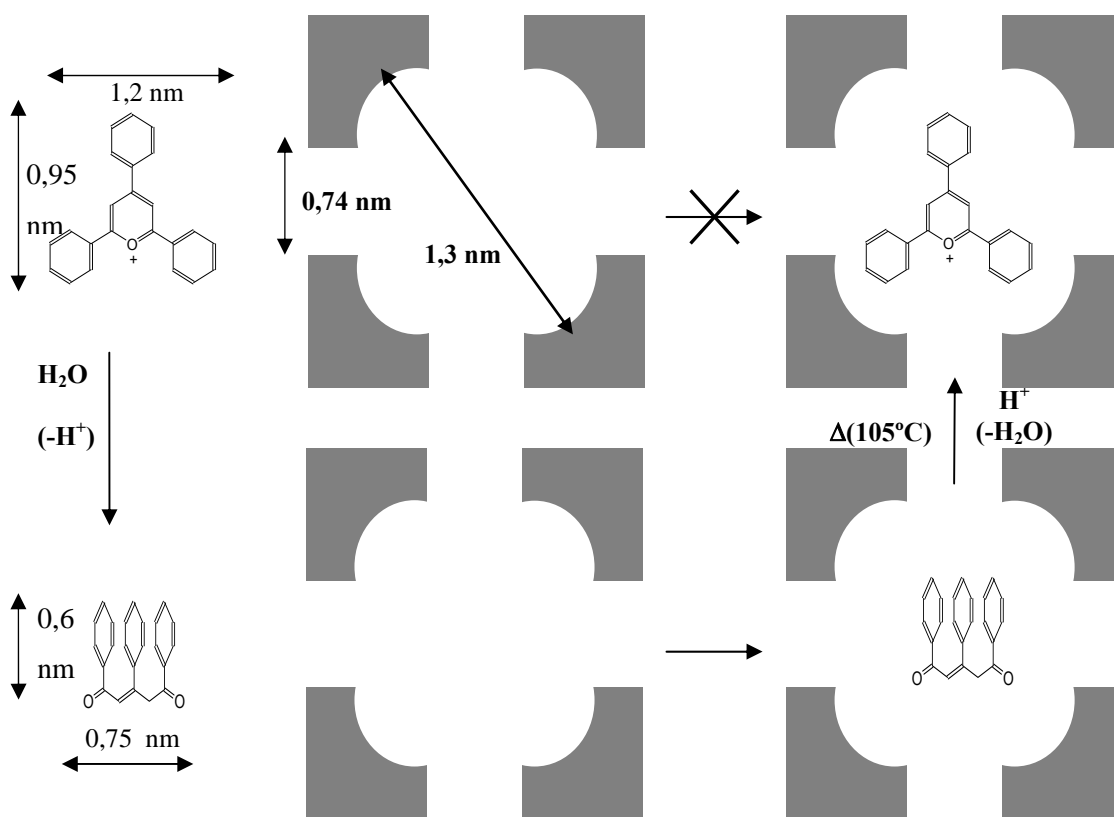


Figura 1.22. Esquema del proceso de introducción de catión pirilio en las supercavidades de una zeolita tipo Y

En este proceso se produce un intercambio iónico entre el catión pirilio y los cationes metálicos presentes en la zeolita con lo que la zeolita cargada posee gran estabilidad química. Además se consigue controlar la carga en pirilio habiéndose obtenido muestras con cargas (expresadas como % de carbono) al 3, 6, 9, 12 y 15 % [173].

La figura 1.24 muestra el valor de la constante cinética de pseudo-primer orden obtenida en la degradación de disoluciones de ácido ferúlico 0,001M utilizando 0,5 g/L de zeolita cargada con distintas cantidades de pirilio.

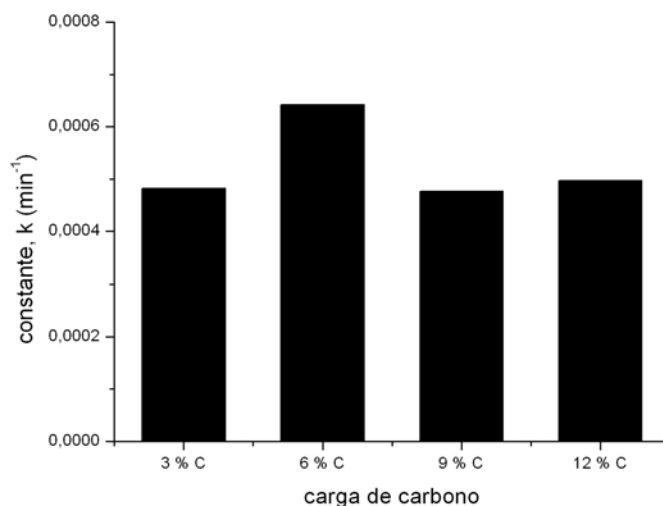


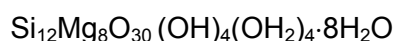
Figura 1.23. Constantes cinéticas de degradación para distintas cargas de pirilio en zeolita expresadas como % de peso en carbono.

Hay que indicar que mayores cargas en pirilio no se traducen en mayores velocidades de degradación ya que se impide la difusión del contaminante a través de los canales de la zeolita. Lo mismo ocurre con cantidades de catalizador mayores de 1 g/L; hecho que se atribuye a la mayor dispersión de la luz que impide que la radiación llegue al seno de la disolución.

Con este fotocatalizador en heterogéneo se ha conseguido degradar distintos compuestos fenólicos como la xilidina [204].

1.4.6. Fotocatálisis heterogénea III: sales de pirilio soportadas en sepiolitas

Las sepiolitas son arcillas naturales pertenecientes a las familias de los filosilicatos. Los filosilicatos están formados por capas bidimensionales de tetraedros de silicio y oxígeno, y hojas de octaedros de aluminio o magnesio y oxígeno-hidroxilos. La sepiolita corresponde químicamente a un filosilicato magnésico hidratado cuya fórmula ideal es:



La estructura de la sepiolita es del tipo 2:1 formada por una capa octaédrica central y dos capas tetraédricas con las que comparte átomos de oxígeno. La capa tetraédrica de sílice es continua pero con los extremos apicales del tetraedro de sílice invertidos cada seis unidades tetraédricas, lo cual produce discontinuidades en la capa

octaédrica de magnesio. Como consecuencia de la red tridimensional formada, las partículas de sepiolita no tienen una morfología laminar, sino acicular, con canales orientados en la dirección del eje longitudinal de la partícula denominados canales zeolíticos por analogía con los presentes en las zeolitas (ver figura 1.24) [205]. Esta estructura le confiere gran capacidad de adsorción y cierta capacidad de intercambio iónico con lo que se considera un soporte adecuado para el catión pirilio.

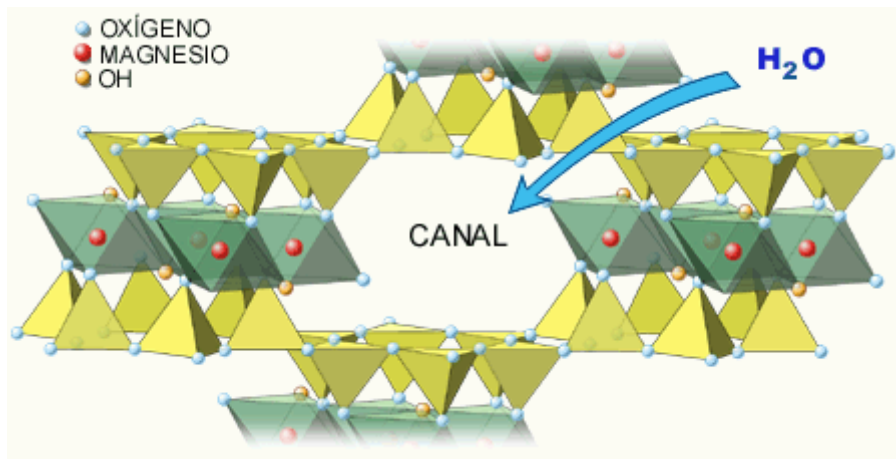


Figura 1.24. Estructura tridimensional de la sepiolita

Por un proceso de intercambio iónico se consigue fijar el catión pirilio a la estructura de la sepiolita y se consigue, al igual que con las zeolitas, un control absoluto de la carga en pirilio. Se han obtenido cargas (expresadas como % en carbono) al 3, 6, 9, 15 y 20 % [175].

Utilizando el ácido ferúlico como contaminante modelo se han calculado las constantes cinéticas de degradación utilizando sepiolita con diferentes cargas de pirilio y manteniendo la proporción de fotocatalizador en 0,2 g/L (figura 1.26). De forma similar a las muestras de zeolita, mayores cargas de pirilio no se traducen en mayores velocidades de reacción. Este comportamiento se atribuye a que mayores cargas de pirilio producen mayor hidrofobicidad del fotocatalizador con lo que su disgregación en agua y su superficie de contacto empeoran.

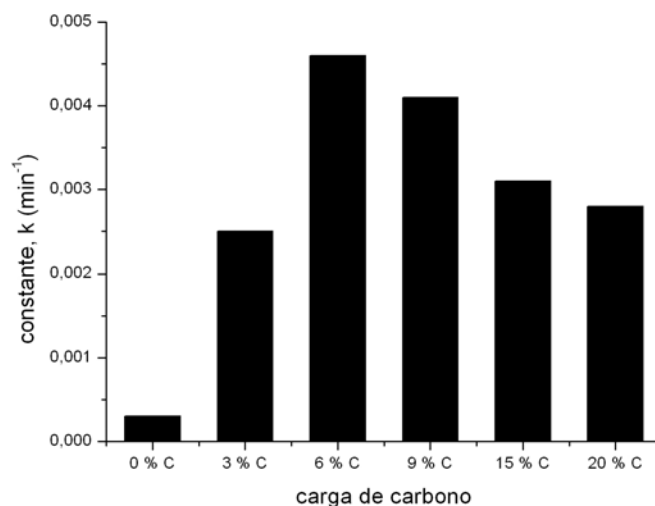


Figura 1.25. Constantes cinéticas de degradación para distintas cargas de pirilio en sepiolita expresadas como % de peso en carbono.

Se puede concluir diciendo que el catión 2,4,6-trifenilpirilio ha demostrado ser eficiente en la degradación de contaminantes fenólicos actuando probablemente por un mecanismo de transferencia electrónica. Debido a su baja estabilidad en agua se ha soportado con éxito sobre materiales inorgánicos para trabajar en fase heterogénea. Gel de sílice, zeolitas y sepiolitas han sido hasta el momento los soportes empleados pudiendo controlar en los tres la cantidad de pirilio que se fija al soporte. Los fotocatalizadores heterogéneos sintetizados han demostrado también su eficiencia en la degradación de contaminantes modelo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Día Mundial del Agua y Cultura*. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. UNESCO (2006).
- [2] *Coping With Water Scarcity. Challenge of the twenty-first century*. Food and Agriculture Organization. FAO. (2007)
- [3] A. Iglesias, L. Garrote, F. Flores, M. Moneo. *Challenges to Manage the Risk of Water Scarcity and Climate Change in the Mediterranean*. Water Resources Management 21 (2007) 775-778.
- [4] *Water for People. Water for Life*. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. UNESCO (2003).
- [5] C. Orozco Barrenetxea, A. Pérez Serrano, M. N. González Delgado, F. J. Rodríguez Vidal, J. M. Alfayate Blanco. *Contaminación ambiental. Una visión desde la química*. (2003) Thompson Editores.
- [6] D. W. Conell. *Basic concepts of environmental chemistry*. 2nd Edition. (2005) Ed. Boca Ratón.
- [7] J. A. Mendoza Roca, M. T. Montañés Sanjuán, A. E. Palomares Gimeno. *Ciencia i Tecnologia del Medi Ambient*. (1998) Servei de Publicacions Universitat Politècnica de València.
- [8] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater. *The use of iron in Advanced Oxidation Processes*. Journal of Advanced Oxidation Technologies 1 (1996) 18-26.
- [9] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin. *The chemistry of water-treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone Science and Engineering 9 (1987) 335-352.
- [10] Center for Environmental Research Information. National Risk Management Research Laboratory. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. *Handbook. Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Cincinnati, Ohio 45266 (1998).
- [11] A. A. Mofidi, J. H. Min, L. S. Palencia, B. M. Coffey, S. Liang, J. F. Green. *Advanced Oxidation Processes and UV Photolysis for Treatment of Drinking Water*. California Energy Commission. Sacramento, California (2002).
- [12] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria. *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 7 (2006) 127-144.
- [13] A. M. Amat, A. Arques, H. Beneyto, A. García, M. A. Miranda, S. Seguí. *Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study*. Chemosphere 53 (2003) 79-86.

- [14] A. García-Ripoll, A. M. Amat, A. Arques, R. Vicente, M. F. Lopez, I. Oller, M. I. Maldonado, W. Gernjak. *Increased biodegradability of Ultracid™ in aqueous solutions with solar TiO₂ photocatalysis*. Chemosphere 68 (2007) 293-300.
- [15] P. J. Chen, K. G. Linden, D. E. Hinton, S. Kashiwada, E. J. Rosenfeld, S. W. Kullman. *Biological assesment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation*. Chemosphere 65 (2006) 1094-1102.
- [16] P. R. Gogate, A. B. Pandit. *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research 8 (2004) 501-551.
- [17] P. R. Gogate, A. B. Pandit. *A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods*. Advances in Environmental Research 8 (2004) 553-597.
- [18] E. Neyens, J. Baeyens. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials B98 (2003) 33-50.
- [19] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. McKay. *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 36 (2006) 1-84.
- [20] S. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E. P. Dahlen, L. Payawan Jr., M. Straub, M. Wörner, A. M. Braun. *New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Termal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions*. Journal of Physical Chemistry A 102 (1998) 5542-5550.
- [21] M. L. Kremer. *Mechanism of the Fenton reaction. Evidence of a new intermediate*. Physical Chemistry Chemical Physics 1 (1999) 3595-3605.
- [22] C. Badellino, C. Arruda Rodrigues, R. Bertazzoli. *Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid*. Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 856-864.
- [23] J. M. Peralta-Hernández, Y. Meas-Vong, F. J. Rodríguez, T. W. Chapman, M. I. Maldonado, L. A. Godínez. *In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the Fenton reagent: A potentially important new water treatment technology*. Water Research 40 (2006) 1754-1762.
- [24] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Bañot, J. Jiménez, S. Esplugas. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catálisis B: Environmental 47 (2004) 219-256.
- [25] V. Flotron, C. Delteil, Y. Padellec, V. Camel. *Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment simples using the Fenton's reagent process*. Chemosphere 59 (2005) 1427-1437.

- [26] H. Kusic, A. Lončarić Božić, N. Koprivanac. *Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization*. *Dyes and Pigments* 74 (2007) 380-387.
- [27] J. Anotai, M. C. Lu, P. Chewpreecha. *Kinetics of anilina by Fenton and electro-Fenton processes*. *Water Research* 40 (2006) 1841-1847.
- [28] M. Rodríguez, S. Malato, C. Pulgarín, S. Contreras, D. Curcó, J. Jiménez, S. Esplugas. *Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up*. *Solar Energy* 79 (2005) 360-368.
- [29] H. Sèller, K. G. Linden. *Photolysis, oxidation and subsequent toxicity of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187 (2007) 186-195.
- [30] I. Muñoz, J. Rieradevall, F. Torrades, J. Peral, X. Doménech. *Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes*. *Solar Energy* 79 (2005) 369-375.
- [31] M. J. Farré, X. Doménech, J. Peral. *Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water*. *Water Research* 40 (2006) 2533-2540.
- [32] M. Lapertot, S. Ebrahimi, S. Dazio, A. Rubinelli, C. Pulgarín. *Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186 (2007) 34-40.
- [33] J. García-Montaño, F. Torrades, J. A. García-Hortal, X. Doménech, J. Peral. *Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for commercial hetero-bireactive dye removal*. *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 86-92.
- [34] E. R. Lopes Tiburtius, P. Peralta-Zamora, A. Emmel. *Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes*. *Journal of Hazardous Materials B* 126 (2005) 86-90.
- [35] A. M. Amat, A. Arques, M. A. Miranda, S. Seguí. *Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant*. *Solar Energy* 77 (2004) 559-566.
- [36] M. Rodríguez, V. Sarria, S. Esplugas, C. Pulgarín. *Photo-Fenton treatment of biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151 (2002) 129-135.
- [37] F. Martínez, G. Calleja, J. A. Melero, R. Molina. *Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous Photo-Fenton oxidation of phenol*. *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 452-460.

- [38] S. S. Lin, M. D. Gurol. *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications*. Environmental Science and Technology 32 (1998) 1417-1423.
- [39] P. Ciésła, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasicka. *Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 224 (2004) 17-33.
- [40] M. Kitis, E. Karakaya, N. O. Yigit, G. Civelekoglu, A. Akcil. *Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide*. Water Research 39 (2005) 1652-1662.
- [41] F. E. Ali, K. J. Barnham, C. J. Barrow, F. Separovic. *Metal catalyzed oxidation of tyrosine residues by different oxidation systems of copper/hydrogen peroxide*. Journal of Inorganic Biochemistry 98 (2004) 173-184.
- [42] S. Wang. *A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater*. Dyes and Pigments 76 (2008) 714-720.
- [43] M. Carrier, N. Perol, J. M. Herrmann, C. Bordes, S. Horikoshi, J. Olivier Paise, R. Baudot, C. Guillard. *Kinetics and reactional pathway of Imazapyr photocatalytic degradation. Influence of pH and metallic ions*. Applied Catalysis B: Environmental 65 (2006) 11-20.
- [44] E. R. Bandala, M. A. Peláez, D. D. Dionysiou, S. Gelover, J. García, D. Macías. *Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 186 (2007) 357-363.
- [45] T. Yonar, K. Kestioglu, N. Azbar. *Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process*. Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006) 223-228.
- [46] R. Toor, M. Mohseni. *UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water*. Chemosphere 66 (2007) 2087-2095.
- [47] S. G. Schrank, J. N. Ribeiro dos Santos, D. Santos Souza, E. E. Santos Souza. *Decolourisation effects of Van Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 186 (2007) 125-129.
- [48] M. Sarla, M. Pandit, D. K. Tyagi, J. C. Kapoor. *Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical processes*. Journal of Hazardous Materials B116 (2004) 49-56.
- [49] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, M. d'Ischia. *Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone*. Water Research 38 (2004) 414-422.

- [50] G. Hua, D. A. Reckhow. *Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants*. Water Research 41 (2007) 1667-1678.
- [51] P. W. M. H. Smeets, A. W. C. van der Helm, Y. J. Dullemont, L. C. Rietveld, J. C. van Dijk, G. J. Medema. *Inactivation of Escherichia coli by ozone under bench-scale plug flow and full-scale hydraulic conditions*. Water Research 40 (2006) 3239-3248.
- [52] J. J. Macauley, Z. Qiang, C. D. Adams, R. Surampalli, M. R. Mormile. *Disinfection of swine wastewater using chlorine, ultraviolet light and ozone*. Water Research 40 (2006) 2017-2026.
- [53] S. Contreras, M. Rodríguez, F. Al Momani, C. Sans, S. Esplugas. *Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol*. Water Research 37 (2003) 3164-3171.
- [54] R. Munter. *Advanced oxidation processes. Current status and prospects*. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry 50 (2001) 59-80.
- [55] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziólek, J. Nawrocki. *Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment*. Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003) 639-669.
- [56] M. I. Maldonado, S. Malato, L. A. Pérez-Estrada, W. Gernjak, I. Oller, X. Doménech, J. Peral. *Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor*. Journal of Hazardous Materials B138 (2006) 363-369.
- [57] K. Ikehata, N. J. Naghashkar, M. Gamal El-Din. *Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review*. Ozone: Science and Engineering 28:6 (2007) 353-414.
- [58] S. Ledakowicz, M. Michniewicz, A. Jagiella, J. Stufka-Olczyk, M. Martynelis. *Elimination of resin acids by advanced oxidation processes and their impact subsequent biodegradation*. Water Research 40 (2006) 3439-3446.
- [59] M. Faouzi, P. Cañizares, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr, R. Paz, M. A. Rodrigo, C. Sáez. *Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes*. Electrochimica Acta 52 (2006) 325-331.
- [60] J. R. Parga, S. S. Shukla, F. R. Carrillo-Pedroza. *Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titanial sol*. Waste Management 23 (2003) 183-191.
- [61] H. Kusic, N. Koprivanac, A. Loncaric Bozic. *Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV and ozone-based technologies*. Chemical Engineering Journal 123 (2006) 127-137.
- [62] L. Sánchez, X. Doménech, J. Casado, J. Peral. *Solar activated ozonation of phenol and malic acid*. Chemosphere 50 (2003) 1085-1093.

- [63] A. M. Amat, A. Arques, M. A. Miranda, F. López. *Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from borrad paper industry*. Chemosphere 60 (2005) 1111-1117.
- [64] T. K. Lau, W. Chu, N. Graham. *Reaction pathways and kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation, and UV/O₃ processes*. Water Research 41 (2007) 765-774.
- [65] E. J. Rosenfeldt, K. G. Linden, S. Canonica, U. von Gunten. *Comparison of the efficiency of ·OH formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂*. Water Research 40 (2006) 3695-3704.
- [66] W. R. Chen, C. M. Sharpless, K. G. Linden, H. I. (Mel) Buffet. *Treatment of volatile Organic chemicals on the EPA contaminant candidate list using ozonation and the O₃/H₂O₂ advanced oxidation process*. Environmental Science and Technology 40 (2006) 2734-2739.
- [67] E. Oguz, B. Keskinler. *Comparison among O₃, PAC adsorption, O₃/HCO₃⁻, O₃/H₂O₂ and O₃/PAC processes for the removal of Bomaplex Red CR-L dye from aqueous solution*. Dyes and Pigments 74 (2007) 329-334.
- [68] E. Cokay Catalkaya, F. Kargi. *Color, TOC, and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study*. Journal of Hazardous Materials B139 (2007) 244-253.
- [69] C. Lee, J. Yoon, U. Von Gunten. *Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide*. Water Research 41 (2007) 581-590.
- [70] C. Canton, S. Esplugas, J. Casado. *Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light*. Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 139-149.
- [71] T. E. Agustina, H. M. Ang, V. K. Vareek. *A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Chemistry Reviews 6 (2005) 264-273.
- [72] Y. Yang, J. Ma, Q. Qin, X. Zhai. *Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 267 (2007) 41-48.
- [73] R. Raj Giri, H. Ozaki, T. Ishida, R. Takanami, S. Taniguchi. *Synergy of ozonation and photocatalysis to mineralize low concentration 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution*. Chemosphere 66 (2007) 1610-1617.
- [74] L. Li, W. Zhu, L. Chen, P. Zhang, Z. Chen. *Photocatalytic ozonation of dibutyl phthalate over TiO₂ film*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 175 (2005) 172-177.

- [75] L. Li, W. Zhu, P. Zhang, Q. Zhang, Z. Zhang. *TiO₂/UV/O₃-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water*. Journal of Hazardous Materials B128 (2006) 145-149.
- [76] N. Sano, T. Yamamoto, D. Yamamoto, S. I. Kim, A. Eiad-Ua, H. Shinomiya, M. Nakaiwa. *Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite*. Chemical Engineering and Processing 46 (2007) 513-519.
- [77] Y. Dong, K. He, B. Zhao, Y. Yin, L. Yin, A. Zhang. *Catalytic ozonation of azo dye active brilliant red X-3B in water with natural mineral brucite*. Catalysis Communications 8 (2007) 1599-1603.
- [78] M. Carbajo, F. J. Beltrán, O. Gimeno, B. Acedo, F. J. Rivas. *Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental (2007) 203-210.
- [79] S. E. Braslavsky, K. N. Houk, J. W. Werhoeven. *Glossary of terms used in photochemistry*. International Pure and Applied Chemistry. October (2005)
- [80] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter. *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*. Applied Catalysis B: Environmental 37 (2002) 1-15.
- [81] D. Bahnemann. *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*. Solar Energy 77 (2004) 445-459.
- [82] A. G. Agrios, P. Pichat. *State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂*. Reviews in Applied Electrochemistry 58. Journal of Applied Electrochemistry 35 (2005) 655-663.
- [83] D. Chatterjee, S. Dasgupta. *Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 6 (2005) 186-205.
- [84] M. Muneer, M. Qamar, M. Saquib, D. W. Bahnemann. *Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, propham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Chemosphere 61 (2005) 457-468.
- [85] A. Arques, A. García, R. Sanchís, L. Santos-Juanes, A. M. Amat, M. F. López, M. A. Miranda. *Detoxification of aqueous solutions containing the commercial pesticide Metasystox by TiO₂-mediated solar photocatalysis*. Journal of Solar Energy Engineering 129 (2007) 1-7.
- [86] J. Marugán, M. J. López-Muñoz, R. van Grieken, J. Aguado. *Photocatalytic decoloration and mineralization of dyes with nanocrystalline TiO₂/SiO₂ materials*. Industrial and Engineering Chemistry Research 46 (2007) 7605-7610.

- [87] J. Aguado, R. van Grieken, M. J. López-Muñoz, J. Marugán. *Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysis*. *Catalysis Today* 75 (2002) 95-102.
- [88] J. Araña, J. L. Martínez Nieto, J. A. Herrera Melián, J. M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña, O. Bergasa, C. Alvarez, J. Mendez. *Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories*. *Chemosphere* 55 (2004) 893-904.
- [89] P. Fernández, J. Blanco, C. Sichel, S. Malato. *Water disinfection by photocatalysis using compound parabolic collectors*. *Catalysis Today* 101 (2005) 345-352.
- [90] C. Sichel, M. de Cara, J. Tello, J. Blanco, P. Fernández-Ibáñez. *Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: Fusarium species*. *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 152-160.
- [91] C. Adán, A. Bahamonde, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias. *Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation*. *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 11-17.
- [92] S. Zhang, Z. Zheng, J. Wang, J. Chen. *Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature*. *Chemosphere* 65 (2006) 2282-2288.
- [93] Mst. S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya. *Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles*. *Chemosphere* 65 (2006) 1976-1982.
- [94] S. A. Naman, Z. A.-A. Khammas, F. M. Hussein. *Photo-oxidative degradation of insecticide dichlorovos by a combined semiconductors and organic sensitizers in aqueous media*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 153 (2002) 229-236.
- [95] F. A. G. Gassim, A. N. Alkhateeb, F. M. Hussein. *Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol using pure and sensitized anatase*. *Desalination* 209 (2007) 342-349.
- [96] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, E. García-López, L. Palmisano, M. Schiavello. *Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO₂ impregnated with functionalized Cu(II)-porphyrin or Cu(II)-phthalocyanine*. *Journal of Catalysis* 217 (2003) 334-342.
- [97] V. García-Molina, M. López Arias, M. Florczyk, E. Chamarro, S. Esplugas. *Wet peroxide oxidation of chlorophenols*. *Water Research* 39 (2005) 795-802.
- [98] Y. Liu, D. Sun. *Development of Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition*. *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 206-211.

- [99] R. J. G. Lopes, A. M. T. Silva, R. M. Quinta-Ferreira. *Screening of catalysts and effect of temperatura for kinetic degradation studies of aromatic compounds during wet oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental 73 (2007) 193-202.
- [100] A. Garg, I. M. Mishra, S. Chand. *Catalytic wet oxidation of the pretreated synthetic pulp and paper mill effluent under moderate conditions*. Chemosphere 66 (2007) 1799-1805.
- [101] M. E. Suárez-Ojeda, J. Kim, J. Carrera, I. S. Metcalfe, J. Font. *Catalytic and non-catalytic wet air oxidation of sodium dodecylbenzene sulfonate: kinetics and biodegradability enhancement*. Journal of Hazardous Materials 144 (2007) 655-662.
- [102] S. G. Pouloupoulos, C. A. Korologos, A. Boulamanti, C. J. Philippopoulos. *Treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions by wet oxidation*. Water Research 41 (2007) 1263-1268.
- [103] K. Okawa, K. Suzuki, T. Takeshita, K. Nakano. *Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation*. Water Research 41 (2007) 1045-1051.
- [104] N. H. Ince, G. Tezcanli, R. K. Belen, I. G. Apikyan. *Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications*. Applied Catalysis B: Environmental 29 (2001) 167-176.
- [105] S. Song, Z. He, J. Chen. *US/O₃ combination degradation of aniline in aqueous solution*. Ultrasonics Sonochemistry 14 (2007) 84-88.
- [106] C. Berberidou, I. Poulis, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos. *Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions*. Applied Catalysis B: Environmental 74 (2007) 63-72.
- [107] T. Velegraki, I. Poulis, M. Charalabaki. *Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution*. Applied Catalysis B: Environmental 62 (2006) 159-168.
- [108] M. H. Lim, S. H. Kim, Y. U. Kim, J. Khim. *Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution*. Ultrasonics Sonochemistry 14 (2007) 93-98.
- [109] P. C. Sangave, P. R. Gogate, A. B. Pandit. *Ultrasound and ozone assisted biological degradation of thermally pretreated and anaerobically pretreated distillery wastewater*. Chemosphere 68 (2007) 42-50.
- [110] C. Vassilakis, A. Pantidou, E. Psillakis, N. Kalogenaris, D. Mantzavinos. *Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability*. Water Research 38 (2004) 3110-3118.
- [111] M. Goel, H. Hongqiang, A. S. Mujumdar, M. Bhowmick Ray. *Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds- a comparative study*. Water Research 38 (2004) 4247-4261.

- [112] M. G. González, E. Oliveros, M. Wörner, A. M. Braun. *Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 5 (2004) 225-246.
- [113] L. L. Hsieh, Y. L. Lin, C. H. Wu. *Degradation of MTBE in dilute aqueous solution by gamma radiolysis*. Water Research 38 (2004) 3627-3633.
- [114] C. Lopes Duarte, L. Limoeiro Geraldo, O. de Aquino, P. Junior, S. I. Borrely, I. Mulako Sato, M. H. de Oliveira Sampa. *Treatment of effluents from petroleum production by electron beam irradiation*. Radiation Physics and Chemistry 71 (2004) 443-447.
- [115] C.S Foote. *Definition of type-I and type-II photosensitized oxidation*. Photochemistry and Photobiology 54, 5 (1991) 659-659.
- [116] M. C. DeRosa, R. J. Crutchley. *Photosensitized singlet oxygen and its applications*. Coordination Chemistry Reviews 233-234 (2002) 351-371.
- [117] J. Kabatc, B. Jedrzejewska, J. Paczkowski. *Electron transfer photoinitiating systems. The effect of the co-initiator structure on the photoinitiation ability of a photoredox pair containing neutral hemicyanine dyes as sensitizers*. Macromolecular Materials and Engineering 291 (2006) 646-654.
- [118] J. Kabatc, J. Paczkowsky. *Acceleration of the free radical polymerization by using N-alkoxypyridinium salts as co-initiator in hemicyanine dye/borate salt photoinitiating system*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 184 (2006) 184-192.
- [119] M. Farsari, G. Filippidis, K. Sambani, T. S. Drakakis, C. Fotakis. *Two-photon polymerization of an Eosin Y-sensitized acrylate composite*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 132-135.
- [120] I. Paci, J. C. Johnson, X. Chen, G. Rana, D. Popovic, D. E. David, A. J. Nozic, M. A. Ratner, J. Michl. *Singlet fission for dye-sensitized solar cells: can a suitable sensitizer be found*. Journal of the American Chemical Society 128 (2006) 16546-16553.
- [121] K. Nonomura, T. Loewenstein, E. Michaelis, D. Wöhrle, T. Yoshida, H. Minoura, D. Schlettwein. *Photoelectrochemical characterisation and optimisation of electrodeposited ZnO thin films sensitised by porphyrins and phtalocyanines*. Physical Chemistry Chemical Physics 8 (2006) 3867-3875.
- [122] V. P. S. Perera, P. K. D. D. P. Pitigala, M. K. I. Senevirathne, K. Tennakone. *A solar cell sensitized with three different dyes*. Solar Energy Materials and Solar Cells 85 (2005) 91-98.

- [123] M. Aoyagi, M. Funaoka. *A photochemical cell with nano-porous TiO₂ electrode sensitized by lignophenol under visible irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 114-119.
- [124] E. Yamazaki, M. Murayama, N. Nishikawa, N. Hashimoto, M. Shoyama, O. Kurita. *Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells*. Solar Energy 81 (2007) 512-516.
- [125] P. F. Menezes, C. Bernal, H. Imasato, V. S. Bagnato, J. R. Perussi. *Photodynamic activity of different dyes*. Laser Physics 17, 4 (2007) 468-471.
- [126] P. G. Calzavara-Pinton, M. Venturini, R. Sala. *A comprehensive overview of photodynamic therapy in the treatment of superficial fungal infections of the skin*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 78 (2005) 1-6.
- [127] T. Osaki, S. Takagi, Y. Hoshino, M. Okumura, T. Fujinaga. *Intracellular localization and concentration as well as photodynamic effects of benzoporphyrin derivative monoacid ring. A four types of rodent tumor cells*. Cancer Letters 243 (2006) 281-292.
- [128] E. Staskowiak, A. Dudkowiak, K. Wiktorowicz, J. Cofta, D. Frackowiak. *Spectral properties of stilbazolium merocyanines-potencial sensitizers in photodynamic therapy and diagnosis. Part II. Merocyanines in resting and stimulated lymphocytes*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 169 (2005) 159-168.
- [129] A. Segalla, C. D. Borsarelli, S. E. Braslavsky, J. D. Spikes, G. Roncucci, D. Dei, G. Chiti, G. Jori, E. Reddi. *Photophysical, photochemical and antibacterial photosensitizing properties of a novel octacationic Zn(II)-phthalocyanine*. Photochemical and Photobiological Sciences 1 (2002) 641-648.
- [130] R. Bonnett, M. A. Krysteva, I. G. Lalov, S. V. Artarsky. *Water disinfection using photosensitizers immobilized on chitosan*. Water Research 40 (2006) 1269-1275.
- [131] C. McCullagh, P. K. J. Robertson. *Photo-dynamic biocidal action of methylene blue and hydrogen peroxide on the cyanobacterium Synechococcus leopoliensis under visible light radiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 83 (2006) 63-68.
- [132] G. Jori, S. B. Brown. *Photosensitized inactivation of microorganisms*. Photochemistry and Photobiology Sciences 3 (2004) 403-405.
- [133] V. Lhiaubet-Vallet, Z. Sarabia, D. Hernández, J. V. Castell, M. A. Miranda. *In vitro studies on DNA-photosensitization by different drug stereoisomers*. Toxicology in Vitro 17 (2003) 651-656.
- [134] W. M. Sharman, C. M. Allen, J. E. van Lier. *Photodynamic therapeutics: basic principles and clinical applications*. Drugs Discovery Today 4, 11 (1999) 507-517.

- [135] J. N. Clifford, G. Yahioglu, L. R. Milgrom, J. R. Durrant. *Molecular control of recombination dynamics in dye sensitised nanocrystalline TiO₂ films*. Chemical Communications (2002) 1260-1261.
- [136] J. E. Moser, P. Bonnôte, M. Grätzel. *Molecular photovoltaics*. Coordination Chemistry Reviews 171 (1998) 245-250.
- [137] F. Al-Zahra, G. Gassim, A. N. Alkhateeb, F. H. Hussein. *Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol using pure and sensitized anatase*. Desalination 209 (2007) 342-349.
- [138] Q. Dai, J. Rabani. *Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by anthocyanin dyes*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 17-24.
- [139] C. Wang, J. Li, G. Mele, G. Yang, F. Zhang, L. Palmisano, G. Vasapollo. *Efficient degradation of 4-nitrophenol by using functionalized porphyrin-TiO₂ photocatalysts under visible radiation*. Applied Catalysis B: Environmental 76 (2007) 218-226.
- [140] J. Moon, C. Y. Yun, K. Chung, M. Kang, J. Yi. *Photocatalytic activation of TiO₂ under visible light using Acid Red 44*. Catalysis Today 87 (2003) 77-86.
- [141] V. M. Cristante, S. M. A. Jorge, J. P. S. Valente, M. J. Saeki, A. O. Florentino, P. M. Padilha. *TiO₂ films organofunctionalized with 2-aminothiazole ligand and adsorbed Pd(II) ions applied in the photocatalytic degradation of phenol in an aqueous medium*. Thin Solid Films 515 (2007) 5334-5340.
- [142] W. S. Kuo, Y. H. Chiang, L. S. Lai. *Solar photocatalysis of carbaryl rinsate promoted by dye photosensitization*. Dyes and Pigments 76 (2008) 82-87.
- [143] D. Faust, K. H. Funken, G. Horneck, B. Milow, J. Ortner, M. Sattlegger, M. Schäfer, C. Schmitz. *Immobilized photosensitizers for solar photochemical applications*. Solar Energy 65 (1999) 71-74.
- [144] N. A. Kuznetsova, D. A. Makarov, O. L. Kaliya, G. N. Vorozhtsov. *Photosensitized oxidation by dioxigen as the base for drinking water disinfection*. Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 487-491.
- [145] C. McCullagh, P. K. J. Robertson. *Photo-dynamic biocidal action of methylene blue and hydrogen peroxide on the cyanobacterium Synechococcus leopoliensis under visible light irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 83 (2006) 63-68.
- [146] M. Wainwright, M. N. Byrne, M. A. Gattrell. *Phenothiazinium-based photobactericidal materials*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology (2006) 227-230.
- [147] R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil, G. Schulz-Ekloff. *Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solution by different photosensitizers*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 111 (1997) 65-74.

- [148] W. S. Kuo, Y. H. Chiang, L. S. Lai. *Solar photocatalysis of carbaryl rinsate promoted by dye photosensitization*. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 82-87.
- [149] D. Grylik, J. S. Miller, S. Ledakowicz. *Solar energy utilization in the degradation of 2-chlorophenol by immobilized photosensitizers*. *Solar Energy* 77 (2004) 615-623.
- [150] W. Zhou, E. L. Celnan. *Organic reactions in zeolites. 1. Photooxidation of sulfides in methylene blue doped zeolite Y*. *Journal of the American Chemical Society* 121 (1999) 2915-2916.
- [151] D. Madhavan, K. Pitchumani. *Photoreactions in clay media: singlet oxygen oxidation of electron-rich substrates mediated by clay-bound dyes*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 153 (2002) 205-210.
- [152] O. Shimizu, J. Watanabe, S. Naito, Y. Shibata. *Quenching mechanism of rose Bengal triplet state involved in photosensitization of oxygen in ethylene glycol*. *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006) 1735-1739.
- [153] V. Decraene, J. Pratten, M. Wilson. *Celulose acetate containing toulidine blue and rose Bengal is an effective antimicrobial coating when exposed to white light*. *Applied and Environmental Microbiology* 72 (2006) 4436-4439.
- [154] F. Cermola, M. DellaGreca, M. R. Iesce, S. Montilla, A. Pollio, F. Temussi. *A mild photochemical approach to the degradation of phenols from olive oil mill wastewater*. *Chemosphere* 55 (2004) 1035-1041.
- [155] D. Grylik, J. S. Miller, S. Ledakowicz. *Singlet Molecular oxygen application for 2-chlorophenol removal*. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 502-507.
- [156] J. S. Miller. *Rose Bengal-sensitized photooxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light*. *Water Research* 39 (2005) 412-422.
- [157] R.I. A. Seburg, J. M. Ballard, T. Hwang, C. M. Sullivan. *Photosensitized degradation of losartan potassium in an extemporaneous suspension formulation*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 42 (2006) 411-422.
- [158] J. Baier, T. Maisch, M. Meier, E. Engel, M. Landthaler, W. Bäumer. *Singlet oxygen generation by UVA light exposure of endogenous photosensitizers*. *Biophysical Journal* 91 (2006) 1452-1459.
- [159] H. Görner. *Oxygen uptake after electron transfer from amines, amino acids and ascorbic acid to triplet flavins in air-saturated aqueous solution*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 87 (2007) 73-80.
- [160] W. Chu, K. H. Chan, C. T. Jafvert, Y. S. Chan. *Removal of phenylurea herbicide monuron via riboflavin-mediated photosensitization*. *Chemosphere* 69 (2007) 177-183.

- [161] J. P. Escalada, A. Pajares, J. Gianotti, W. A. Massad, S. Bertolotti, F. Amat-Guerri, N. A. García. *Dye-sensitized photodegradation of the fungicide carbendazim and related benzimidazoles*. *Chemosphere* 65 (2006) 237-244.
- [162] W. Massad, S. Criado, S. Bertolotti, A. Pajares, J. Gianotti, J. P. Escalada, F. Amat-Gerri, N. A. García. *Photodegradation of the herbicide Norflurazon sensitized by riboflavin. A kinetic and mechanistic study*. *Chemosphere* 57 (2004) 455-461.
- [163] E. Haggi, S. Bertolotti, N. A. García. *Modelling the environmental degradation of water contaminants. Kinetics and mechanism of the riboflavin-sensitized photooxidation of phenolic compounds*. *Chemosphere* 55 (2004) 1501-1507.
- [164] C. Castillo, S. Criado, M. Díez, N. A. García. *Riboflavin as a sensitizer in the photodegradation of tetracyclines. Kinetics, mechanism and microbiological implications*. *Dyes and Pigments* 72 (2007) 178-184.
- [165] M. A. Miranda, F. Galindo, A. M. Amat, A. Arques. *Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants derived from cinnamic acid with solar Light. Correlation of the observed reactivities with fluorescence quenching*. *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2000) 127-133.
- [166] A. Williams. *The hydrolysis of pyrylium salts. Kinetic evidence for hemiacetal intermediates*. *Journal of the American Chemical Society* 93 (1971) 2733-2737.
- [167] M. A. Miranda, H. García. *2,4,6-Triphenylpyrylium tetrafluoroborate as an electron-transfer photosensitizer*. *Chemical Reviews* 94 (1994) 1053-1089.
- [168] M. J. Climent, M. A. Miranda, H. D. Roth. *Triphenylpyrylium tetrafluoroborate-sensitized photochemistry of the terpenes sabinene, α -phellandrene, and α - and γ -terpinene*. *European Journal of Organic Chemistry* (2000) 1563-1567.
- [169] A. M. Amat, A. Arques, M. A. Miranda. *p-Coumaric acid photodegradation with solar light, using a 2,4,6-triphenylpyrylium salt as photosensitizer. A comparison with other oxidation methods*. *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 205-214.
- [170] M. A. Miranda, F. Galindo, A. M. Amat, A. Arques. *Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light. Part II. Benzoic acid derivatives*. *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 437-444.
- [171] M. A. Miranda, M. L. Marín, A. M. Amat, A. Arques, S. Seguí. *Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewater with solar light Part III. Tyrosol and p-hydroxyphenylacetic acid*. *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2002) 167-174.
- [172] M. A. Miranda, A. M. Amat, A. Arques. *Stability and performance of silica gel-supported triphenylpyrylium cation as heterogeneous photocatalyst*. *Catalysis Today* 76 (2002) 113-119.

- [173] A. M. Amat, A. Arques, S. H. Bossman, A. M. Braun, M. A. Miranda, R. F. Vercher. *Synthesis, loading control and preliminary tests of 2,4,6-triphenylpyrylium supported onto Y-zeolite as solar photocatalysts*. *Catalysis Today* 101 (2005) 383-388.
- [174] A. M. Amat, A. Arques, S. H. Bossman, A. M. Braun, S. Göb, M. A. Miranda. *A 'Camel through the eye of a needle': Direct introduction of the TPP⁺ ion inside Y-zeolites by formal ion exchange in aqueous medium*. *Angewandte Chemie International Edition* 42 (2003) 1653-1655.
- [175] A. Arques, A. M. Amat, L. Santos-Juanes, R. F. Vercher, M. L. Marín, M. A. Miranda. *Sepiolites as supporting material for organic sensitizers employed in heterogeneous solar photocatalysis*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 271 (2007) 221-226.
- [176] D. A. Makarov, N. A. Kuznetsova, O. L. Kaliya. *Regularities of the photodestruction of acridine dyes in aqueous media*. *Russian Journal of Physical Chemistry* 80 (2006) 268-274.
- [177] Olga I. Micic, M. T. Nenadovic. *Photolytic and radiolytic studies of redox processes in aqueous solutions of acridine yellow*. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 77 (1981) 919-925.
- [178] W. R. Tompkin, R. W. Boyd, D. W. Hall, P. A. Tick. *Nonlinear-optical properties of lead-tin fluorophosphates glass containing acridine dyes*. *Journal of the Optical Society of America B* 4 (1987) 1030-1034.
- [179] M. Teuber, M. Rögner, S. Berry. *Fluorescent probes for non-invasive bioenergetic studies of whole cyanobacterial cell*. *Biochimica et Biophysica Acta* 1506 (2006) 31-46.
- [180] S. P. Liu, C. Sa, X. L. Hu, L. Kong. *Fluorescence quenching method for the determination of sodium carboxymethyl cellulose with acridine yellow or acridine orange*. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 817-822.
- [181] H. Zhang, X. Guo, Y. Zhao, D. Wang, J. Xu. *Study on the dimmer-monomer equilibrium of a fluorescent dye and its application in nucleic acids determination*. *Analytica Chimica Acta* 361 (1998) 9-17.
- [182] G. V. Melnikov, S. N. Shtykov, I. Y. Goryacheva, E. V. Fedorenko. *Luminiscence properties of acridine dyes in micellar sodium dodecyl sulphate solutions containing thallium ions*. *Russian Chemical Bulletin, International Edition* 50 (2001) 986-988.
- [183] S. Xu, M. Yang, J. Wang, H. Ye, X. Liu. *A novel fluorine-based cardo polyimide containing acridine for electroluminescent devices*. *Synthetic Metals* 132 (2003) 145-149.
- [184] A. M. Junior, H. P. M. de Oliveira, M. H. Gehlen. *Preparation of silver nanoprisms using Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a colloid-stabilizing agent and the effect of silver*

nanoparticles on the photophysical properties of cationic dyes. Photochemical and Photobiological Sciences 2 (2003) 921-925.

[185] S. G. Xu, M. J. Yang, F. L. Bai. *Optical behaviors and electroluminescence of a new polyimide*. Synthetic Metals 137 (2003) 1097-1098.

[186] V. P. S. Perera, P. K. D. D. P. Pitigala, P. V. V. Jayaweera, K. M. P. Bandaranayake, K. Tennakone. *Dye-sensitized solid-state photovoltaic cells based on dye multilayer-semiconductor nanostructures*. Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) 13758-13761.

[187] X. T. J. Xu, H. Miao, J. Gao. *New efficient organocatalytic oxidation of benzylic compounds by molecular oxygen under mild conditions*. Tetrahedron Letters 47 (2006) 1763-1766.

[188] F. Morlet-Savary, S. Parret, J. P. Fouassier, K. Inomata, T. Matsumoto. *Excited state interactions of thiopyrylium salts*. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 94 (1998) 745-752.

[189] R. Akaba, M. Kamata, A. Koike, K. Mogi, Y. Kuriyama, H. Sakuragi. *Thiopyrylium salt-sensitized electron transfer reactions of trans-stilbene. Dimerization and oxygenation*. Journal of Physical Organic Chemistry 10 (1997) 861-869.

[190] S. S. Jayanthi, P. Ramamurthy. *Excited singlet state reactions of thiopyrylim with electron donors: Electron transfer, induction of triplet by internal and external heavy atom effect, and comparison of pyrylium and thiopyrylium reactions*. Journal of Physical Chemistry A 102 (1998) 511-518.

[191] S. J. Wagner, A. Skripchenko, J. Salata, L. J. Cardo. *Photoinactivation of Leishmania donovani infantum in red cell suspensions by a flexible thiopyrylium sensitizer*. Vox Sanguinis 91 (2006) 178-180.

[192] S. J. Wagner, A. Skripchenko, L. Cincotta, D. Thompson-Montgomery, H. Awatefe. *Use of a flexible thiopyrylium photosensitizer and competitive inhibitor for pathogen reduction of viruses and bacteria with retention of red cell storage properties*. Transfusion 45 (2005) 752-760.

[193] M. A. Miranda, M. Á. Izquierdo, F. Galindo. *Involvement of triplet excited states and olefin radical cations in electron-transfer cycloreversion of four-membered ring compounds photosensitized by (thia)pyrylium salts*. Journal of Organic Chemistry 67 (2002) 4138-4142.

[194] F. Galindo, M. A. Miranda. *Pyrylium and thiopyrylium salts as electron transfer photosensitizers for the $[2\pi + 2\pi]$ cyclodimerization of poly(vinyl cinnamate) in solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 113 (1998) 155-161.

- [195] J. P. Fouassier, X. Allonas, D. Burget. *Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications*. Progress in Organic Coatings 47 (2003) 16-36
- [196] M. Alvaro, E. Carbonell, H. García. *Photocatalytic degradation of sulphur-containing aromatic compounds in the presence of zeolite-bound 2,4,6-triphenylpyrylium and 2,4,6-triphenylthiapyrylium*. Applied Catalysis B: Environmental 51 (2004) 195-202.
- [197] M. Alvaro, E. Carbonell, V. Fornés, H. García. *Novel photocatalysts containing 2,4,6-triphenylthiapyrylium encapsulated within zeolites. Enhanced photocatalytic activity as compared to the pyrylium analogues*. New Journal of Chemistry 28 (2004) 631-639.
- [198] A. M. Bonch-Bruevich, E. N. Kaliteevskaya, T. K. Razumova, A. D. Roshal, A. N. Tarnovskii. *Absorption and fluorescent properties of pyrylium compounds: I. The nature of electronic transitions and structural rearrangement in the excited state*. Optics and Spectroscopy 89 (2000) 216-224.
- [199] M. A. Miranda, F. Galindo, A. M. Amat, A. Arques. *Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants derived from cinnamic acid with solar Light. Correlation of the observed reactivities with fluorescence quenching*. Applied Catalysis B: Environmental 28 (2000) 127-133.
- [200] M. A. Miranda, M. L. Marín, A. M. Amat, A. Arques, S. Seguí. *Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewater with solar light Part III: Tyrosol and p-hydroxyphenylacetic acid*. Applied Catalysis B: Environmental 35 (2002) 167-174.
- [201] J. Weitkamp. *Zeolites and catalysis*. Solid State Ionics 131 (2000) 175-188.
- [202] A. Chatterjee, F. Mizukami. *Location and role of exchangeable cations in zeolite catalysis: a first principle study*. Chemical Physics Letters 385 (2004) 20-24.
- [203] A. Corma, H. García. *Carbocations and organic radical cations inside zeolite matrices. Generation, characterization, stability and properties*. Topics in Catalysis 6 (1998) 127-140.
- [204] A. M. Amat, A. Arques, Stefan H. Bossmann, André M. Braun, Sabine Göb, Miguel A. Miranda, Esther Oliveros. *Oxidative degradation of 2,4-xylidine by photosensitization with 2,4,6-triphenylpyrylium: homogeneous and heterogeneous catalysis*. Chemosphere 57 (2004) 1123-1130.
- [205] B. Casal, J. Merino, J. M. Serratosa, E. Ruiz-Hitzky. *Sepiolite-based materials for the Photo- and thermal-stabilization of pesticides*. Applied Clay Science 18 (2001) 245-254.

2.- OBJETIVOS

No entiendes realmente algo a menos
que seas capaz de explicárselo a tu abuela.

Albert Einstein (1879-1955) *Científico estadounidense de origen alemán.*

2.1 OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es el estudio de las propiedades fotocatalíticas de los sensibilizadores orgánicos 2,4,6-trifeniltiopirilio, 2,4,6-trifenilpirilio y amarillo de acridina para la eliminación de contaminantes.

Para alcanzar el objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Comprobar la eficiencia de los fotocatalizadores en la degradación de un contaminante modelo.
- Estudiar los principales parámetros que intervienen en la reacción (concentración de contaminante, cantidad de fotocatalizador, pH).
- Escalar el proceso a planta piloto irradiada con luz solar.
- Determinar las variaciones en la toxicidad/biodegradabilidad de las muestras tratadas.
- Conocer los principales intermedios de las reacciones de fotodegradación.
- Estudiar la posible participación de especies transitorias como oxidantes.
- Comprobar qué estados excitados de los fotocatalizadores son los responsables de causar la oxidación de los contaminantes.
- Proponer un mecanismo para la reacción de fotodegradación.
- Probar la eficiencia de los fotocatalizadores frente a contaminantes reales, como son plaguicidas comerciales.

2.2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

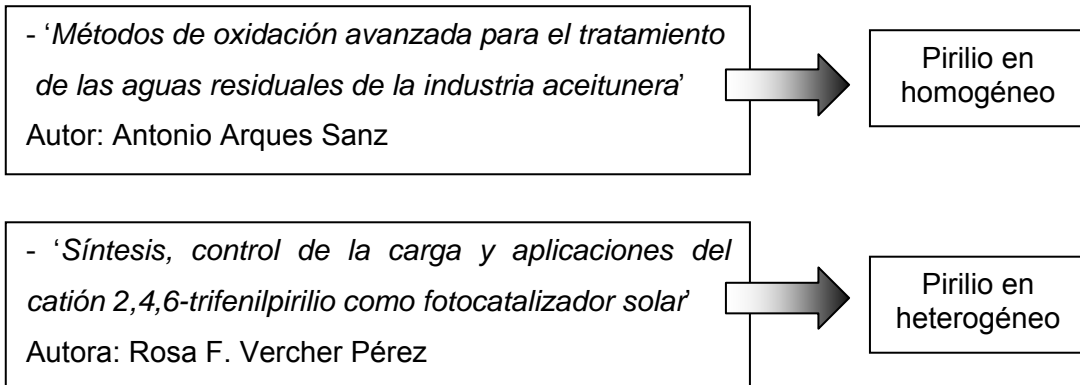
Para alcanzar los objetivos planteados en el apartado anterior y teniendo en cuenta los antecedentes disponibles se propuso el siguiente Plan de Trabajo que consta de tres partes:

- 1) Estudio y optimización de reacciones fotodegradativas utilizando contaminantes modelo.
- 2) Estudio mecanístico de los procesos de fotodegradación.
- 3) Aplicación industrial: estudio de la degradación de plaguicidas comerciales con estos fotocatalizadores.

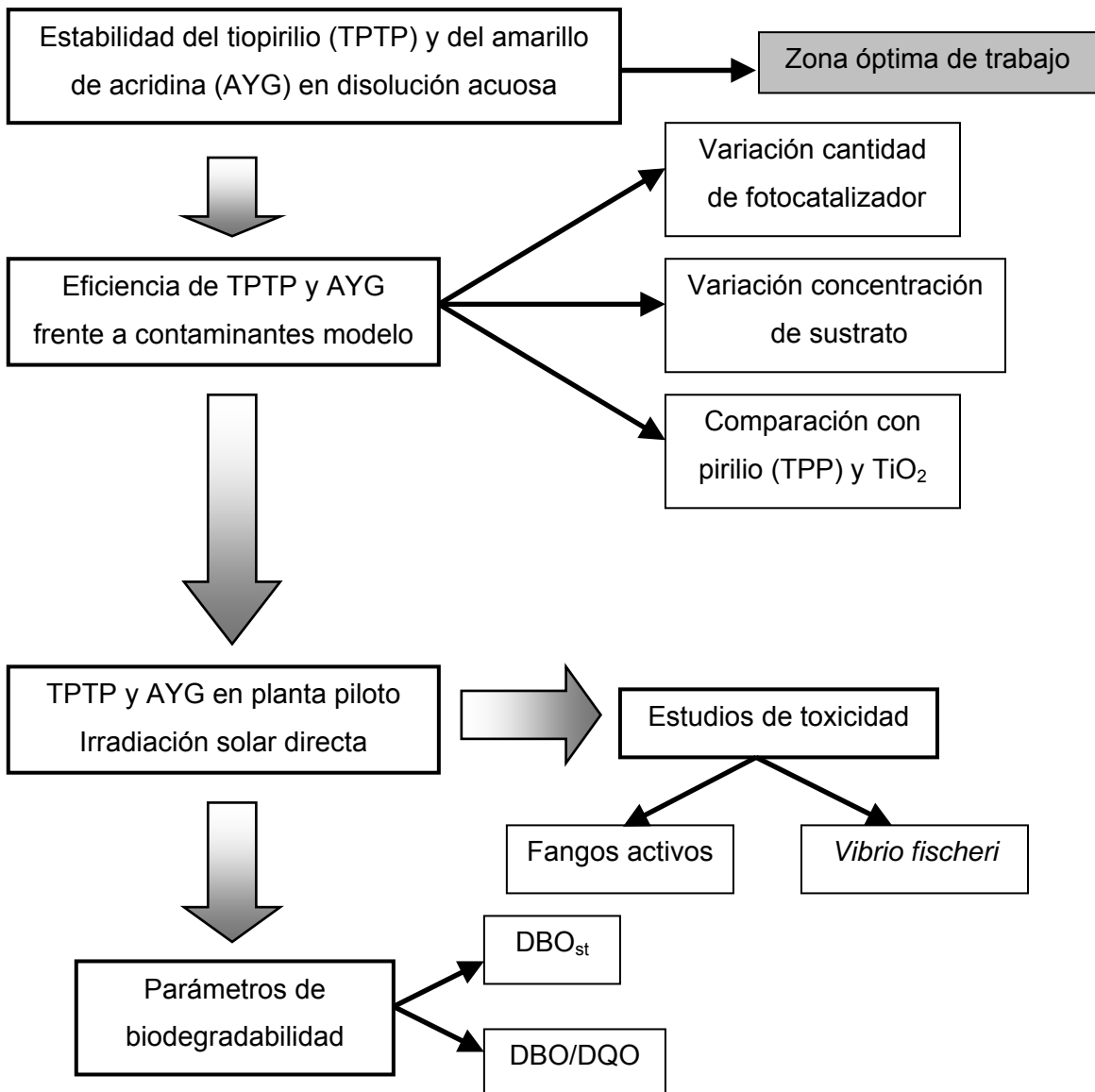
A continuación se muestra el Plan de Trabajo en forma de esquemas:

ANTECEDENTES

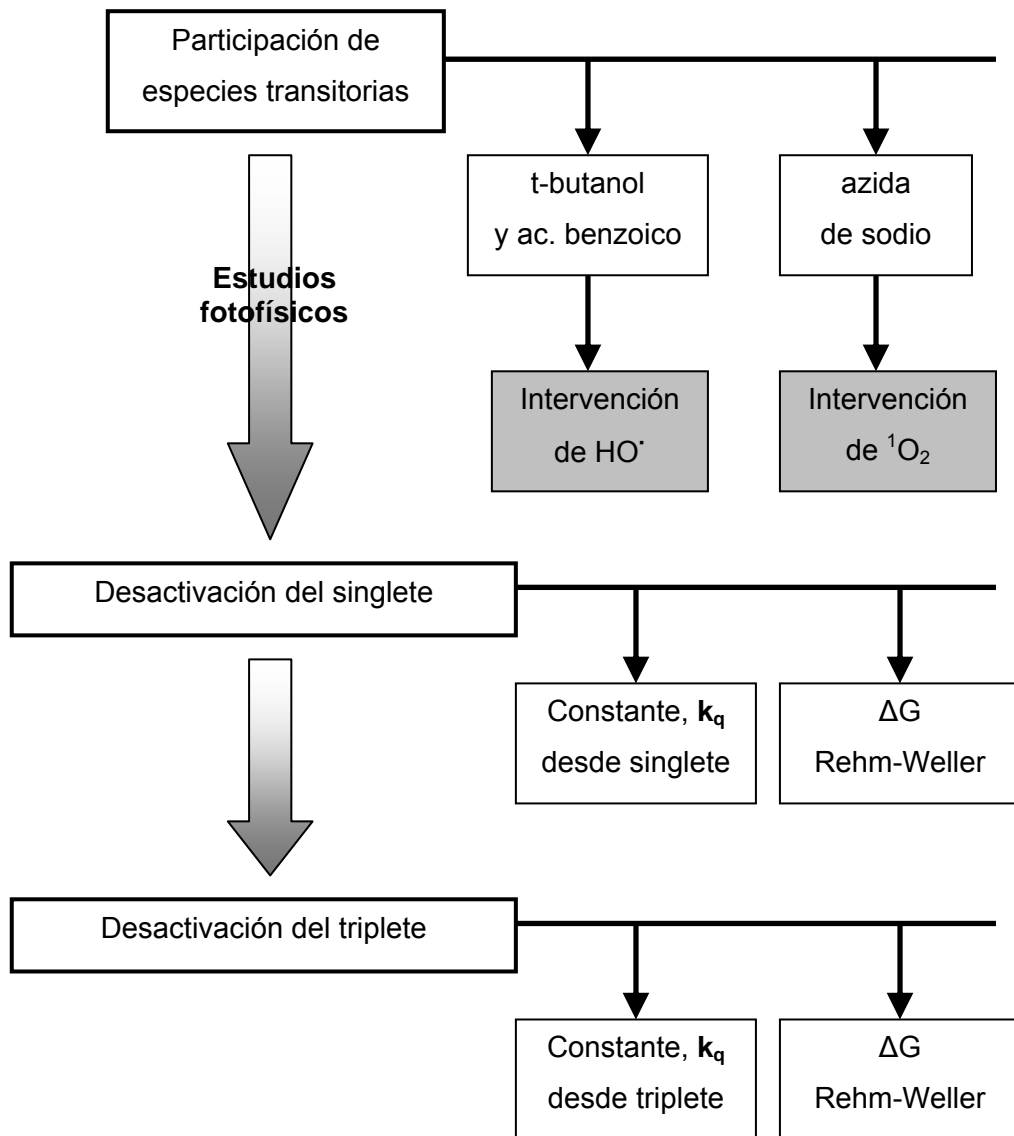
TESIS DOCTORALES



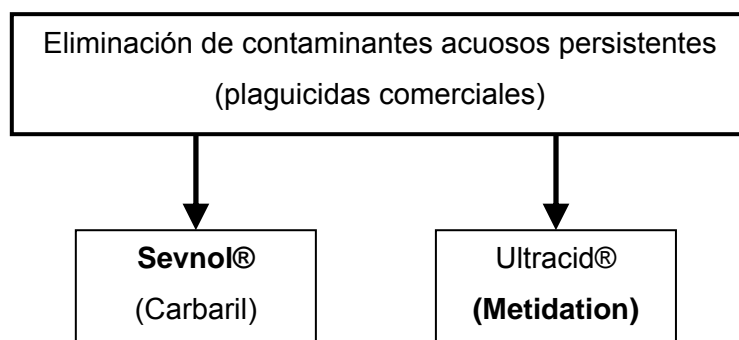
REACCIONES FOTODEGRADATIVAS



ESTUDIOS MECANÍSTICOS



APLICACIONES



3.- EXPERIMENTAL

Un científico debe tomarse la libertad
de plantear cualquier cuestión,
de dudar de cualquier afirmación,
de corregir errores.

Julius Robert Oppenheimer (1904-1967) *Físico estadounidense.*

3.1. INSTRUMENTAL Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

3.1.1. Simulador solar

Para realizar los experimentos a escala laboratorio se ha utilizado un simulador solar de la marca comercial Oriel Instruments, modelo 81160 (figura 3.1) equipado con una lámpara de Xenón. Dicha lámpara irradia un espectro que se ajusta al solar que llega a la superficie de la Tierra.

El simulador consta de una carcasa que contiene la lámpara, el interruptor de la lámpara, el integrador óptico, lentes de colimación, compuerta y fuente de alimentación. Posee un reflector elipsoidal que recoge el 70% de la radiación producida. La radiación es focalizada en el integrador óptico, produciendo un haz de luz divergente recogido por las lentes, uniéndolo en un haz de área 51x51 mm.



Figura 3.1. Imagen del simulador solar

3.1.2. Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC)

La determinación analítica de los compuestos fenólicos y de los plaguicidas se ha realizado por cromatografía líquida usando un modelo Perkin Elmer Hitachi XL Autosystem D-7000, equipado con un detector diodo-array y automuestreador. (Figura 3.2). Se ha empleado una columna LiChroCART[®] 125-4 con fase reversa LiChrospher[®] 100 RP-18 (5µm) de la marca Merck.

El equipo permite trabajar hasta con 4 eluyentes diferentes en modo isocrático o en gradiente. Se han empleado como eluyentes una disolución 0,001M de ácido

sulfúrico (a partir de Panreac 2N) y metanol (Panreac 99,9%), a partir de ahora denominados como eluyentes B y C respectivamente. En todos los casos el flujo de fase móvil ha sido de 1 mL/min.

Para la determinación de contaminantes fenólicos se ha empleado un gradiente que parte de 40% de B y 60% de C. El porcentaje de C va subiendo linealmente hasta llegar al 100% en un tiempo de 10 minutos. La longitud de onda del detector se ha fijado en 220 nm.

En la determinación de los plaguicidas se ha empleado una concentración isocrática de 40% de B y 60% de C durante 12 minutos. En este caso la longitud de onda del detector ha sido de 215 nm.



Figura 3.2. Equipo de Cromatografía de Alta Resolución (HPLC)

En todos los casos la identificación y cuantificación de los compuestos se realizó por comparación de tiempos de retención y áreas, tras inyección de patrones de concentración conocida.

3.1.3. Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)

Los análisis se realizaron en un equipo Shimadzu modelo TOC-VCSH (Figura 3.3) que permite cuantificar la materia orgánica presente en una muestra líquida o sólida. Consta de una válvula de inyección automática, un horno que puede calentar hasta 950 °C, un catalizador de platino sobre un soporte de alúmina, una trampa (scrubber) para halógenos y un deshumidificador, un recipiente para ácido fosfórico (necesario para acidificar la muestra y medir el carbono inorgánico, CI), entrada y salida del gas para la combustión catalítica, oxígeno y un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) conectado a un registrador y analizador automático.



Figura 3.3. Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)

El equipo contiene un generador de ozono (y un equipo térmico de destrucción del ozono), para poder medir la cantidad de nitrógeno total por la reacción del ozono con los compuestos nitrogenados, y posterior quimioluminiscencia que se detecta en el IR, con un pico a 1200 nm.

Todas las muestras analizadas son previamente filtradas en filtros de polipropileno de 0,45 μm de poro de la marca VWR.

3.1.4. Cromatógrafo de gases con detector de masas (GC-MS)

Se trata del modelo GCMS-QP2010 de la marca Shimadzu (Figura 3.4). En el cromatógrafo de gases se ha empleado una columna Meta.X5 de la marca Teknokroma de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro y recubrimiento interno (fase estacionaria) de 0,25 μm . Dicha fase está entrecruzada y químicamente ligada con polisiloxano conteniendo silfenileno.

El espectrómetro de masas posee una fuente de ionización de impacto de electrones con control independiente de la temperatura. Las muestras ionizadas pasan por un filtro de masas cuadrupolo y llegan al detector multiplicador de electrones.

Previamente a la inyección en el cromatógrafo de gases se ha realizado extracción en fase sólida de las muestras usando cartuchos Lichrolut EN 200 mg de la marca Merck que tienen una mezcla de polímero de etil vinil benceno y divinil benceno como adsorbente. Finalmente las muestras se han concentrado en metanol (Panreac 99,9%).

Se ha utilizado Helio (Praxair) como gas portador con un flujo de 8 mL por minuto. Las muestras se han inyectado en modo split con una temperatura de inyector de 200 °C. El programa de temperaturas de la columna empieza a 60 °C y se mantiene durante 4 minutos llegando a los 250 °C con una velocidad de subida de temperatura de 5 °C por minuto.



Figura 3.4. Cromatógrafo de gases con detector de masas

3.1.5. Respirómetro de fangos activos

Para realizar las medidas de respiración de los fangos activos se ha utilizado el respirómetro NEURTEK Medio Ambiente S.A., modelo BM3-LAB (figura 3.5). El modo de trabajo ha sido en discontinuo en circuito hidráulico cerrado. Ello significa que el fluido circula de forma repetitiva sobre un mismo circuito, que consta de:

- depósito aireado (ida)
- celda de flujo con sensor de oxígeno disuelto
- cámara de reacción no aireada
- sistema de conmutación
- depósito aireado (vuelta)

El funcionamiento del respirómetro está basado en la medida automática y continua de la tasa de respiración de los fangos activos ($\text{mgO}_2/\text{L}\cdot\text{h}$). Para ello se llevan a cabo de forma secuencial las medidas de oxígeno disuelto (ISO 5814, 1990) a la entrada de la cámara de reacción y oxígeno disuelto a la salida de la cámara de reacción. El oxímetro utilizado es de tipo polarográfico, con un electrodo de membrana

donde el elemento sensor está protegido por una membrana plástica de polietileno y fluorocarbono.



Figura 3.5. Respirómetro de fangos activos

3.1.6. Analizador de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Para determinar la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se han utilizado tubos Corning de vidrio Pirex, de 16x100 mm con 10 mL de capacidad, de calidad óptica, donde se produce la digestión de la muestra a analizar. Estos tubos, cerrados con tapón de rosca hermético y junta de teflón, se colocan en un bloque termo-reactor MERCK modelo TR 620 (Figura 3.6a) con controlador automático de la temperatura.



Figura 3.6a. Termo-reactor

Para analizar los resultados obtenidos en la digestión se utiliza un fotómetro, modelo SPECTROQUANT[®] PHOTOMETER NOVA 60 (Figura 3.6b), que contiene 12 filtros a 340, 410, 445, 500, 525, 550, 565, 605, 620, 665, 690 y 820 nm. Su intervalo de medida está entre 0,001 UA y 1,000 UA y una resolución de 0,001 UA. Está equipado con unas celdas para cubetas rectangulares de 10, 20 y 50 mm y para cubetas redondeadas de 16 mm.



Figura. 3.6b. Fotómetro

El fotómetro NOVA 60 mide las absorbancias o transmitancias de las muestras, y utilizando el software correspondiente puede dar los resultados expresados como mgO₂ /L de forma directa.

3.1.7. Luminómetro

El equipo utilizado para la medida de la intensidad de la bioluminiscencia emitida por *Vibrio fischeri* es un fotomultiplicador, BioFix[®] Lumi-10 Macherey-Nagel GMBH & Co. KG (Figura 3.7) con un detector de fotones de alta sensibilidad (ultra fase single photon counter) que trabaja a una longitud de onda entre 380-630 nm. El equipo, que presenta un display gráfico y puede ser conectado a un ordenador a través de un cable RS232, puede efectuar una serie de ensayos de toxicidad, mutagenicidad e incluso ensayos de biología molecular y bioquímicos, gracias al software integrado.



Figura 3.7. Luminómetro

Los resultados se pueden mostrar opcionalmente en forma de % de inhibición, % de estimulación o unidades relativas de luz (RLU, del inglés, Relative Light Units). Las cubetas de medida utilizadas han sido de 50x12 mm.

3.1.8. Planta piloto de fotocátalisis solar de 4 L

La planta solar de 4 L SOLARDETOX[®] ACADUS-2005/0.25 (figura 3.8) es una pequeña planta de fotocátalisis, realizada totalmente en aluminio anodizado, lo que asegura una gran resistencia a la corrosión. Tiene acoplado un radiómetro ACADUS 85, que consta de un sensor ultravioleta de teflón, de tipo fotométrico (fotodiodos tipo Ga-As-P, de difusión, con filtro incorporado e intervalo de respuesta entre 300-400 nm con un pico de medición a 370 nm). La radiación solar se mide en unidades de potencia/superficie (W/m^2) y se integra automáticamente por el LS-3300 para indicar la energía recibida ($W \cdot h$), en el intervalo ultravioleta cercano. La planta solar de 4 L presenta una bomba centrífuga impulsora PanWorld 5PX-Z de propileno reforzado con fibra de vidrio con rotor cerrado y de escasa potencia (11 W), que requiere un volumen mínimo de 3,5 L para evitar problemas de burbujas de aire. Tiene 4 tubos de borosilicato, de 750 mm de longitud y 32 mm de diámetro, siendo el volumen total irradiado de 1,8 L. Los tubos se encuentran sobre una superficie de espejos de aluminio tipo CPC de 1 sol de concentración y presentan una inclinación de 30°. La superficie útil irradiada es de 0,257 m^2 y el rango de volumen de trabajo varía entre 3,5 y 4,3 L siendo la temperatura máxima de trabajo de 55 °C.



Figura 3.8. Planta piloto de fotocátalisis solar de 4 L.

3.1.9. Espectrofotómetro UV-visible

Los espectros de absorción se ha realizado en un equipo Genesys 10UV Scanning de la marca Thermo Electron Corporation utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.



Figura 3.9. Espectrofotómetro UV-visible

3.1.10. Fluorímetros

Los espectros de emisión y excitación de fluorescencia se obtuvieron con un Photon Technology International (PTI) modelo LPS-220B, dotado de una lámpara de Xenón de 75 W y de detectores de recuento de fotones individuales entre 200 y 900 nm. Las muestras se han introducido en cubetas de cuarzo.



Figura 3.10a. Fluorímetro para medidas en estado estacionario

Los tiempos de vida se han medido con un TimeMaster fluorescence Lifetime spectrometer TM-2/2003 también de la marca PTI. Como fuente de excitación cuenta con una lámpara de destello purgada con una mezcla de hidrógeno/nitrógeno 50:50.



Figura 3.10b: Fluorímetro para medidas en tiempo resuelto

3.1.11. Láser

Los estudios de fotólisis de destello láser se ha llevado a cabo con un láser Nd:YAG modelo SL404G-10 de la marca Spectron Laser Systems. Como fuente de detección de luz se ha empleado una lámpara de xenón Lo255 de la marca Oriel. El sistema completo se compone del láser pulsado, la lámpara de Xenón, un

monocromador Oriel 77200, un tubo fotomultiplicador y un osciloscopio TDS-640A de la marca Tektronix. La señal de salida del osciloscopio se envía a un ordenador que registra los datos.



Figura 3.11. Sistema de análisis por láser

3.2. CONDICIONES DE ENSAYO

3.2.1. Síntesis del catión tiopirilio

Ya que no existen sales comerciales del catión 2,4,6-trifeniltiopirilio, éstas se sintetizan a partir de las del 2,4,6-trifenilpirilio. Para ello se toman 0,17 g de tetrafluoroborato de 2,4,6-trifenilpirilio (Aldrich, 98%) y se disuelven en 8 mL de acetona. A esta disolución se le añade una disolución de sulfuro sódico al 10% en exceso y se mantiene en agitación unos 30 min (la disolución pasa de amarilla a rojo oscuro). Pasados los 30 min se acidifica con 2 mL de ácido perclórico al 20%. Finalmente se añaden 8 mL de agua al tiempo que va apareciendo un precipitado voluminoso: el perclorato de 2,4,6-trifeniltiopirilio. Este precipitado se filtra y se lava con agua. Para purificar la muestra se redisuelve la sal formada en acetona, se filtra y se vuelve a precipitar con éter etílico (este proceso se puede repetir varias veces). Se obtienen unos 100 mg de producto puro (lo que supone un rendimiento del 56 %) con un punto de fusión de 212 °C.

3.2.2. Reacciones en laboratorio

Todos los experimentos en el laboratorio se han realizado con irradiación del simulador solar. Las disoluciones se han realizado con agua ultrapura Mili Q. Las reacciones se han llevado a cabo en reactores cilíndricos de Pirex de 250 mL de capacidad con agitación continua y reponiendo el volumen evaporado.

3.2.2.1. Estabilidad de los fotocatalizadores en disolución acuosa

Se han realizado espectros de absorción UV-visible (de 200 a 700 nm) de disoluciones de 10 mg/L de tiopirilio y de amarillo de acridina variando el pH desde 1,5-2 hasta 11-12.

3.2.2.2. Degradación del ácido ferúlico

Como contaminante modelo se ha utilizado el ácido ferúlico (ácido 4-hidroxi-3-metoxi cinámico) (Figura 3.12). En primer lugar se ha mantenido constante la concentración de ácido ferúlico 0,001M (Aldrich 99%) y se han variado las concentraciones de tiopirilio (10, 20 y 50 mg/L) y de amarillo de acridina (Aldrich 90%; 6, 10 y 15 mg/L). Posteriormente se ha mantenido constante la proporción de los fotocatalizadores (10 mg/L) y se ha variado la concentración del ácido ferúlico desde 0,0001M hasta 0,0015 M. La concentración de contaminante se ha seguido por HPLC mientras que el grado de mineralización se ha determinado mediante análisis de TOC.

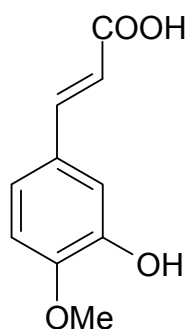


Figura 3.12. Ácido ferúlico

3.2.2.3. Degradación de ácido ferúlico en presencia de t-butanol

Se han realizado reacciones de degradación de ácido ferúlico 0,001 M en presencia de t-butanol (Merck al 99%) de concentración 0,002 M. La degradación del ácido ferúlico se ha seguido por HPLC.

3.2.2.4. Degradación del ácido benzoico

Para ello se han usado disoluciones de 0,001 M de ácido benzoico (Aldrich, 99%) y se han irradiado en el simulador solar en presencia de 10 mg/L de cada uno de los fotocatalizadores (tiopirilio y amarillo de acridina G). Para la detección del ácido benzoico y del posible ácido p-hidroxibenzoico formado se ha usado el HPLC.

3.2.2.5. Degradación de ácido ferúlico en presencia de azida de sodio/ácido ascórbico

A una disolución de ácido ferúlico 1mM se ha añadido azida de sodio 2 mM (Aldrich 99%) y se ha irradiado en presencia de 10 mg/L de amarillo de acridina G. De forma similar una disolución de ácido ferúlico 1 mM se ha añadido ácido ascórbico 2 mM (Panreac 99%) y se ha irradiado en presencia de 10 mg/L de tiopirilio. La variación de la concentración de ferúlico se ha seguido por HPLC

3.2.2.6. Degradación del ácido cafeico

También llamado ácido 3,4-dihidroxicinámico (figura 3.13) es otro compuesto fenólico que se ha usado como modelo. Se han realizado disoluciones 0,001M de este compuesto (suministrado por Aldrich, 99%) y se han irradiado en presencia de 10 ppm de los fotocatalizadores a estudio. La evolución de la concentración del sustrato se ha seguido por HPLC.

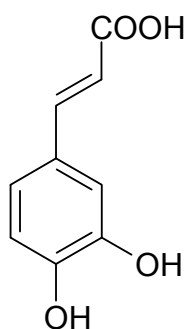


Figura 3.13. Ácido cafeico

3.2.2.7. Degradación del ácido cinámico

Este ácido, del que derivan tanto el ferúlico como el cafeico, se ha tomado también como modelo de contaminante fenólico (figura 3.14). Se han irradiado disoluciones de ácido cinámico (Aldrich, 99%) de concentración 0,001 M con 10 mg/L de los fotocatalizadores. Se ha seguido la concentración del contaminante por HPLC.

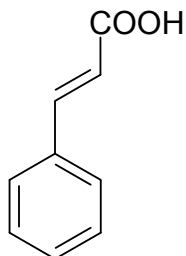


Figura 3.14. Ácido cinámico

3.2.2.8. Degradación de plaguicidas comerciales

El Sevnol® es un plaguicida comercial cuyo principio activo es el carbaril. Posee un 85 % de riqueza. El producto ha sido suministrado por Mafa.

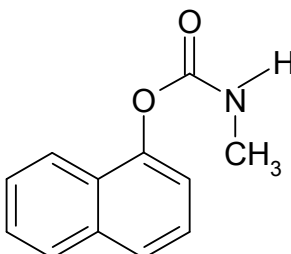


Figura 3.15. Estructura del carbaril

El metidation es un plaguicida muy utilizado como principio activo de formulaciones comerciales de diversa pureza como por ejemplo el Ultracid®. En este caso se ha empleado el producto puro suministrado por Syngenta.

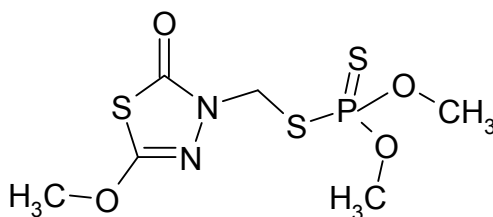


Figura 3.16. Estructura del methidathion

Se han preparado disoluciones de 50 mg/L del principio activo ajustando el pH a 3 con ácido sulfúrico. Se han irradiado en presencia de distintas cantidades de sales de pirilio, de tiopirilio y de amarillo de acridina G. Se ha seguido la concentración del plaguicida por HPLC y se han realizado pruebas de toxicidad antes y después del tratamiento con el respirómetro de fangos activos.

3.2.3. Reacciones en planta piloto

Para las reacciones en planta piloto se han preparado 4 L de disolución 0,001 M de ácido ferúlico y 10 mg/L de cada uno de los fotocatalizadores. Se ha irradiado la planta con luz solar directa tomando muestras a diferentes valores de radiación acumulada. Al trabajar con más volumen se pueden sacar más muestras y realizar más análisis. A estas muestras se les han realizado análisis de COT, DQO y DBO_{st}. Finalmente se han realizado también pruebas de toxicidad por respirometría de fangos activos y *Vibrio fischeri* a las muestras inicial y final.

3.2.4. Análisis biológicos

3.2.4.1. Determinación de la toxicidad por inhibición de la respiración de fangos activos

Este método está basado en la norma internacional estandarizada ISO 8192, 2007 y el test de la OCDE 209.

La medida de la respirometría se basa en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos contenidos en los fangos activos. A este consumo de oxígeno se designa como “respiración” y a la velocidad de consumo de oxígeno como “tasa de respiración” (R, y se mide en mg O₂/L·h). Esta tasa, como ya se ha indicado en el apartado 3.1.5, se mide con la sonda de membrana.

Los propios fangos activos presentan un consumo de oxígeno cuando se lleva a cabo la oxidación del sustrato intercelular en ausencia de sustrato extracelular. A este consumo se le denomina “tasa de respiración endógena” (R_{end}). La tasa de respiración endógena es directamente proporcional a la concentración de sólidos en suspensión totales específica del fango activo. El utilizado, proveniente del reactor biológico secundario de una estación depuradora de aguas residuales, presenta una cantidad de sólidos en suspensión totales que varía entre 2 y 4 g/L. Es importante destacar que el fango activo que se utiliza para este ensayo de toxicidad no está preadaptado a las diferentes muestras residuales que van a ser analizadas.

Para el ensayo de la inhibición de la respiración de fangos activos, se introducen 0,5 L de fangos activos no preadaptados (aireados durante un mínimo de 24 horas) en el reactor del equipo. A continuación se ceba el equipo según el procedimiento que describe el manual de funcionamiento. Cuando se estabiliza la línea base (R_{end}) en aproximadamente 5-10 min, se provoca en el fango activo una tasa de respiración máxima (R_{max}) por medio de la adición de un compuesto orgánico fácilmente asimilable por los fangos (1g de acetato sódico).

El propósito es que en el momento de la medida de la muestra a analizar, las bacterias se encuentren totalmente activas y establecer una referencia proporcional a la concentración de la biomasa. Esta R_{max} es suficientemente estable y su valor es proporcional al 100% de la actividad de la biomasa.

Una vez alcanzada la R_{max} y estabilizada se añaden 250 mL de la muestra a analizar. En el caso de que la muestra presente un cierto grado de toxicidad, la tasa de respiración empezará a descender a lo largo del tiempo hasta alcanzar una respiración básica otra vez estable (R_f) (Figura 3.17)

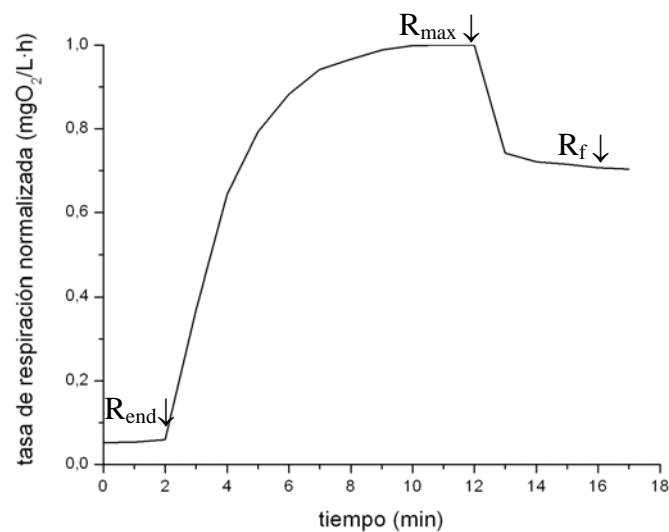


Figura 3.17. Respirograma. Tasa de respiración de los fangos activos frente al tiempo

Para calcular el porcentaje de inhibición (% inh) se utiliza el descenso del consumo de oxígeno de los fangos activos, con la Ecuación 3.1.

$$\% \text{ inh} = \left(\frac{R_{\text{max}} - R_f}{R_{\text{max}}} \right) \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

La dilución de los fangos por la adición de los volúmenes de muestra provoca un descenso en la R, que se determina inicialmente en un experimento control (inh_B); Por este motivo, se calcula una inhibición corregida ($\%inh_c$) a través de la Ecuación 3.2.

$$\% inh_c = \left(\frac{inh - inh_b}{100 - inh_b} \right) \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

3.2.4.2. Cálculo de toxicidad por inhibición de la luminiscencia de bacterias *Vibrio fischeri*

Este método está basado en la norma ISO 11348-3, 1998. El fundamento de este método es determinar la inhibición de la luminiscencia producida por cultivos de *Vibrio fischeri* mediante un ensayo de lotes, mezclando en una cubeta volúmenes iguales de la muestra a analizar, o de sucesivas diluciones, con una suspensión de bacterias luminiscentes. La medida de la intensidad de la luminiscencia se realiza en el Luminómetro BioFix®.

El criterio para la evaluación del ensayo es la disminución de la luminiscencia, medida tras unos tiempos de contacto de 15 ó 30 min. Los valores de la toxicidad de la muestra pueden expresarse en forma de valores de CE_{50} (concentración del tóxico que produce una inhibición, calculada o interpolada, de la bioluminiscencia del 50% comparada con la de un ensayo en blanco) o en forma de unidades de toxicidad (TU, del inglés toxicity units) que según la EPA se calcula como $100/CE_{50}$. El porcentaje de inhibición ($\% inh$), se calcula como la inversa de la CE_{50} .

Para preparar las distintas muestras de ensayo, se utilizan los tubos proporcionados por el fabricante y se reparten 500 μ L de la solución regenerada de bacterias en los respectivos tubos según el número de análisis (generalmente 20). A continuación, y manteniendo estos tubos en un frigotermostato a 15 °C, a intervalos de tiempo equivalentes a los que se utilizarán posteriormente para la medida de la luminiscencia, se añade a cada tubo 500 μ L de las muestras a analizar o de diluciones de ellas.

Tras un tiempo de aproximadamente 1 minuto, se mide la intensidad de la luminiscencia de todos los tubos para determinar la intensidad inicial de la suspensión de bacterias. Transcurridos al menos 15 minutos se mide la intensidad de todos los tubos y se anota (en nuestro caso el equipo convertía directamente la medida en % I). A los 30 minutos de mezclar la suspensión de bacterias con la muestra se vuelve a

medir la intensidad anotándose el valor correspondiente a ese intervalo de tiempo. De esta manera se da por concluido el ensayo.

El porcentaje de inhibición (% inh) se calcula por la ecuación 3.3.

$$\% inh = \left(\frac{I_0 - I_i}{I_0} \right) \times 100 \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde

I_0 es la intensidad de luminiscencia inicial de la suspensión de bacterias

I_i es la intensidad de luminiscencia de cada muestra medida después de transcurridos 15 o 30 min de contacto con la muestra analizada

3.2.4.3. Medida de la demanda bioquímica de oxígeno a corto tiempo (DBO_{st})

Basado en la norma internacional estandarizada ISO 9408, 1999 y el test de la OCDE 209, pero con pequeñas modificaciones como son el equipo respirométrico utilizado, el BM3-LAB y el tiempo de ensayo más corto.

En este método los fangos activos vuelven a ejercer el papel de reactivo en el procedimiento, como ocurre en la medida de la toxicidad descrita en el apartado 3.2.4.1. En este caso, el principio de respirometría utilizado por el equipo se basa en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos contenidos en los fangos activos cuando degradan un compuesto orgánico, supuesto como única fuente de carbono y de energía, a excepción de los propios fangos. A este valor lo designamos como “respiración” y a la velocidad de consumo de oxígeno la llamaremos “tasa de respiración” (R) y se mide en mg O₂/L·h). El equipo BM3-LAB utilizado crea un respirograma para R, que representa el consumo de oxígeno frente al tiempo y a partir del respirograma calcula la biodegradabilidad (Figura 3.18).

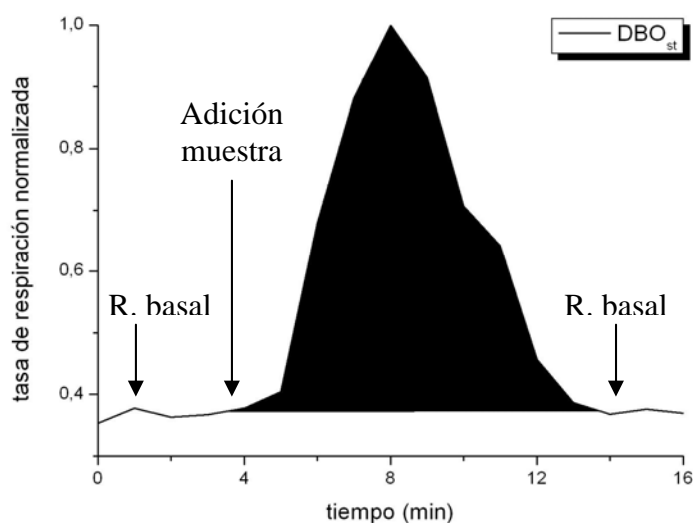


Figura 3.18. Respirograma para el cálculo de la DBOst

Para el ensayo de la biodegradabilidad por la medida de la demanda bioquímica de oxígeno a tiempo corto (DBO_{st}), introducimos 500 mL de fangos activos (aireados durante un mínimo de 24 horas) en el reactor batch del equipo. Después de esperar que el fango se sitúe a un nivel constante de respiración básica añadimos 5 mL de la muestra a evaluar, provocando un aumento brusco del consumo de oxígeno por el fango activo y un progresivo descenso de éste durante un tiempo, que dependerá de la biodegradabilidad de la muestra añadida.

Una vez oxidada la muestra a evaluar, el consumo de oxígeno volverá a estabilizarse en una respiración básica. El equipo en ese momento, detiene el experimento y calcula de forma directa la DBO_{st}, integrando el área que representa la relación respiración/tiempo, desde que se añade la muestra a evaluar hasta que se considera que los fangos activos han vuelto a una respiración básica estable. Si esta nueva respiración básica se estabiliza y permanece relativamente cercana a la respiración básica de los fangos activos inicial el equipo detecta de forma automática el fin del ensayo.

3.2.5. Análisis de los intermedios de reacción

Se han tomado muestras a distintos tiempos de tratamiento del ácido ferúlico y de los plaguicidas estudiados. Se han concentrado 100 mL de cada muestra, por extracción en fase sólida, en 3 mL de metanol (Aldrich 99,9 %), se han inyectado 10 μ L de la muestra en el cromatógrafo de gases y se han identificado los intermedios más importantes.

3.2.6. Estudios fotofísicos

Todos los experimentos fotofísicos se han realizado en medio orgánico, generalmente acetonitrilo grado cromatográfico.

3.2.6.1. Espectrofotometría de fluorescencia

Para las medidas de fluorescencia en estado estacionario o tiempo resuelto se han utilizado disoluciones de amarillo de acridina G y de tiopirilio con valores de absorbancia de 0,1 a la longitud de onda sus máximos de excitación. A estas muestras se les ha añadido cantidades conocidas de los ácidos ferúlico y cinámico $1 \cdot 10^{-3}$ M (en acetonitrilo). Se han purgado las muestras con nitrógeno durante 10 minutos antes de cada medida. En todos los casos se han empleado cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

3.2.6.2. Fotólisis de destello láser

Todas las disoluciones se han realizado en acetonitrilo (Aldrich 99,9%) de alta pureza y se han purgado las muestras con nitrógeno para evitar la interferencia del oxígeno durante las medidas.

El láser emite en pulsos de 10 ns de duración con una energía de unos 15-18 mJ/pulso. Para las pruebas con sales de pirilio y de tiopirilio se ha irradiado a 355 nm mientras que para las pruebas con amarillo de acridina G la fuente ha emitido a 266 nm. Las disoluciones se han preparado para que presenten una absorción en la zona de trabajo de 0,3 para las sales de (tio)pirilio y de 0,5 para el amarillo de acridina G.

Para estudiar la desactivación de los estados excitados se han añadido con una jeringuilla de HPLC volúmenes conocidos de disoluciones $3,6 \cdot 10^{-4}$ M de los contaminantes modelo (ácidos ferúlico y cafeico).

4.- RESULTADOS

La ignorancia afirma o niega rotundamente; la ciencia duda.

Voltaire (1694-1778) *Filósofo y escritor francés.*

4.1. ESTABILIDAD DE LOS SENSIBILIZADORES EN DISOLUCIÓN ACUOSA

Como ya se ha indicado en el capítulo 1.4 las sales de pirilio son inestables en disolución acuosa ya que sufren la apertura del heterociclo central para dar una dicetona. Este proceso de hidrólisis está controlado fuertemente por el pH. Tanto el catión 2,4,6-trifeniltiopirilio como el amarillo de acridina G son compuestos orgánicos cuya estructura electrónica puede también verse afectada por el pH del medio. Con objeto de determinar la estabilidad de estos sensibilizadores en disolución acuosa se han medido sus espectros de absorción a diferentes pHs.

4.1.1. Estabilidad del catión tiopirilio

Como ocurre con el catión pirilio, el catión tiopirilio presenta intensas bandas de absorción localizadas en 355 y 400 nm. Esta última banda se extiende hasta los 450 nm lo que indica que la radiación UVA y la visible pueden ser utilizadas para excitar este fotocatalizador. Las bandas de absorción del tiopirilio son más intensas cuanto más ácido es el medio y se mantienen definidas hasta valores de pH algo mayores de 4. A medida que el medio va alcanzando la neutralidad las bandas van difuminándose y desaparecen totalmente a valores de pH básicos (ver figura 4.1).

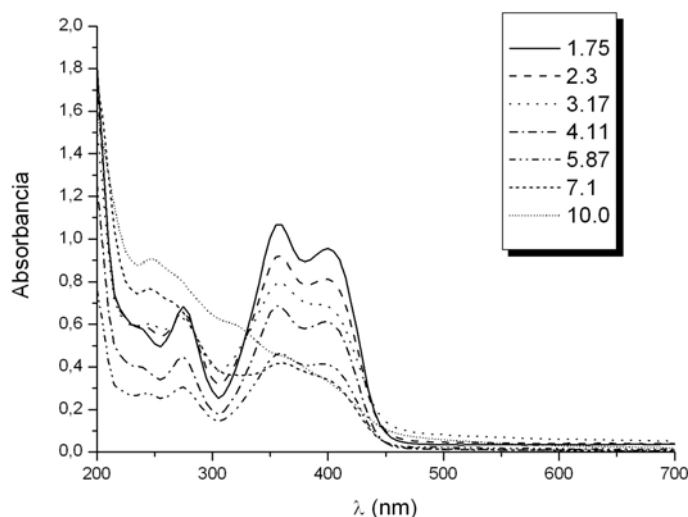


Figura 4.1. Espectros de absorción del catión tiopirilio en disolución acuosa a diferentes pHs

Se deduce que el tiopirilio va a ser fotoquímicamente más activo a valores de pH ácidos y por lo tanto conviene trabajar en esas condiciones cuando vaya a ser

utilizado como fotocatalizador. En zonas de pH neutras o básicas sufre (al igual que el pirilio) la apertura del anillo central y su consecuente degradación.

4.1.2. Estabilidad del amarillo de acridina G

El amarillo de acridina G, al igual que la mayoría de los fotocatalizadores orgánicos, presenta una intensa banda de absorción en la zona visible del espectro a 440 nm. Al igual que ocurre con las sales de pirilio y tiopirilio, el espectro de absorción del amarillo de acridina depende fuertemente del pH. Así la banda de 440 nm tiene máxima intensidad a valores bajos de pH (alrededor de 2), va disminuyendo lentamente al acercarse a la neutralidad y desaparece completamente a pHs muy básicos; cercanos a 10 (figura 4.2). A diferencia del pirilio y tiopirilio, este comportamiento es reversible ya que el amarillo de acridina G presenta un comportamiento de indicador ácido base [1].

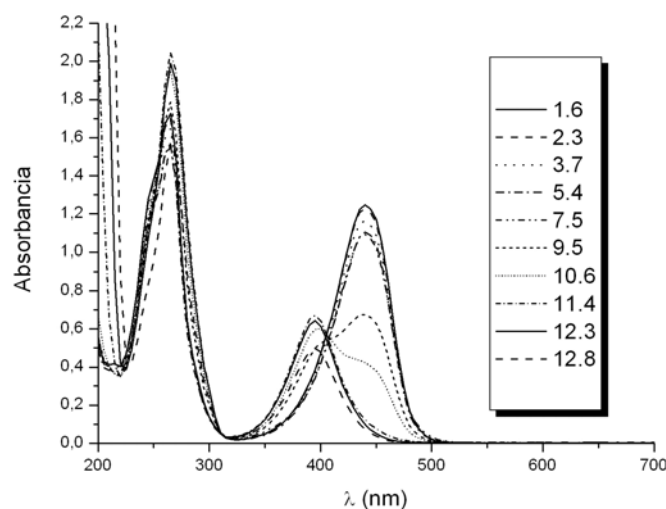


Figura 4.2. Espectros de absorción del amarillo de acridina G en disolución acuosa a diferentes pHs

A partir de estos espectros se puede afirmar que el amarillo de acridina G es algo más estable que el tiopirilio aunque la zona óptima de trabajo sigue siendo a pHs ácidos. A pH neutros su actividad va a ser menor y a pHs básicos va a perder su eficiencia como fotocatalizador.

4.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS SENSIBILIZADORES

Una vez comprobada la estabilidad de los sensibilizadores a pH ácido se ha pasado a comprobar su actividad como fotocatalizadores solares para el tratamiento de contaminantes. Para ello se han realizado ensayos a escala laboratorio empleando el simulador solar como fuente de radiación con el fin de obtener resultados más reproducibles. Como contaminantes modelo se han elegido una serie de compuestos fenólicos presentes sobre todo en residuos de industrias alimentarias. Estos compuestos ya han sido utilizados en los anteriores estudios (que constituyen el antecedente de esta Tesis) con sales de pirilio. Por ello ya se conocen sus características, su comportamiento en reacciones fotocatalíticas y se consideran adecuados para probar la eficiencia de los sensibilizadores que van a ser estudiados.

4.2.1. Reacciones con ácido ferúlico

El ácido ferúlico, también llamado ácido 4 hidroxí-3-metoxicinámico, posee un pH en la concentración de trabajo de 3,8 lo que nos permite trabajar en la zona estable tanto del tiopirilio como del amarillo de acridina G. Su potencial de oxidación es de 0,91 V (vs SCE) [2].

4.2.1.1. Utilizando como fotocatalizador el 2,4,6-trifeniltiopirilio (TTP)

Como ya se ha visto en el apartado 1.3.5.2 el catión tiopirilio posee un potencial de oxidación desde el estado triplete de 2 V (vs SCE) por lo que a priori tiene la capacidad de oxidar al ferúlico (sin tener en cuenta los aspectos cinéticos).

Los resultados (figura 4.3) muestran que el tiopirilio es capaz de oxidar al ácido ferúlico y que además esta reacción es bastante rápida. Con la concentración más baja de fotocatalizador (10 mg/L) se consigue llegar a una degradación final casi del 70 % en tres horas de irradiación y llegando a más de un 40 % en tan solo media hora de reacción. Si se dobla la cantidad de tiopirilio (20 mg/L) se consigue una degradación final superior al 80 % y casi un 65 % en media hora. Finalmente una muestra con 50 mg/L de tiopirilio consigue una degradación final del 97 % mientras que a los 30 minutos de reacción se mantiene un valor cercano al 65 %.

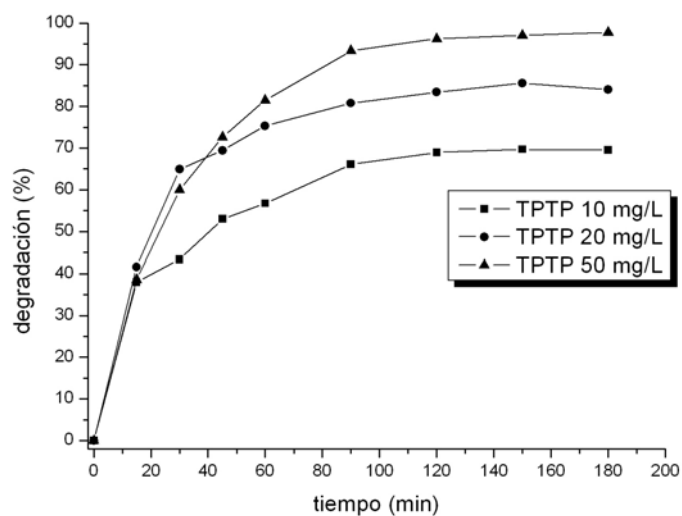


Figura 4.3. Curvas de degradación del ácido ferúlico (1 mM) empleando distintas cantidades de tiopirilio como fotocatalizador

Los datos obtenidos pueden ajustarse a una cinética de primer orden respecto al sustrato. El ajuste se realiza según las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$\frac{dC}{C} = -k \cdot dt \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t + Cte \quad (\text{Ec. 4.3})$$

El valor de la pendiente del ajuste lineal resultante es el valor de la constante cinética aparente, k y sus unidades son min^{-1} . A modo de ejemplo se representa el ajuste lineal del experimento con 50 mg/L de tiopirilio (figura 4.4).

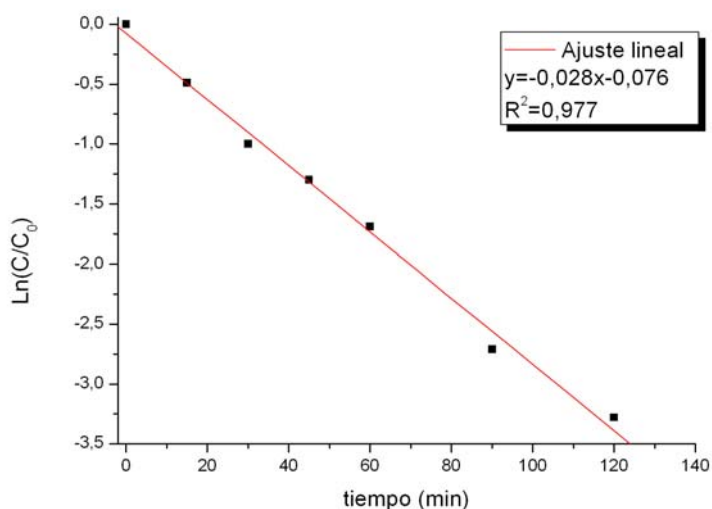


Figura 4.4. Ajuste lineal de los datos del experimento con 50 mg/L de fotocatalizador a una cinética de primer orden

Operando de la misma forma en los otros dos experimentos (y de ahora en adelante en todos los ajustes de la Tesis) se obtienen las constantes aparentes (k) para cada cantidad de tiopirilio utilizado. La comparación entre los valores de k obtenidos en las diferentes condiciones es útil para estudiar el efecto de la concentración del fotocatalizador (ver figura 4.5).

El valor más alto ($0,028 \text{ min}^{-1}$) se obtiene con la mayor concentración de tiopirilio (50 mg/L). Con 20 mg/L de fotocatalizador el valor de la constante desciende hasta $0,018 \text{ min}^{-1}$ y finalmente la muestra con 10 mg/L presenta una constante de $0,015 \text{ min}^{-1}$.

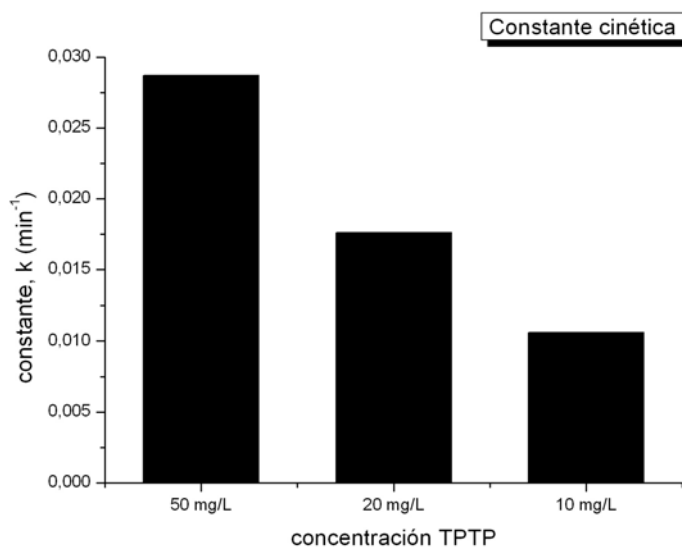


Figura 4.5. Constantes cinéticas obtenidas en la degradación del ácido ferúlico (1 mM) para diferentes proporciones de tiopirilio

Tanto los valores de degradación conseguidos como los valores de las constantes cinéticas no son proporcionales a las cantidades de fotocatalizador empleado. Doblar o quintuplicar la concentración de tiopirilio no dobla ni quintuplica estos valores. Por ello se ha intentado buscar alguna relación que represente la eficiencia del proceso teniendo en cuenta la cantidad de fotocatalizador utilizado.

Se ha optado en este caso por representar gráficamente el ácido ferúlico degradado (en mmoles) en función de la cantidad de fotocatalizador (en mg). Según esta representación (figura 4.6) la concentración más baja de fotocatalizador es la más eficiente. Por el contrario, cuando se usa la mayor cantidad de tiopirilio el rendimiento es menor y por tanto se está desaprovechando parte del fotocatalizador.

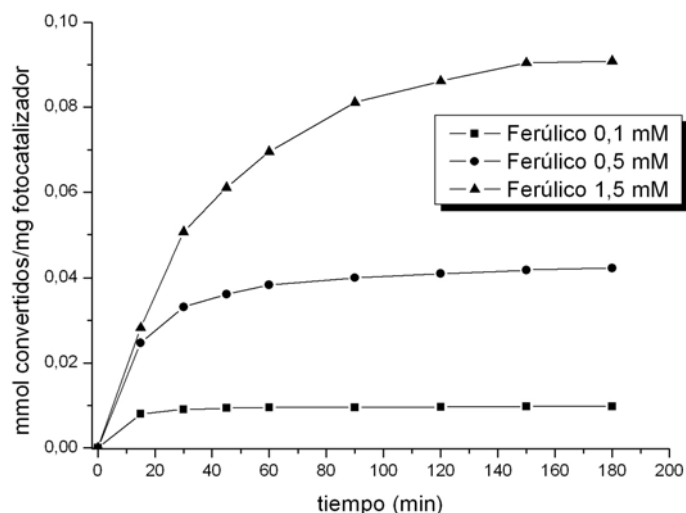


Figura 4.6. Representación gráfica de los mmoles de ácido ferúlico degradado por mg de fotocatalizador empleado en función del tiempo

Este efecto es conocido y se explica considerando los fotones como el reactivo limitante. Si se cuenta con la concentración suficiente de fotocatalizador todos los fotones en un cierto intervalo de longitudes de onda son absorbidos. Por lo tanto aumentar la concentración de fotocatalizador no mejora el rendimiento del proceso. Este hecho se puede demostrar a partir del coeficiente de absorción molar del fotocatalizador, de la potencia del simulador solar y de las dimensiones del reactor (paso óptico).

La ley de Lambert-Beer relaciona la luz absorbida (o transmitida) con la concentración de especie que absorbe y con el espesor de medio absorbente según:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \rightarrow A = -\log \frac{I_0}{I} \text{ (Ec. 4.4)}$$

donde ε es el coeficiente de absortividad molar,

b es el paso óptico,

C es la concentración de absorbente,

I_0 es la intensidad inicial e

I es la intensidad tras atravesar el medio absorbente.

El coeficiente de absortividad molar es una característica propia y constante los compuestos, para el tiopirilio toma un valor de $20700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Para la concentración más baja de tiopirilio (10 mg/L ; $3,06 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) obtenemos que se ha absorbido el 99,9 % de la radiación incidente en los primeros 5 cm y la disolución tiene 8 cm de profundidad.

También se ha estudiado el efecto de la concentración del sustrato sobre la reacción. Para ello, se han realizado experimentos empleando la fórmula contraria; esto es, manteniendo fija la cantidad de fotocatalizador y variando la concentración de ácido ferúlico dentro del intervalo 0,1 mM y 1,5 mM.

La figura 4.7 muestra los resultados obtenidos con disoluciones 0,1 mM, 0,5 mM, 1 mM y 1,5 mM de ácido ferúlico manteniendo la cantidad de fotocatalizador en 10 mg/L .

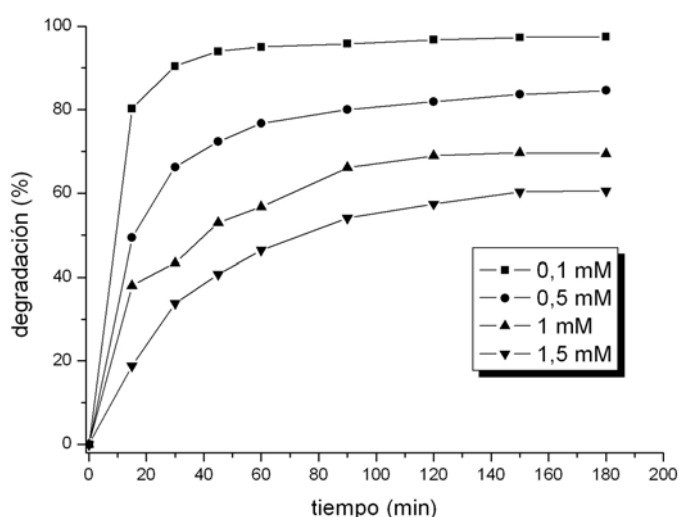


Figura 4.7. Curvas de degradación de ácido ferúlico de diferentes concentraciones empleando tiopirilio como fotocatalizador (10 mg/L)

Con la menor concentración de ácido ferúlico (0,1 mM) se consigue un 90 % de degradación en solo media hora y se llega a un valor máximo de casi el 98 %. Si se multiplica la concentración por cinco (0,5 mM) se llega a una degradación máxima cercana al 85 % y en media hora se consigue eliminar un 66% de ferúlico. Para la disolución más concentrada (1,5 mM) el tiopirilio es capaz de eliminar un 60 % en tres horas de reacción y un 34 % en la primera media hora.

Si se ajustan estos datos a una cinética de pseudo-primer orden se obtienen los valores de las constantes cinéticas aparentes para cada reacción (figura 4.8).

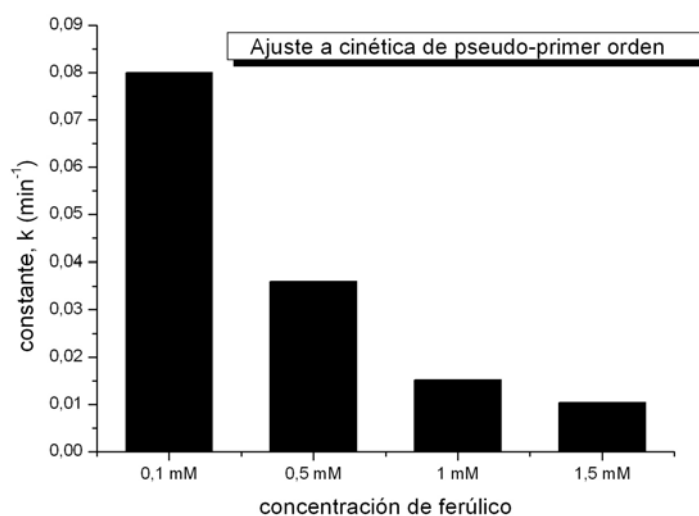


Figura 4.8. Constantes cinéticas obtenidas en la degradación de distintas concentraciones de ácido ferúlico con 10 mg/L de tiopirilio

Como ya se ha explicado anteriormente los valores obtenidos tanto en degradaciones como en constantes no son proporcionales a la concentración de ácido ferúlico empleado. Por ello se representa la relación mmol reaccionados por mg de fotocatalizador como indicador de la eficiencia del proceso (figura 4.9).

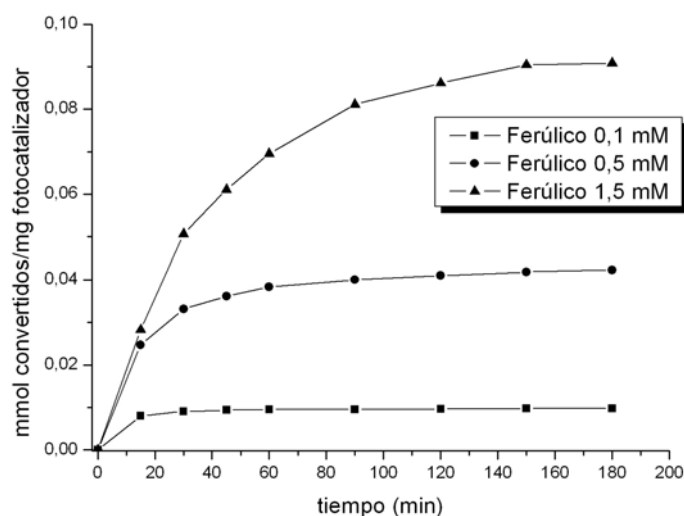


Figura 4.9. Representación gráfica de los mmoles de ácido ferúlico degradado por mg de fotocatalizador empleado en función del tiempo

Como se aprecia en la figura resulta mucho más eficiente, cuando se mantiene la concentración de fotocatalizador constante en 10 mg/L, trabajar con la máxima concentración de ácido ferúlico. Por el contrario concentraciones muy bajas de ácido ferúlico resultan muy poco eficientes (aunque se consigan elevados porcentajes de degradación). Cuando el catalizador absorbe energía y se excita puede relajarse y volver a su estado inicial o bien puede sufrir un proceso de transferencia electrónica y oxidar al sustrato. Una vez todo el fotocatalizador ha sido excitado, una mayor presencia de sustrato aumenta la probabilidad de la transferencia electrónica y por consiguiente la eficiencia del proceso.

Por último se puede utilizar el valor final de moles convertidos por mg de fotocatalizador para evaluar todos los experimentos. Al representar los datos en forma de superficie se puede apreciar que valores bajos de concentración de fotocatalizador en presencia de altas concentraciones de ácido ferúlico son altamente eficientes. Por el contrario alta concentración de tiopirilio con bajas concentraciones de ácido ferúlico resultan poco eficientes (ver figura 4.10).

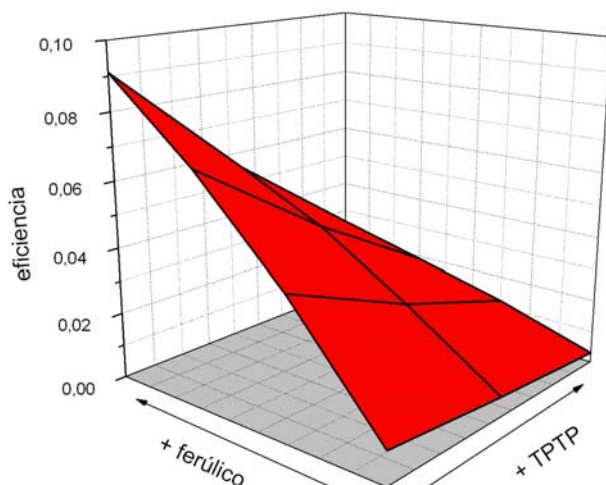


Figura 4.10. Valores máximos de mmol convertidos por mg de fotocatalizador empleado para cada uno de los experimentos con ácido ferúlico y tiopirilio

4.2.1.2. Utilizando como fotocatalizador el amarillo de acridina G (AYG)

Los resultados representados en la figura 4.11 muestran la gran actividad fotocatalítica que posee el amarillo de acridina G frente al ácido ferúlico. Con la cantidad más baja de fotocatalizador (6 mg/L) ya se consigue una degradación final del 78 % y de casi el 45 % en solo media hora de reacción. Cuando se aumenta la cantidad de amarillo de acridina hasta 10 mg/L la degradación final aumenta hasta alcanzar el 88 % y tras treinta minutos de reacción se consigue la destrucción del 48 % del ácido ferúlico presente. Finalmente la reacción con la mayor concentración de fotocatalizador (15 mg/L) es capaz de llegar hasta un 96 % de degradación final y un 54 % en la primera media hora de reacción.

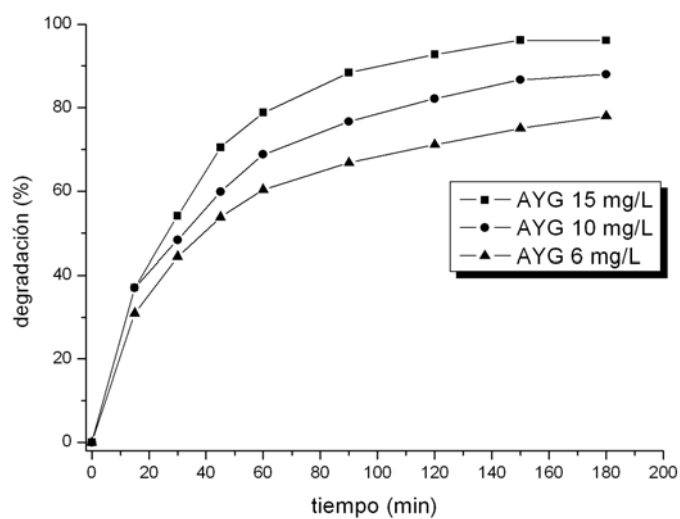


Figura 4.11. Curvas de degradación del ácido ferulico (1mM) empleando distintas concentraciones de amarillo de acridina G como fotocatalizador

Si se ajustan estos datos a una cinética de pseudo-primer orden, según se ha descrito en el apartado anterior, se obtienen los valores de las constantes cinéticas para la degradación del sustrato por el amarillo de acridina G.

Los valores de las constantes representados en la figura 4.12 indican, como es de esperar, un mayor valor de la constante cinética cuanto mayor es la concentración de fotocatalizador empleada. Para la reacción con 15 mg/L de amarillo de acridina G se obtiene un valor de la constante de $0,026 \text{ min}^{-1}$. El valor de $0,018 \text{ min}^{-1}$ corresponde a la reacción con 10 mg/L y finalmente el menor valor, $0,015 \text{ min}^{-1}$, se obtiene para la menor cantidad de fotocatalizador (6 mg/L).

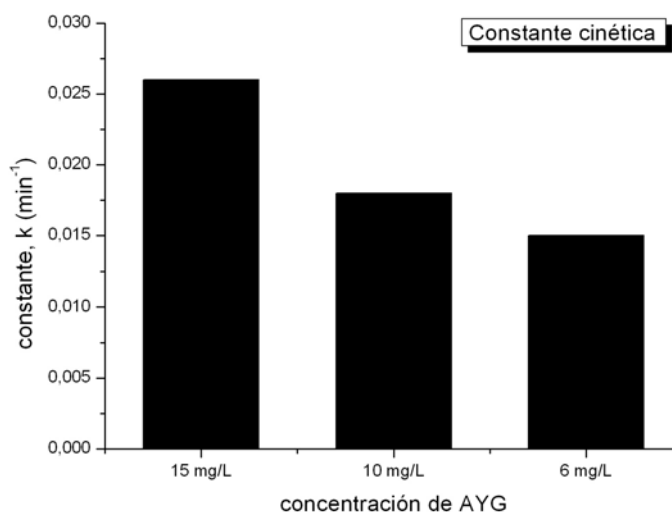


Figura 4.12. Constantes cinéticas obtenidas en la degradación del ácido ferúlico (1 mM) para diferentes concentraciones de amarillo de acridina G

Puede observarse que ni porcentajes de degradación ni constantes cinéticas son proporcionales a la cantidad de fotocatalizador. Por ello al igual que se ha hecho con el tiopirilio se toma como evaluador de la eficiencia la relación mmol reaccionados/mg de fotocatalizador (figura 4.13).

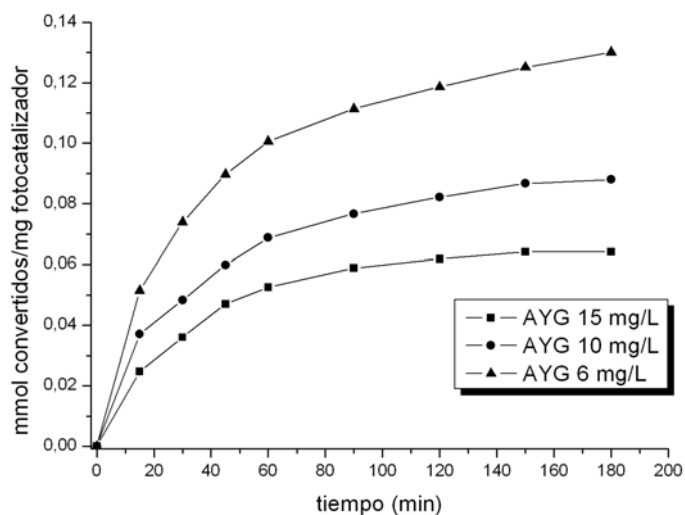


Figura 4.13. Representación gráfica de los mmoles de ácido ferúlico degradado por mg de fotocatalizador empleado en función del tiempo

Según esta relación, la reacción con menor cantidad de fotocatalizador es con mucho la más eficiente y viceversa. Como ya se ha explicado en el apartado anterior, cuando existe suficiente cantidad de fotocatalizador como para absorber todos los

fotones de una determinada energía un aumento en la cantidad de éste no conlleva una mejora del rendimiento. Se puede repetir el cálculo hecho para el tiopirilio utilizando la ley de Lambert-Beer. Para la concentración más baja de amarillo de acridina (6 mg/L) se tiene una molaridad de $2,2 \cdot 10^{-5}$. El coeficiente de absorptividad molar ϵ es de $17200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Con estas condiciones se absorben el 99,9 % de los fotones que llegan al reactor.

Si se mantiene constante la concentración de amarillo de acridina en 10 mg/L se puede variar la concentración de ferúlico y estudiar los porcentajes de degradación, los valores de la constante cinética y la eficiencia del proceso. Se han tomado valores de concentración de 0,1 mM, 0,5 mM, 1 mM y 1,5 mM aunque la reacción con ferúlico 0,1 mM la reacción es tan rápida con el amarillo de acridina que resulta difícil obtener datos cinéticos fiables.

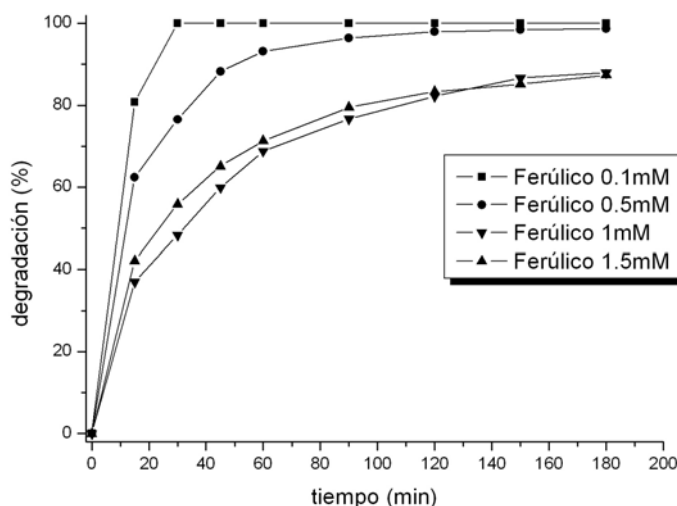


Figura 4.14. Curvas de degradación de diferentes concentraciones de ácido ferúlico empleando 10 mg/L de amarillo de acridina G como fotocatalizador

Con la concentración más baja de ácido ferúlico se consigue degradar el 100 % en solo media hora. Usando una concentración 0,5 mM de ácido ferúlico se llega una degradación al final de la reacción superior al 98 % y del 76 % en los primeros treinta minutos. Empleando ferúlico tres veces más concentrado (1,5 mM) se alcanza una degradación final del 87 % y del 56 % en la primera media hora de reacción.

Al ajustar estos datos a una cinética de pseudo-primer orden se obtienen los valores de la constante para cada reacción (figura 4.15).

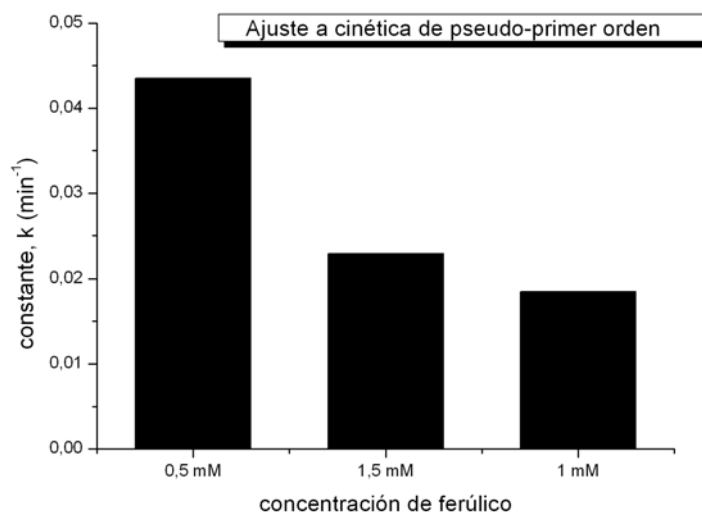


Figura 4.15. Constantes cinéticas obtenidas en la degradación de distintas concentraciones de ácido ferúlico con 10 mg/L de amarillo de acridina G

Finalmente, se aplica a estos datos el indicador de eficiencia que se ha definido anteriormente (mmol convertidos/mg fotocatalizador). De nuevo resulta más eficiente la reacción con mayor concentración de ferúlico (1,5 mM) aunque consigue porcentajes de degradación menores y tiene una constante cinética menor (figura 4.16).

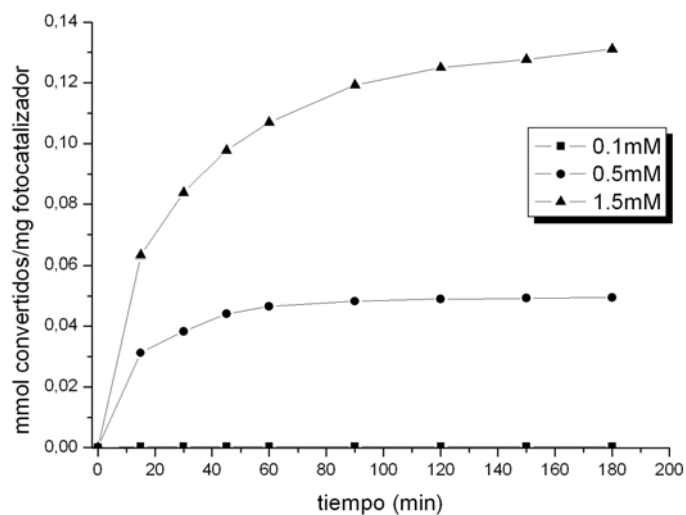


Figura 4.16. Representación gráfica de los mmoles de ácido ferúlico degradado por mg de fotocatalizador empleado en función del tiempo

Como ya se ha explicado en el apartado anterior, una vez se consigue excitar a todo el fotocatalizador presente, mayor concentración de sustrato aumenta la probabilidad de la transferencia electrónica y minimiza la recombinación.

Una vez obtenidos los valores finales de eficiencia para todas las reacciones de ácido ferúlico con amarillo de acridina G se representan los resultados en forma de superficie de forma que se pueden apreciar claramente las mejores condiciones de eficiencia (figura 4.17).

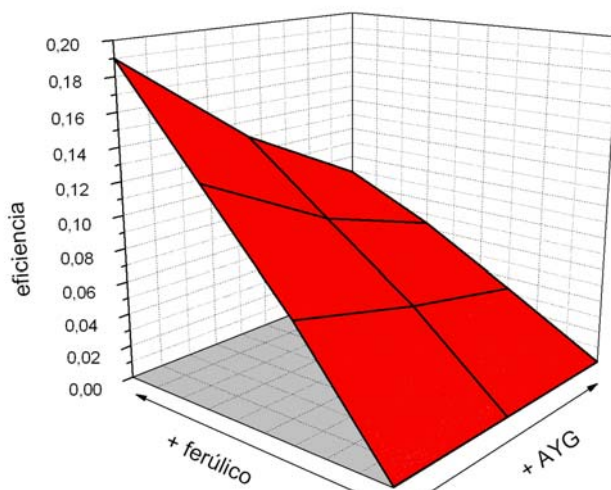


Figura 4.17. Valores máximos de mmol convertidos por mg de fotocatalizador empleado para cada uno de los experimentos con ácido ferúlico y amarillo de acridina G

Según esta representación altas concentraciones de fotocatalizador son ineficientes incluso con el ácido ferúlico más concentrado. En cambio, bajas concentraciones de amarillo de acridina G son muy eficientes, sobre todo, con alta concentración de ácido ferúlico.

4.2.1.3. Comparación de fotocatalizadores

Una vez se ha demostrado que tanto el catión tiopirilio como el amarillo de acridina G son capaces de catalizar la degradación del ácido ferúlico se pueden comparar con otros dos fotocatalizadores: el pirilio (antecedente de esta Tesis) y el dióxido de titanio (Degussa P25). Se han empleado concentraciones de 10 mg/L para los fotocatalizadores utilizados en fase homogénea y 200 mg/L para las reacciones en fase heterogénea. Según algunas publicaciones la cantidad óptima de dióxido de titanio oscila entre 200 y 500 mg/L [3]. A pesar de no ser completamente comparable un tipo de fotocatalisis con otra parece interesante poder estudiar los resultados

obtenidos empleando los sensibilizadores y los que se obtienen con el fotocatalizador más estudiado y utilizado por la comunidad científica en el tratamiento de aguas contaminadas.

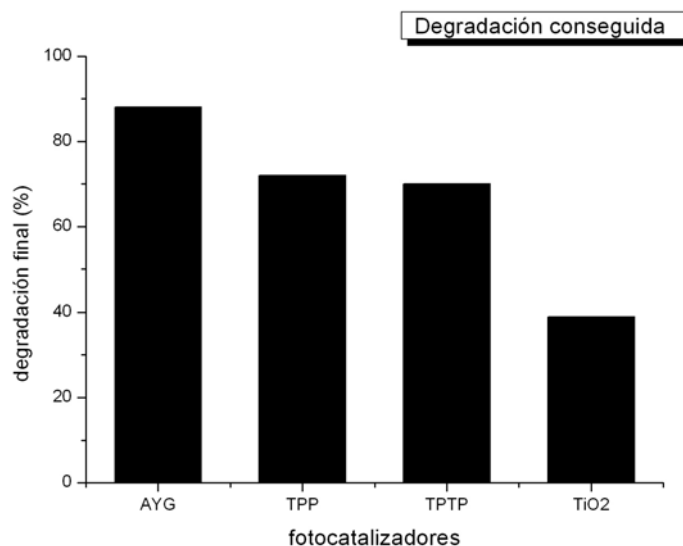


Figura 4.18. Degradación final de ácido ferúlico (1 mM) conseguida empleando distintos fotocatalizadores: AYG, TPP y TTP (10 mg/L); TiO₂ (200 mg/L)

La figura 4.18 muestra los valores máximos de degradación conseguidos en el tratamiento de ácido ferúlico 1 mM tras tres horas de irradiación en el simulador solar en presencia de cada uno de los fotocatalizadores empleados. El amarillo de acridina G alcanza el mayor porcentaje de degradación (cercano al 90 %), las sales de pirilio y tiopirilio degradan alrededor de un 70 % y el dióxido de titanio se queda en un 39 %.

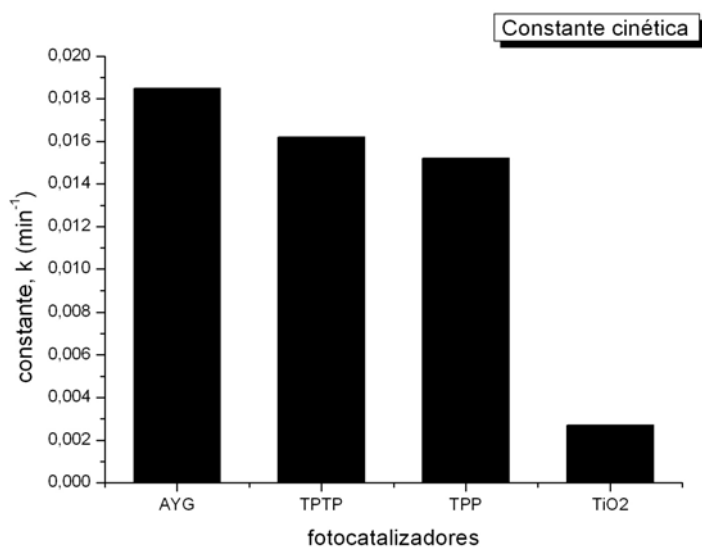


Figura 4.19. Valor de la constante cinética obtenida empleando distintos fotocatalizadores en la degradación del ácido ferúlico (1 mM) : AYG, TPP y TPTP (10 mg/L); TiO₂ (200 mg/L)

Si se comparan los valores de las constantes cinéticas se observa la misma tendencia (figura 4.19). El mayor valor corresponde al amarillo de acridina G (0,018 min⁻¹), pirilio y tiopirilio presentan un valor muy similar (0,016 y 0,015 min⁻¹ respectivamente); finalmente para el dióxido de titanio se obtiene el menor valor de la constante cinética, 0,0027 min⁻¹.

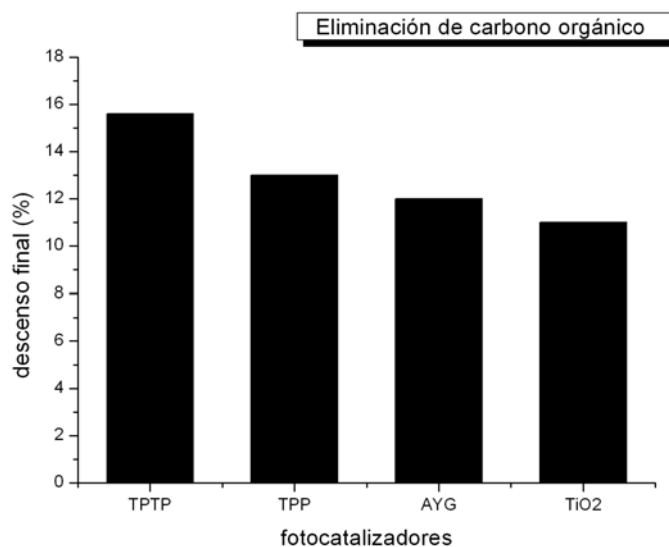


Figura 4.20. Cantidad de carbono mineralizado para cada uno de los fotocatalizadores

Otro parámetro interesante es el descenso de carbono orgánico o mineralización conseguida. En este caso la tendencia varía algo respecto a las anteriores. En todos los casos se consiguen porcentajes de mineralización bajos indicando que el fotocatalizador es capaz de destruir con relativa facilidad al contaminante pero le es difícil oxidarlo hasta CO₂. En todos los casos se consiguen porcentajes de descenso similares: entre el 16 % del tiopirilio y el 11 % del dióxido de titanio. A pesar de ser éste el valor más pequeño, es el fotocatalizador que más proporción de ferúlico es capaz de mineralizar con respecto al que consigue degradar. Este último hecho puede atribuirse a que el dióxido de titanio permanece estable durante todo el experimento. Estos resultados apuntan a que los fotocatalizadores orgánicos son muy eficientes en la destrucción de los ácidos ferúlicos pero mucho menos en los intermedios formados; probablemente compuestos alifáticos muy oxidados.

Finalmente se puede calcular el parámetro de eficiencia que se ha definido como mmol convertidos/mg de fotocatalizador para cada ensayo (figura 4.21). El amarillo de acridina G alcanza el mayor valor para esta relación con 0,089 mmol/mg. Pirilio y tiopirilio tienen casi el mismo valor de eficiencia: 0,072 y 0,069 mmol/mg respectivamente. El dióxido de titanio se queda con 0,0039 mmol/mg, aunque quizás este parámetro es el menos comparable entre fotocatalizadores que actúan en homogéneo y en heterogéneo.

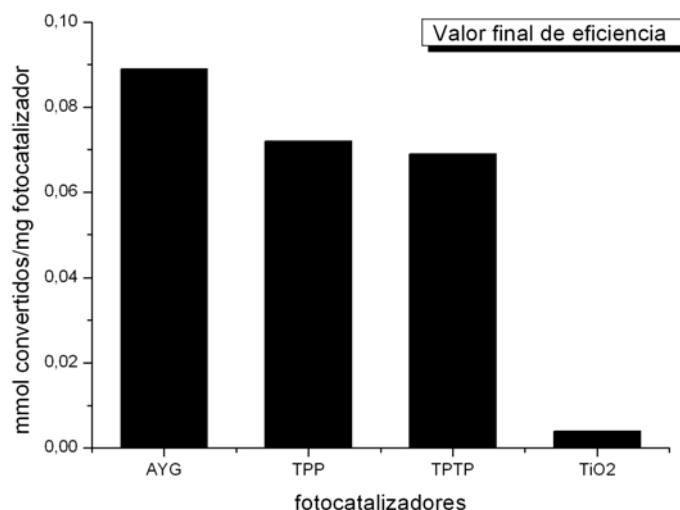


Figura 4.21. Valores máximos de mmol convertidos por mg de fotocatalizador empleado para cada uno de los experimentos

4.2.2. Reacciones con ácido cafeico

Una vez se ha estudiado el descenso de concentración, la mineralización, las constantes cinéticas, los mmol convertidos por mg de fotocatalizador del ácido ferúlico se ha estudiado el comportamiento de otro compuesto similar al ferúlico: el ácido cafeico. De esta forma se puede ver la importancia que tienen los sustituyentes del anillo aromático. El ácido cafeico, también conocido como ácido 3,4-dihidroxicinámico posee un potencial de oxidación de 0,79 V (vs SCE) [2].

El tiopirilio (10 mg/L) degrada al ácido cafeico (1 mM) de forma similar al ácido ferúlico consiguiendo una degradación a las tres horas del 60 % y llega a un valor del 22 % en la primera media hora (figura 4.22). Si se ajustan los datos a una cinética de pseudo-primer orden se obtiene para la constante cinética un valor de $0,008 \text{ min}^{-1}$.

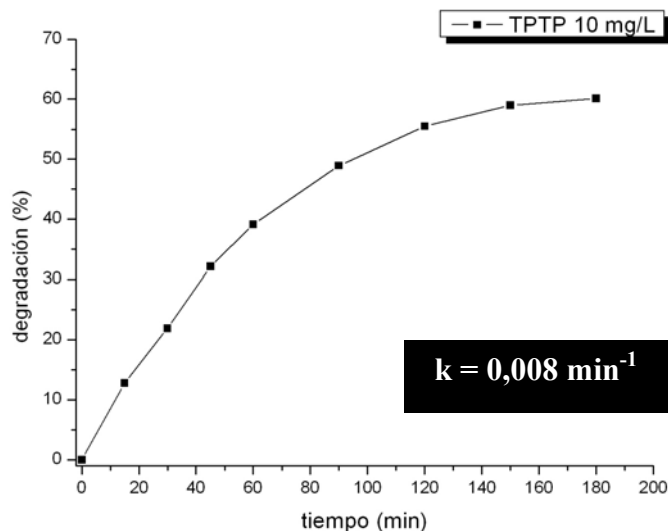


Figura 4.22. Curva de degradación del ácido cafeico (1mM) empleando 10 mg/L de tiopirilio como fotocatalizador

El amarillo de acridina G (10 mg/L) también es capaz de degradar al ácido cafeico y además se muestra estable a medida que transcurre la reacción ya que la pseudo constante velocidad de reacción se mantiene casi invariable durante las tres horas que dura el experimento. De esta forma consigue degradar hasta un 67 % en tres horas, llegando al 18 % en la primera media hora. La reacción transcurre algo más lentamente que con el tiopirilio como muestra el valor de la constante cinética que en este caso es de $0,007 \text{ min}^{-1}$ (figura 4.23).

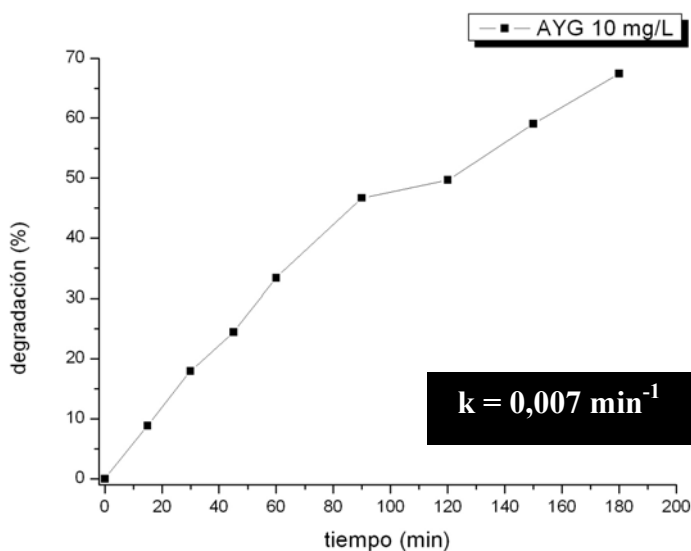


Figura 4.23. Curva de degradación del ácido cafeico (1 mM) empleando 10 mg/L de amarillo de acridina G como fotocatalizador

Estos resultados pueden compararse con los obtenidos por el pirilio y el dióxido de titanio. El pirilio se comporta prácticamente igual que el tiopirilio alcanzando un porcentaje de degradación del 61 %, mientras que el dióxido de titanio sigue mostrándose más ineficiente y sólo consigue degradar un 48 %.

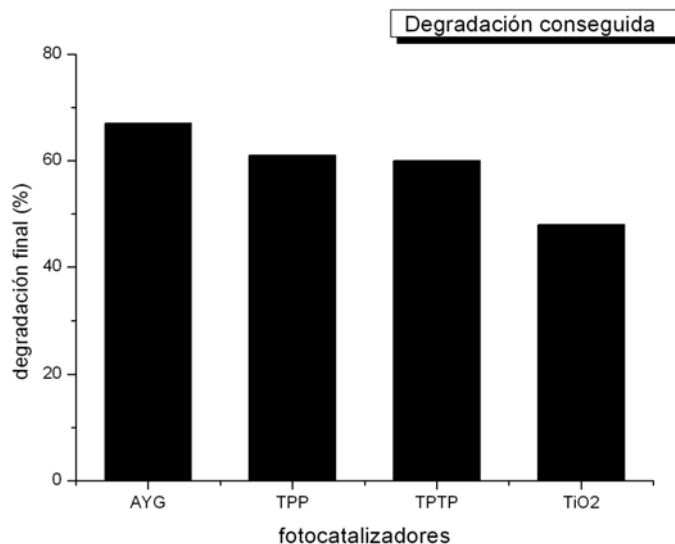


Figura 4.24. Degradación final de ácido cafeico (1 mM) conseguida empleando distintos fotocatalizadores: AYG, TPP y TPTP (10 mg/L); TiO₂ (200 mg/L)

Si se comparan los valores de las constantes cinéticas aparentes se aprecia una gran similitud entre los tres fotocatalizadores orgánicos (0,007-0,008 min⁻¹) y algo menos de la mitad de estos valores para el dióxido de titanio (figura 4.25).

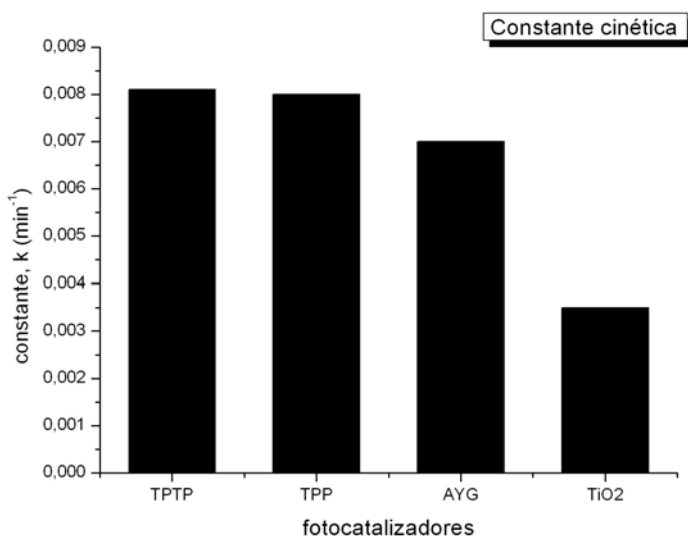


Figura 4.25. Valor de la constante cinética obtenida empleando distintos fotocatalizadores en la degradación del ácido cafeico (1 mM) : AYG, TPP y TPTP (10 mg/L); TiO₂ (200 mg/L)

Para terminar esta comparativa de fotocatalizadores en la degradación del ácido cafeico se calcula el número de moles convertidos por miligramo de fotocatalizador. Como ya se ha visto para el ácido ferúlico, los fotocatalizadores orgánicos consiguen mejores valores de eficiencia (alrededor de 0,06 mmol convertidos/mg de fotocatalizador). El dióxido de titanio, a pesar de que mejora con respecto a los resultados con el ferúlico, sigue quedándose en valores muy bajos de eficiencia (0,0096 mmol/mg). Hay que tener en cuenta que en la fotocátalisis heterogénea este valor desciende mucho al tener que emplear más cantidad de fotocatalizador y por ello este parámetro es el menos comparable entre fotocátalisis en homogéneo y en heterogéneo.

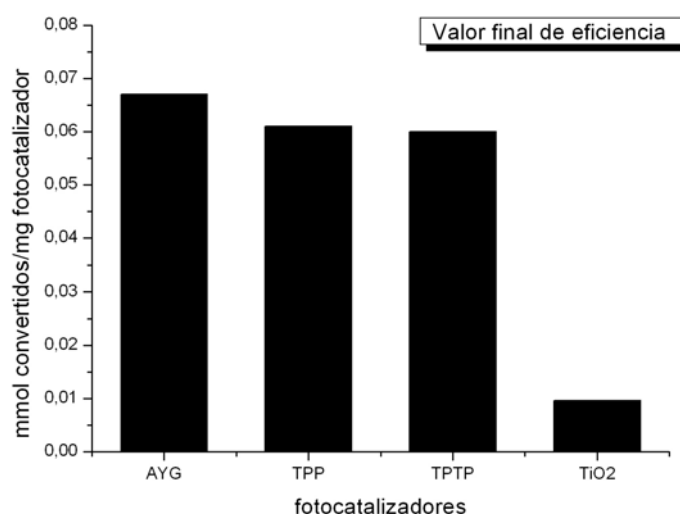


Figura 4.26. Valores máximos de mmol convertidos por mg de fotocatalizador empleado para cada uno de los experimentos

4.2.3. Reacciones con ácido cinámico

Finalmente, para probar la capacidad fotocatalítica del tiopirilio y del amarillo de acridina G, se ha utilizado el compuesto más resistente a la oxidación de esta familia de ácidos fenólicos, el ácido cinámico.

El ácido cinámico posee un potencial redox calculado de 1,91 V (vs SCE) [2] ya que la ausencia de grupos activantes ligados al anillo le hacen más resistente a la oxidación. Ni el pirilio ni el tiopirilio son capaces de producir degradación alguna en disoluciones 1mM de ácido cinámico. Este contaminante marca justamente el límite en la capacidad de oxidación de estas sales ya que los potenciales de oxidación de ambas especies desde el estado triplete son -1,9 y -2 V (vs SCE), respectivamente.

El amarillo de acridina G tampoco es capaz de producir la oxidación del ácido cinámico lo que indica que su potencial de oxidación (probablemente desde el triplete) no debe superar los 2 V vs SCE.

El dióxido de titanio (200 mg/L) en cambio sí es capaz de producir la oxidación del ácido cinámico llegando al 77 % de degradación (ver figura 4.27).

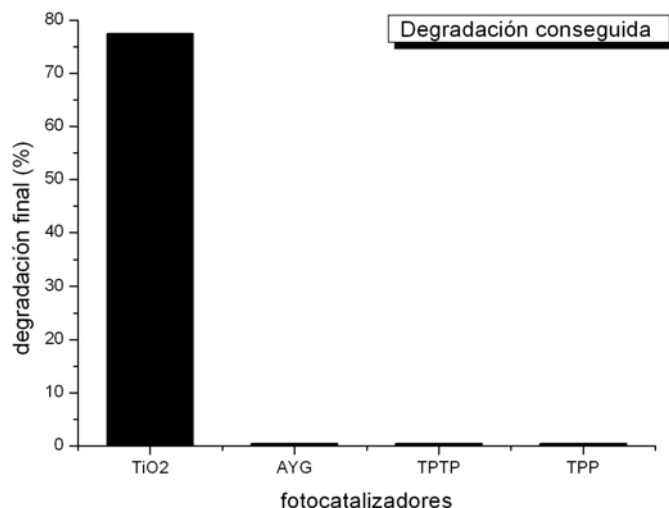


Figura 4.27. Degradación final de ácido cinámico (1 mM) conseguida empleando distintos fotocatalizadores: AYG, TPP y TPTP (10 mg/L); TiO₂ (200 mg/L).

Si se calcula la constante cinética aparente para la degradación del ácido cinámico por TiO₂ se obtiene un valor de 0,0104 min⁻¹ (figura 4.28). El valor de las constantes de degradación de los compuestos fenólicos por TiO₂ aumenta de ferúlico a cafeico y alcanza el máximo para el ácido cinámico. Este comportamiento es inverso al de los fotocatalizadores orgánicos.

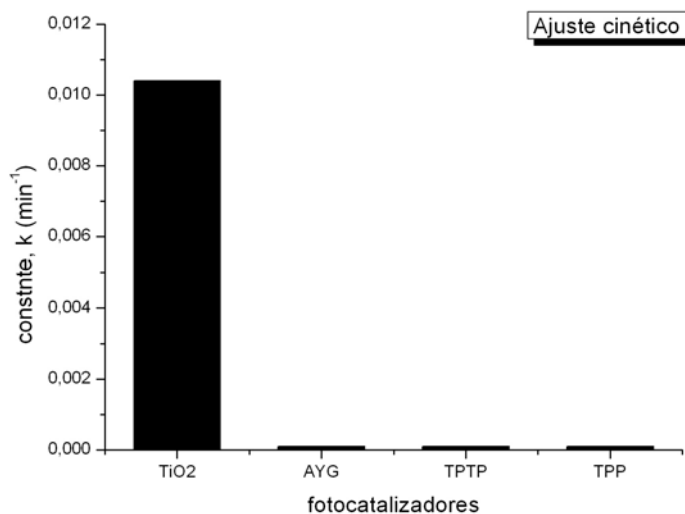


Figura 4.28. Valor de la constante cinética obtenida empleando distintos fotocatalizadores en la degradación del ácido cinámico (1 mM) : AYG, TPP y TPTP (10 mg/L); TiO₂ (200 mg/L).

4.3. REACCIONES DEGRADATIVAS EN PLANTA PILOTO

Una de las mayores ventajas de la fotocatalisis es la posibilidad de emplear la luz solar como fuente de energía. En consecuencia, debe pasarse del laboratorio a la planta piloto para realizar las reacciones de degradación empleando radiación solar real. Debido a la variabilidad de esta radiación dependiente de la situación geográfica, orientación, época del año, condiciones climatológicas, etc, se utiliza un radiómetro que acumula la radiación recibida. Una posibilidad para poder integrar radiación y tiempo es utilizar el t_{30W} . Este parámetro es una manera de normalizar la radiación (variable) y el tiempo suponiendo que la radiación que llega a la planta es constante y su valor es de 30 W/m². El parámetro t_{30W} se calcula según [4]:

$$t_{30W} = \frac{UV_{ac} \cdot V_i}{30 \cdot V_t} \text{ (Ec. 4.5)}$$

donde UV_{ac} es la radiación acumulada en (J/m²),

V_i es el volumen irradiado (L),

V_t es el volumen total (L), y

30 hace referencia a la radiación 30 W/m²

4.3.1. Reacciones degradativas empleando tiopirilio como fotocatalizador

Se ha escogido como contaminante para tratar en la planta el ácido ferúlico (0,001M) ya que los resultados conseguidos a escala laboratorio han sido satisfactorios. La planta piloto (descrita en el apartado 3.1.8) se carga con 4 litros de la disolución a tratar y se añaden 10 mg/L de cada uno de los fotocatalizadores. Se irradia la planta con la luz solar natural (orientación sur) y se van tomando muestras a distintos valores de radiación acumulada que posteriormente se transforman en t_{30W} .

El tratamiento con tiopirilio en planta piloto consigue una degradación máxima del 60 % para un t_{30W} de 750 min. Con el ajuste de los datos a una cinética de pseudo primer orden se obtiene el valor de la constante cinética aparente, 0,0066 min⁻¹ (figura 4.29).

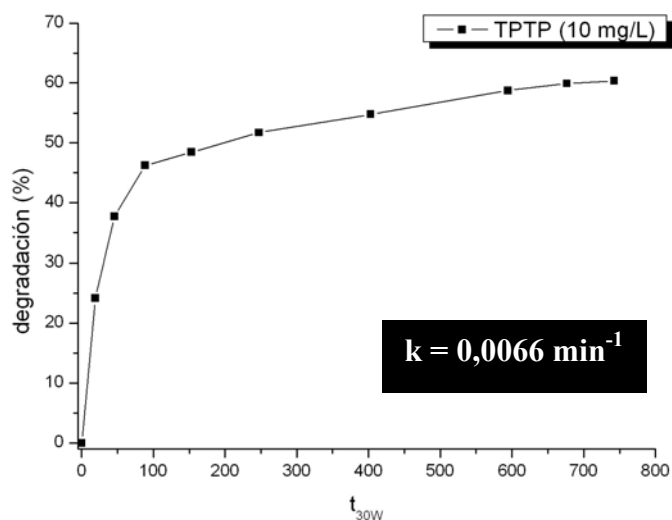


Figura 4.29. Curva de degradación del ácido ferúlico (1mM) empleando tiopirilio como fotocatalizador

También se han seguido el carbono orgánico total (COT) y la demanda química de oxígeno (DQO) durante el proceso. Así, además de controlar la concentración de contaminante, se puede ver la evolución de la materia orgánica. Por una parte se ve hasta qué grado de oxidación del ácido ferúlico se llega y qué parte de la materia orgánica es oxidada hasta dióxido de carbono (mineralización) (figura 4.30).

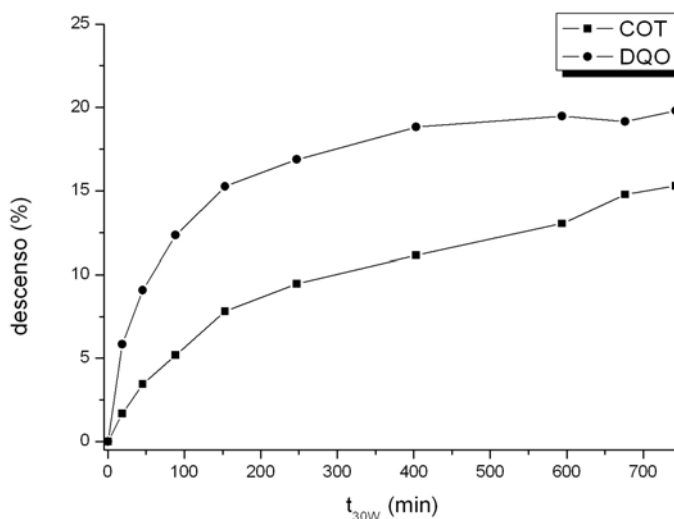


Figura 4.30. Evolución del carbono orgánico total y de la demanda química de oxígeno del ácido ferúlico (1 mM) tratado con tiopirilio (10 mg/L)

La demanda química de oxígeno sufre un descenso total del 19 %. Se produce una rápida bajada en los primeros minutos del tratamiento para luego ir

estabilizándose. El descenso del carbono orgánico se queda en un 15 % de descenso. Estos resultados muestran que el tiopirilio es eficiente en la oxidación del ácido ferúlico (ataca el doble enlace exterior al anillo aromático como se verá en el apartado 4.5) pero menos eficiente en la oxidación de los productos y le es más difícil llegar a la mineralización. El grado de mineralización (descenso de COT) no es demasiado alto aunque la finalidad de estos procesos no es la total mineralización. En la actualidad se tiende a considerar que la fotocatalisis simplemente debe detoxificar el efluente para que los procesos biológicos, más baratos y eficientes, se encarguen de eliminar la materia orgánica biodegradable [5].

4.3.2. Reacciones degradativas empleando amarillo de acridina G como fotocatalizador

Haciendo la reacción en la planta piloto se consigue llegar a la misma degradación final (88 %) que la conseguida en el laboratorio (figura 4.31). La constante cinética aparente toma el valor de $0,0106 \text{ min}^{-1}$.

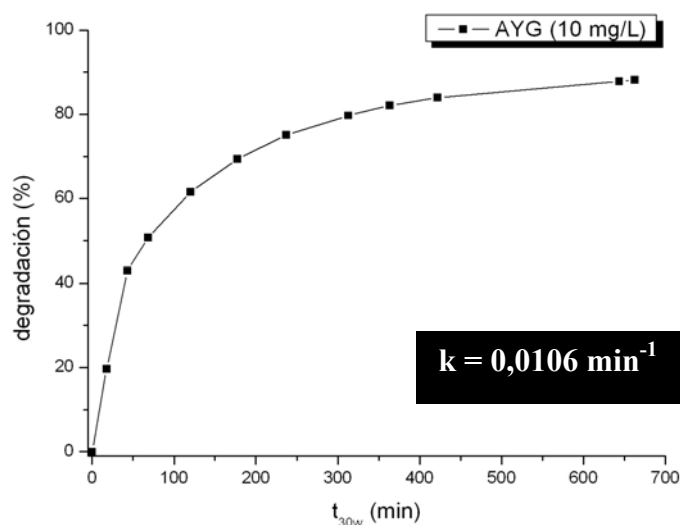


Figura 4.31. Curva de degradación del ácido ferúlico (1 mM) empleando de amarillo de acridina G como fotocatalizador

La figura 4.32 muestra los porcentajes de descenso del COT y de la DQO en función del tiempo de tratamiento. El grado de mineralización (descenso de COT) no es demasiado importante (10 %) aunque, como ya se ha indicado, la finalidad de estos procesos no debe ser la total mineralización. La demanda química de oxígeno desciende rápidamente al principio para luego estabilizarse y llegar a un valor máximo del 22 % de descenso. Esto indica que el amarillo de acridina G oxida rápidamente al

ácido ferúlico pero le es más difícil continuar con los productos que genera, siéndole muy difícil llegar a la oxidación completa a dióxido de carbono.

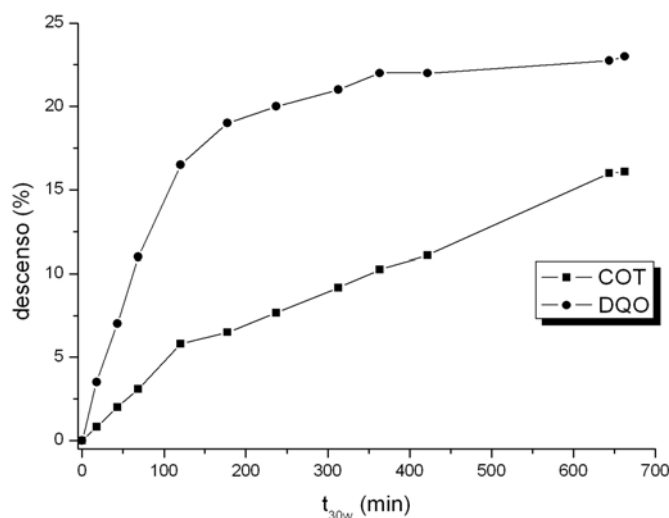


Figura 4.32. Evolución del carbono orgánico total y de la demanda química de oxígeno del ácido ferulico (1 mM) tratado con amarillo de acridina (10 mg/L)

4.3.3. Parámetros de medida de la oxidación: estado de oxidación del carbono (EOC) y estado de oxidación promedio (EOP)

Conociendo los valores de COT y DQO de cada muestra se pueden calcular el estado de oxidación del carbono (EOC) y el estado de oxidación promedio (EOP). Ambos parámetros son indicadores de la oxidación que se va produciendo en la materia orgánica de la muestra a medida que avanza un tratamiento. La principal diferencia es que el estado de oxidación del carbono utiliza el valor del carbono orgánico inicial (se tiene en cuenta el que se ha mineralizado) mientras que el estado de oxidación promedio emplea para su cálculo el valor de carbono orgánico de cada muestra (sólo tiene en cuenta el presente en cada muestra) (ver ecuaciones 4.6 y 4.7) [6]. Se fija el valor de +4 como el valor de máxima oxidación que puede alcanzar el carbono (CO₂) y un valor de -4 (CH₄) para el mayor estado de reducción del carbono.

Mientras el estado de oxidación del carbono (EOC) indica la eficiencia de la oxidación, el estado de oxidación promedio indica las variaciones en la composición del efluente que pueden variar la toxicidad/biodegradabilidad de éste.

$$EOC = 4 - 1,5 \frac{DQO}{COT_0} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

$$EOP = 4 - 1,5 \frac{DQO}{COT} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

La muestra tratada con tiopirilio experimenta una rápida subida del estado de oxidación del carbono (EOC) hasta llegar a $t_{30W} = 400$ minutos lo que indica rápida oxidación de la materia orgánica presente. A partir de este tiempo de tratamiento el valor se estabiliza en un valor cercano a 0,1 indicando que el proceso fotocatalítico está dejando de ser eficiente porque no se consigue tener una mayor oxidación del carbono disuelto. El estado de oxidación promedio (EOP) sigue un comportamiento similar. Se produce una oxidación de la materia orgánica hasta un $t_{30W} = 250$ minutos y a partir de ahí se estabiliza llegando incluso a descender (figura 4.33). Este comportamiento demuestra que la materia orgánica disuelta sufre pequeños cambios en su oxidación y se acaban por mineralizar los fragmentos que ya estaban muy oxidados (se mineraliza algo más rápido que se oxida). Ambos parámetros indican que a partir de un tiempo de tratamiento de unos 300 minutos la fotocatalisis pierde su eficiencia en la oxidación de la muestra y debería intentarse un acoplamiento a un proceso biológico. El tratamiento biológico es más eficiente en la oxidación de materia orgánica parcialmente oxidada y puede tratar caudales muy altos con cargas orgánicas muy elevadas con un bajo coste y mantenimiento [7].

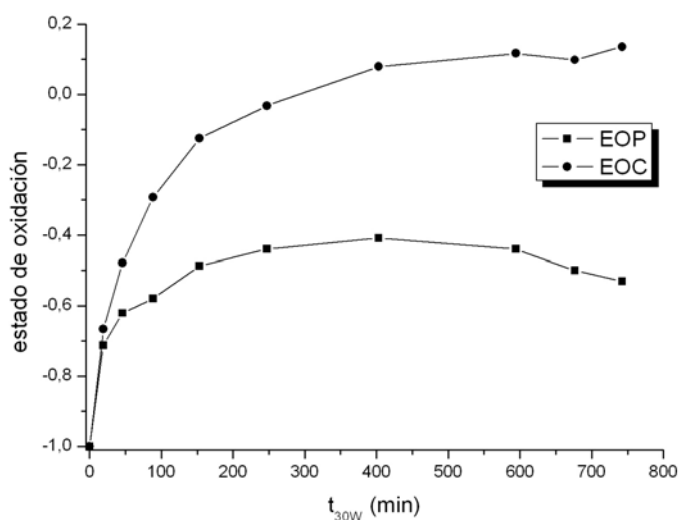


Figura 4.33. Evolución del estado de oxidación promedio y el estado de oxidación del carbono de las muestras tratadas con tiopirilio

La muestra tratada con AYG (10 mg/L) experimenta una fuerte subida de EOC hasta situarse en valores positivos (desde -1 hasta 0,1) y una estabilización a $t_{30W} = 300$ min. que se mantiene hasta el final (siguiendo un camino similar al de la

degradación). Este comportamiento indica una rápida oxidación del ácido ferúlico que luego se va parando hasta casi mantenerse en las últimas muestras. Ya que el EOC muestra el estado de oxidación de todos los átomos implicados en el proceso (también los que han sido eliminados como CO_2), esta estabilización indica que el proceso fotocatalítico deja de ser eficiente. Un comportamiento parecido se observa en el EOP. A partir de un $t_{30W} = 300$ min. se produce una estabilización (incluso descenso) de este parámetro que indica la poca variación en la fracción orgánica del efluente (figura 4.34). Observando el comportamiento de ambos parámetros se deduce que a partir de los 300 minutos el proceso fotocatalítico deja de ser eficiente es conveniente estudiar la posibilidad de acoplar un tratamiento biológico, más eficiente en la eliminación de la materia orgánica restante.

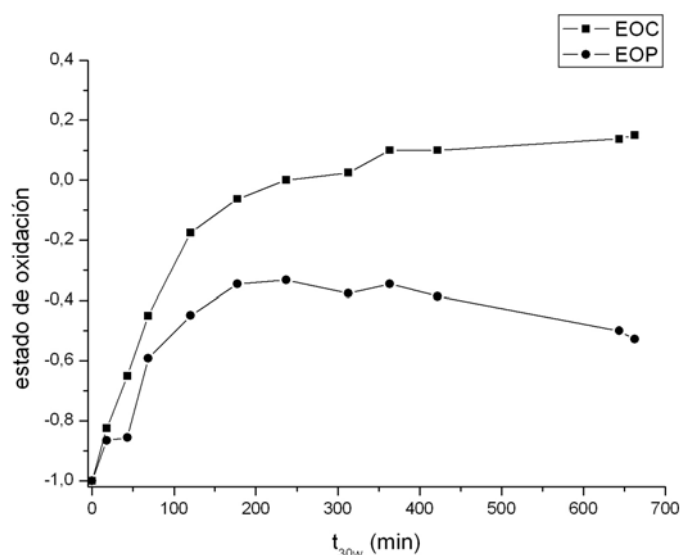


Figura 4.34. Evolución del estado de oxidación promedio y el estado de oxidación del carbono de las muestras tratadas con AYG

Sin embargo, para conocer si esto es posible, es necesario realizar ensayos biológicos y predecir el efecto de la muestra sobre un reactor biológico. Además para optimizar el punto en el que se para el proceso fotocatalítico y se acopla un tratamiento biológico es necesario conocer bien la toxicidad y la biodegradabilidad de la muestra a diferentes tiempos de tratamiento y evitar así pretratamientos excesivamente largos.

4.4. ESTUDIOS BIOLÓGICOS

La finalidad de todo tratamiento de contaminantes debe ser la de eliminar los efectos perniciosos que éstos producen. En el caso de las aguas contaminadas se

debe procurar minimizar los efectos nocivos sobre el medio ambiente o en la mayoría de los casos eliminar la toxicidad que puede afectar a los tratamientos biológicos de las depuradoras. Para conocer el posible efecto de un contaminante sobre los microorganismos se deben hacer pruebas que nos indiquen la toxicidad y la biodegradabilidad de una muestra antes y después del tratamiento.

4.4.1. Toxicidad frente a fangos activos

La respirometría de fangos activos es un método muy conveniente para conocer el efecto que pueden provocar los contaminantes al llegar a un tratamiento biológico de una depuradora [8]. Su desventaja más importante es la falta de reproducibilidad ya que los reactores biológicos de diferentes depuradoras pueden responder de forma distinta ante un mismo vertido; incluso los fangos de una misma depuradora pueden variar con el tiempo.

La muestra inicial de ácido ferúlico 1 mM con 10 mg/L de sales de tiopirilio no presenta toxicidad alguna frente a este método (figura 4.35). La muestra tratada tampoco presenta toxicidad, por lo que se no se generan intermedios tóxicos.

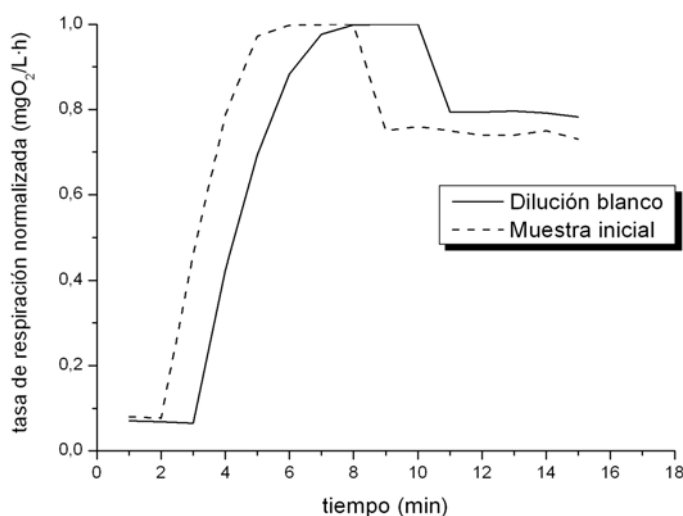


Figura 4.35. Curvas de toxicidad para las muestras tratadas con tiopirilio en planta piloto

Los resultados obtenidos para el amarillo de acridina G son similares. Si se observan las curvas de respirometría se puede ver que la muestra inicial produce algo más de inhibición que el blanco (dilución) pero la variación vuelve a ser tan pequeña que se puede considerar que la muestra está exenta de toxicidad (figura 4.36). La muestra final produce la misma inhibición que el blanco por lo que también carece de toxicidad.

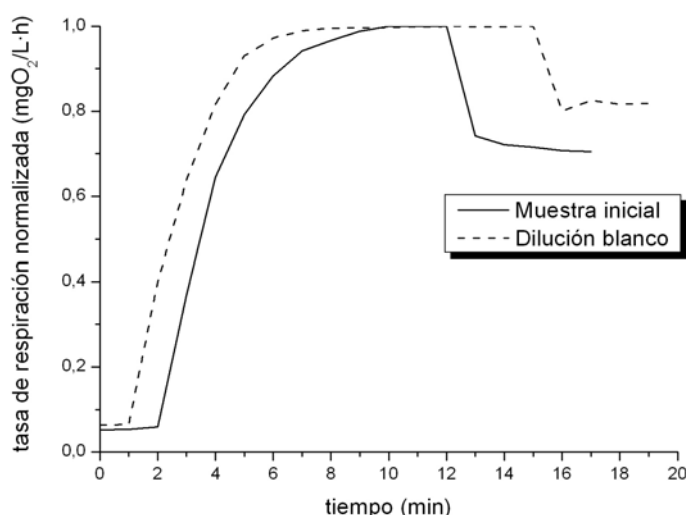


Figura 4.36. Curvas de toxicidad para las muestras tratadas con amarillo de acridina G en planta piloto

Se deduce de los ensayos con las dos muestras que este método no es sensible a las variaciones que ha experimentado la muestra al ser tratada por lo que se requiere de un método más sensible.

4.4.2. Toxicidad frente bacterias luminiscentes *Vibrio fischeri*

Esta técnica es mucho más sensible que la respirometría de fangos activos y puede notar variaciones muy pequeñas en la toxicidad, por el contrario, no se pueden extrapolar los resultados obtenidos a lo que puede pasar en un reactor biológico. Su gran ventaja es el uso de una variedad de bacterias cuya respuesta es la misma en cualquier periodo de tiempo y en cualquier lugar por lo que se pueden comparar los resultados [9].

Los resultados de inhibición de las muestras tratadas con tiopirilio demuestran la sensibilidad de este método. La disolución inicial presenta por este método una alta toxicidad (cercana al 100 %) mientras que frente a los fangos activos la toxicidad es muy baja. En la figura 4.37 se aprecia como esta alta toxicidad va descendiendo a medida que avanza el tratamiento llegando a un valor final del 20 % a los 750 minutos.

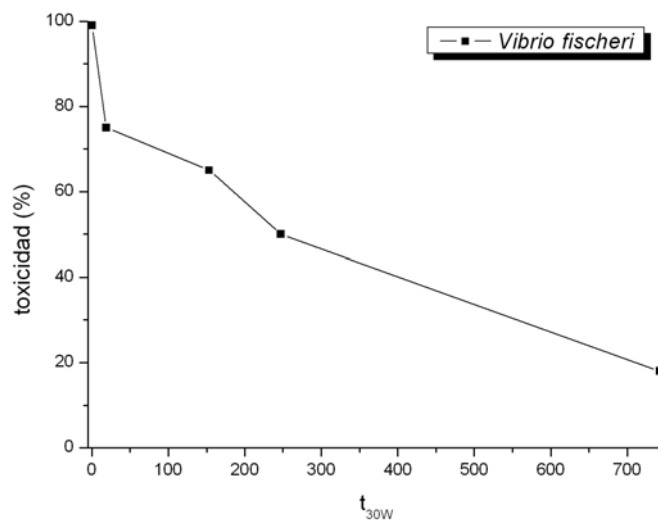


Figura 4.37. Evolución de la toxicidad con el tiempo de tratamiento (10 mg/L de TPTP)

En la muestra tratada con amarillo de acridina G se observa un comportamiento similar. Se parte de una toxicidad inicial cercana al 80 % y va descendiendo con el tiempo de tratamiento para llegar a una toxicidad final de 11 % a los 660 minutos (figura 4.38). Esta toxicidad residual está en concordancia con la cantidad menor de ácido ferúlico que queda por degradar. En este caso la detoxificación es más rápida y se llega a un valor final más bajo, todo esto en concordancia con las degradaciones y las cinéticas obtenidas en cada caso.

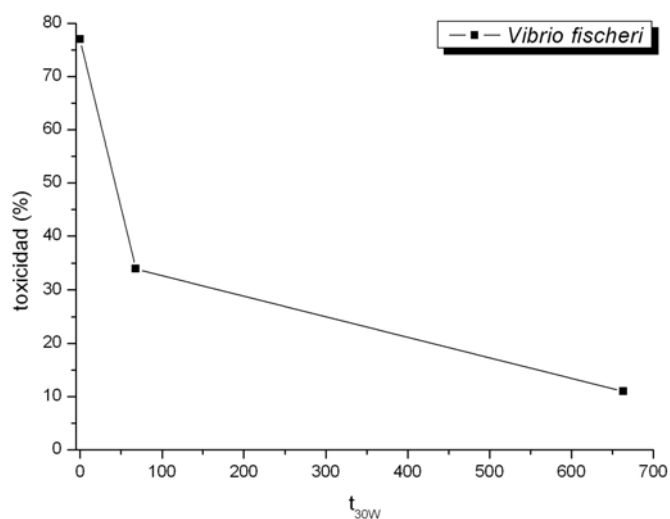


Figura 4.38. Evolución de la toxicidad con el tiempo de tratamiento (10 mg/L AYG)

4.4.3. Demanda bioquímica de oxígeno a tiempo corto (DBO_{st})

Si bien existen métodos ampliamente utilizados para medir la biodegradabilidad, como los basados en la DBO₅ y el test de Zahn-Wellens (método de 28 días de contacto entre los fangos activos y la muestra), es necesario buscar otros cuya respuesta sea más rápida pero que mantenga la utilización de fangos activos para que los resultados sean comparables a los que se puedan producir en un reactor biológico. Por ello la DBO_{st} (del inglés *short time*) constituye un método rápido de medición de la biodegradabilidad mediante el uso de fangos activos. Los valores absolutos que se obtienen no son demasiado significativos por sí solos; es la tendencia a medida que transcurre el tratamiento la que va a tener un mayor sentido.

La muestra tratada en la planta piloto con tiopirilio presenta una biodegradabilidad inicial bastante baja pero va aumentando con el tiempo de tratamiento hasta llegar a un valor de 60 mgO₂/L, lo que supone un aumento de unas seis veces (figura 4.39). Se observa una estabilización a un $t_{30W} = 350$ minutos, en tiempo de tratamiento en que los parámetros de oxidación EOC y EOP también muestran estabilización. Esto indica que ya se consigue un valor de biodegradabilidad alto y estable con este tiempo de tratamiento y por lo tanto puede detenerse el proceso fotocatalítico.

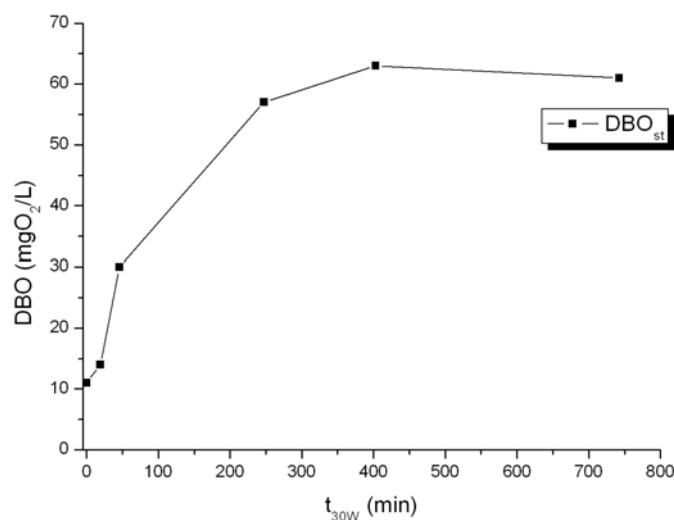


Figura 4.39. Evolución de la demanda bioquímica de oxígeno con el tiempo de tratamiento para la muestra tratada con tiopirilio

En la muestra tratada con AYG (10 mg/L) se consigue aumentar la biodegradabilidad en ocho veces para luego alcanzar un valor estable. Según la gráfica de la figura 4.39 se consiguen valores de DBO de 60 mgO₂/L (valor máximo

conseguido con el tiopirilio) con tiempos de tratamiento de 250 minutos pudiéndose ya acoplar el tratamiento biológico. No obstante, al alargar el tratamiento algo más se consigue llegar a valores de DBO muy altos (por encima de 80 mgO₂/L). Ya que el tiempo de contacto de la muestra con los fangos es corto, la biodegradabilidad de la muestra debe ser muy elevada para llegar a estos valores. En concordancia con esto, los estudios mecanísticos (desarrollados en el apartado 4.5) han detectado a la vanilina como uno de los intermedios de reacción más significativos (tanto en la muestra tratada con TPTP como en la tratada con AYG). La vanilina es un aldehído aromático muy biodegradable.

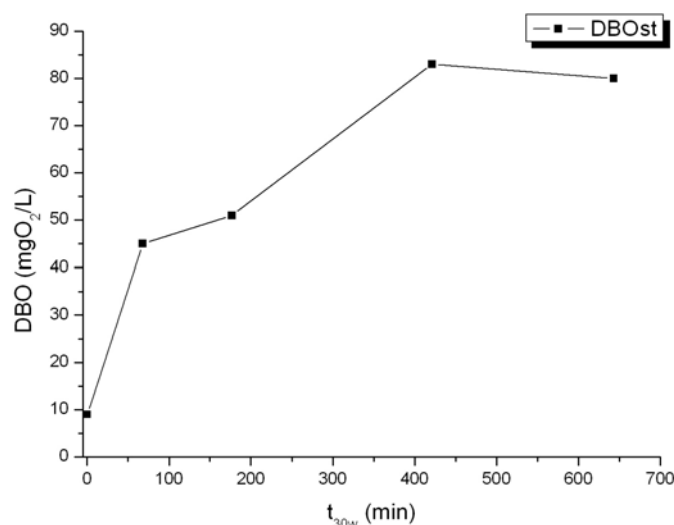


Figura 4.39. Evolución de la demanda bioquímica de oxígeno con el tiempo de tratamiento para la muestra tratada con amarillo de acridina G

4.4.4. Relación DBO/DQO

Esta relación indica qué parte de toda la materia oxidable químicamente de una muestra puede ser oxidada biológicamente. En consecuencia un valor elevado de esta relación implica que la materia oxidable biológicamente es muy parecida a la oxidable químicamente por lo que la muestra se considera biodegradable. En ocasiones se toma como valor biodegradabilidad el 0,4 cuando la relación hace referencia a DBO₅/DQO [10]. En este caso la medida se lleva a cabo para un contacto entre la muestra y los fangos activos de 10 ó 15 minutos (en lugar de 5 días) y no se puede tomar el valor de 0,4 como referencia sino que debería ser bastante menor.

La muestra tratada con tiopirilio parte de un valor de esta relación de 0,027 y a un t_{30w} de 400 minutos alcanza un máximo de 0,194 (figura 4.40). Se logra aumentar la biodegradabilidad en más de 7 veces. Al igual que con los otros parámetros

estudiados, esta relación indica que 350-400 minutos de tratamiento son suficientes y que no es necesario continuar irradiando la muestra ya que una mayor duración del tratamiento no genera beneficios apreciables.

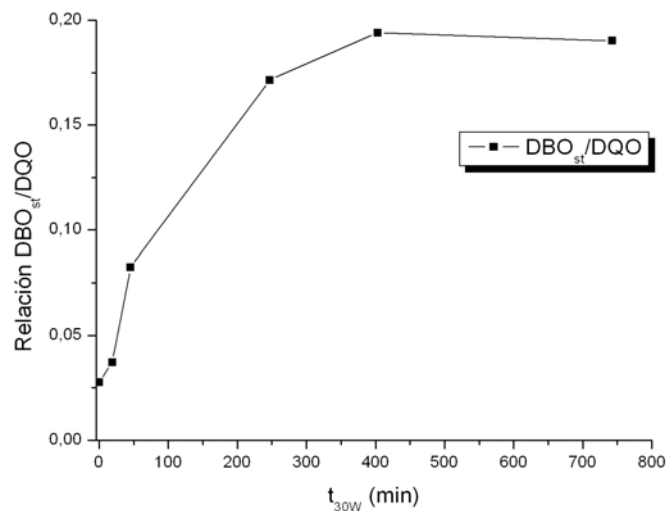


Figura 4.40. Relación DBO/DQO en función del tiempo de tratamiento de una muestra de ácido ferúlico 1 mM tratada con tiopirilio (10 mg/L)

En el caso del tratamiento con amarillo de acridina G esta relación empieza con un valor 0,022 y llega a un valor de 0,25 por lo que se consigue aumentar esta relación de biodegradabilidad en más de 10 veces (figura 4.41). Tiempos de tratamiento mayores a 400 minutos no son convenientes ya que no se consigue aumentar la biodegradabilidad ni oxidar la materia orgánica eficientemente.

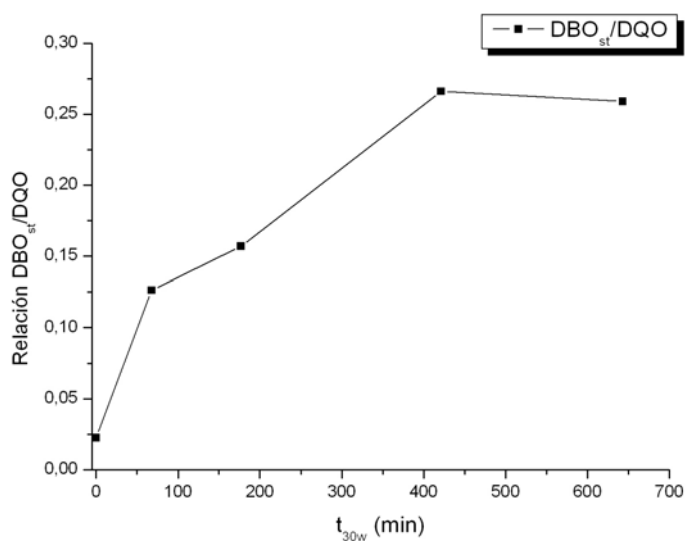


Figura 4.41. Relación DBO/DQO en función del tiempo de tratamiento de una muestra de ácido ferúlico 1 mM tratada con amarillo de acridina G (10 mg/L)

Tanto las pruebas de toxicidad como las de biodegradabilidad aseguran que las disoluciones tratadas de ácido ferúlico son completamente asimilables por una depuradora en donde el reactor biológico terminará la oxidación de la materia orgánica sin ningún problema.

4.5. PRINCIPALES INTERMEDIOS DE REACCIÓN

Como se ha visto en el apartado anterior el tratamiento tanto con tiopirilio como con amarillo de acridina G provoca una eliminación total y un importante aumento de la toxicidad. Se presupone que la molécula original de ácido ferúlico se descompone en fragmentos más simples exentos de toxicidad y más fácilmente asimilables por los microorganismos. Con el análisis de los intermedios y/o productos de reacción puede comprobarse este hecho y además permite sugerir un mecanismo de reacción.

4.5.1. Principales intermedios en la degradación del ácido ferúlico

El análisis por cromatografía de gases con espectrometría de masas ha permitido identificar algunos de los principales intermedios en la degradación del ácido ferúlico por los fotocatalizadores estudiados.

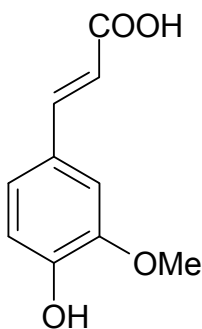


Figura 4.42. Estructura del ácido ferúlico

Principalmente se produce un ataque a los carbonos 1 y 2 del doble enlace externo al anillo. Así uno de los primeros intermedios detectados es la vanilina o el correspondiente derivado del ácido fenilacético.

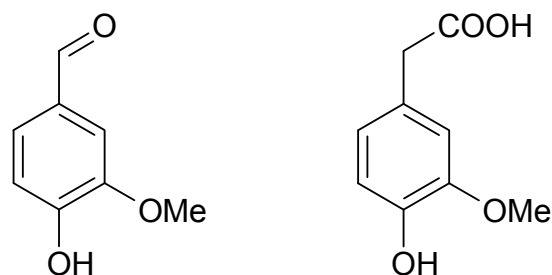


Figura 4.43. Primeros intermedios derivados de la oxidación del ácido ferúlico

Si se produce un doble ataque a uno de los dos carbonos del doble enlace exterior se puede formar, entre otros, el ácido vanílico.

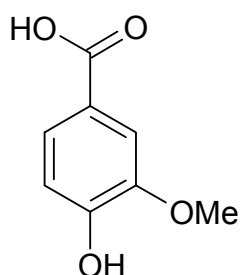


Figura 4.44. Estructura del ácido vanílico

Al continuar con la oxidación de los grupos externos del anillo se pueden formar estructuras como el 2-metoxi-4-metilfenol, el cual ya ha perdido dos de los carbonos iniciales. Sin embargo, no se puede descartar que este tipo de estructuras sean el resultado de un proceso Kolbe en el que la descarboxilación se produce por las altas temperaturas que alcanza el cromatógrafo de gases.

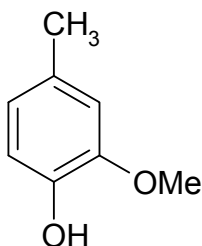


Figura 4.45. Estructura del 2-metoxi-4-metilfenol

No se han detectado productos de apertura del anillo por lo que es posible que ésta no se produzca en gran cantidad, lo que estaría en consonancia con la poca cantidad de carbono mineralizado que se debería principalmente a los carbonos externos al anillo.

Aunque se parte de la oxidación del ácido ferúlico posteriormente se han detectado algunas especies que son producto de una reducción en el anillo, como son el ácido benzoico o la acetofenona. Es posible que el fotocatalizador actúe en estos casos como dador de electrones en lugar de ser el aceptor.

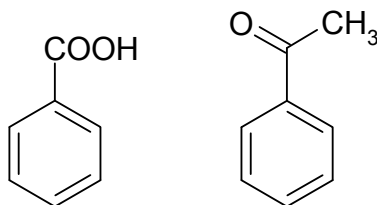


Figura 4.46. Estructuras del ácido benzoico y de la acetofenona

Destacar principalmente que la oxidación del ácido ferúlico genera especies inocuas y muy biodegradables (vanilina); un hecho que concuerda con los estudios de biodegradabilidad realizados que demuestran los importantes aumentos de concentración de ésta que se produce desde los primeros instantes de la reacción.

4.6. ESTUDIOS MECANÍSTICOS

Hasta el momento ha quedado demostrado que tanto el catión 2,4,6-trifenilpirilio como el amarillo de acridina G son capaces de oxidar a los ácidos ferúlico y cafeico, pero no se sabe de qué manera se produce esta oxidación. Para aclarar la forma en la que los fotocatalizadores actúan se han realizado pruebas que permiten confirmar la participación de especies transitorias como oxidantes y también estudios fotofísicos que pueden arrojar luz sobre la participación de los estados excitados de los fotocatalizadores.

4.6.1. Participación de especies transitorias como principales oxidantes

La primera definición de los procesos de oxidación avanzada (ver capítulo 1.2) hacía referencia a los procesos capaces de generar radicales hidroxilo en cantidad suficiente. Posteriormente se han incluido otro tipo de especies oxidantes como el oxígeno singlete en la definición.

Para poder confirmar o descartar la participación de estas especies transitorias fuertemente oxidantes se han realizado pruebas químicas.

4.6.1.1. Reacciones de degradación en presencia de t-butanol

El alcohol tert-butílico o t-butanol es un conocido capturador de radicales hidroxilo [11]. Su presencia en una reacción sirve para confirmar la participación de radicales hidroxilo en ésta. Si una reacción de degradación sufre una importante desaceleración al añadir t-butanol indica que la oxidación es producida por radicales hidroxilo. Si por el contrario la reacción no se detiene se descarta la participación de los hidroxilo en la degradación.

Como se aprecia en la siguiente figura 4.47 la presencia de t-butanol (2 mM) no inhibe la degradación del ácido ferúlico por el tiopirilio, incluso utilizando una concentración de t-butanol doble que la del sustrato, por lo que se debe descartar la participación del radical hidroxilo como principal oxidante.

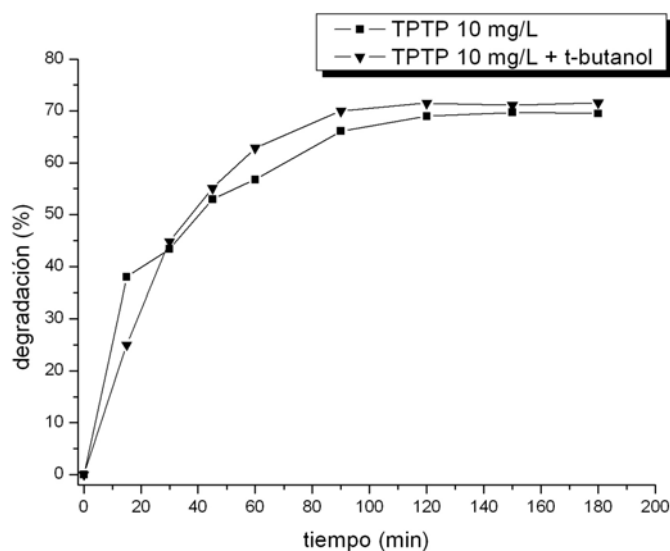


Figura 4.47. Degradación del ácido ferúlico (1 mM) con tiopirilio (10 mg/L) en ausencia y en presencia de t-butanol (2 mM)

De la misma forma, la degradación del ácido ferúlico por el amarillo de acridina G no se ve afectada por la presencia de t-butanol por lo que también se descarta la participación del radical hidroxilo como agente oxidante.

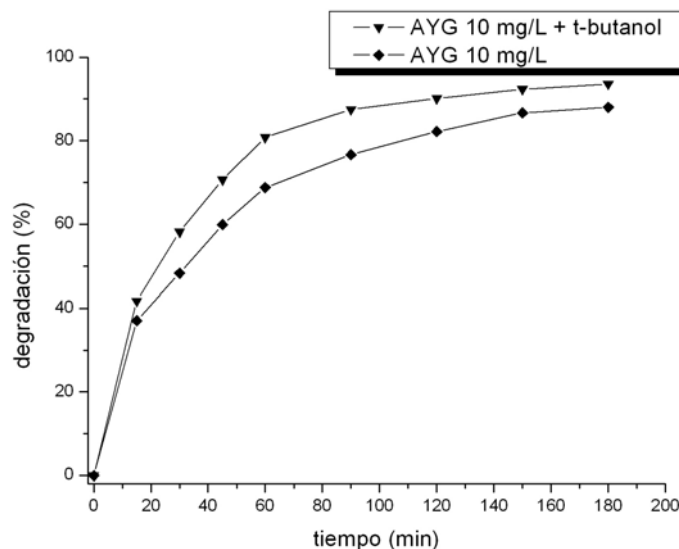


Figura 4.48. Degradación del ácido ferúlico con amarillo de acridina G (10 mg/L) en ausencia y en presencia de t-butanol (2 mM)

El hecho de que el radical hidroxilo no participe en las reacciones de degradación está en concordancia con la no oxidación del ácido cinámico, ya que el potencial de oxidación del radical hidroxilo es suficientemente elevado como para producir la oxidación de este compuesto fenólico.

4.6.1.2. Reacciones de degradación del ácido benzoico

Otro de los métodos químicos de detección de radical hidroxilo es la reacción con ácido benzoico [12]. Si en una reacción se generan radicales hidroxilo, éstos reaccionarán en presencia del ácido benzoico para dar ácido p-hidroxibenzoico. Este último se puede detectar fácilmente por comparación de patrones usando cromatografía líquida.

La reacción del ácido benzoico 1 mM en presencia de 10 mg/L de tiopirilio no genera ninguna cantidad detectable de ácido p-hidroxibenzoico. Según esta prueba el tiopirilio no es capaz de generar radicales hidroxilo y se descarta su participación en las reacciones de oxidación que se llevan a cabo.

El amarillo de acridina G (10 mg/L) tampoco es capaz de convertir el ácido benzoico (1 mM) en ninguna cantidad detectable de ácido p-hidroxibenzoico. Se puede concluir con que el radical hidroxilo no se genera por el amarillo de acridina en estado excitado. Esta prueba ratifica la no participación del radical hidroxilo en las reacciones de degradación.

4.6.1.3. Reacciones de degradación en presencia de azida de sodio/ácido ascórbico

Muchos sensibilizadores son capaces de generar oxígeno singlete desde el estado excitado. Con la finalidad de determinar si el oxígeno singlete está presente en una reacción pueden añadirse sustancias captadoras de éste. Si una reacción de oxidación se detiene por la presencia de alguna de estas sustancias captadoras se considera que el oxígeno singlete es el principal agente oxidante.

El compuesto más utilizado como captador del oxígeno singlete es la azida de sodio. Otro compuesto adecuado para este fin es el ácido ascórbico [13].

Ya que el tiopirilio ha resultado ser poco estable en presencia de azida de sodio se ha empleado en este caso el ácido ascórbico como especie captadora de los radicales hidroxilo. La figura 4.49 muestra la degradación que sufre el ácido ferúlico 1 mM con 10 mg/L de tiopirilio como fotocatalizador y en presencia del ácido ascórbico (2 mM). Se observa que la presencia de ácido ascórbico casi no produce diferencias respecto a la muestra sin él. Por lo que se puede concluir que el oxígeno singlete no es la principal especie oxidante en el proceso.

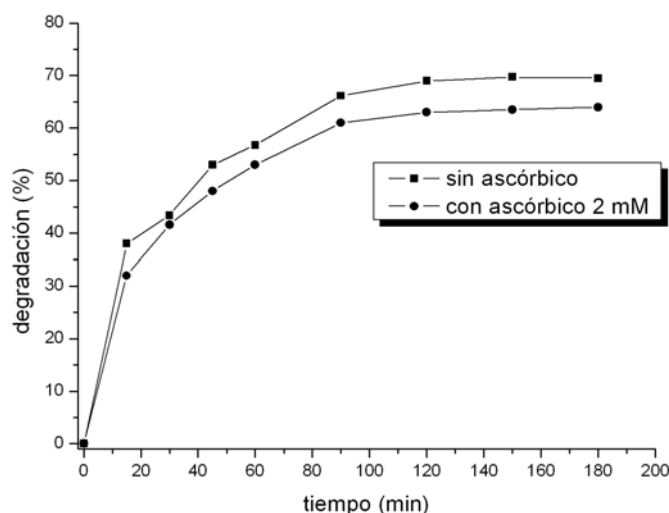


Figura 4.49. Degradación del ácido ferúlico con tiopirilio (10 mg/L) en presencia de ácido ascórbico (2 mM)

En presencia de azida de sodio (2 mM) el amarillo de acridina G logra una degradación similar a la reacción en ausencia de ésta (figura 4.50). De este hecho se puede afirmar que el oxígeno singlete no es la principal especie oxidante en este proceso.

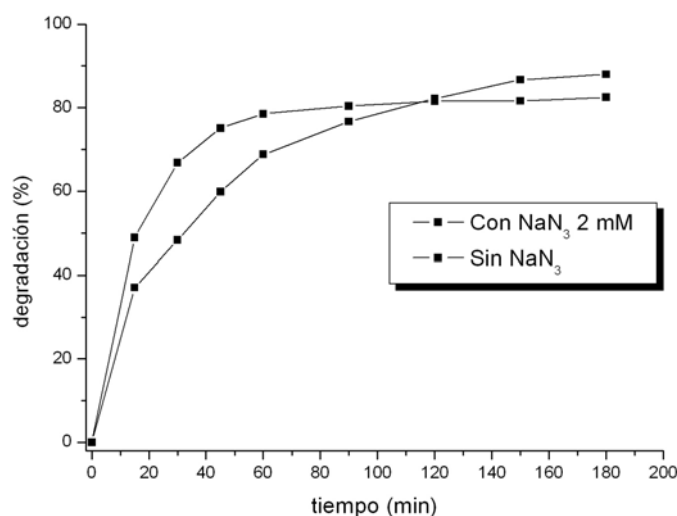


Figura 4.50. Degradación del ácido ferúlico con amarillo de acridina G (10 mg/L) en presencia de azida de sodio (2 mM)

4.6.2. Estudios fotofísicos

Tal y como se ha visto en el capítulo 1.3 de la introducción los sensibilizadores pueden actuar siguiendo mecanismos tipo I o tipo II; esto es, produciendo una transferencia directa con un sustrato o bien transfiriendo energía para dar especies oxidantes (oxígeno singlete). Las anteriores pruebas han descartado la transferencia energética para dar oxígeno singlete y participación del radical hidroxilo como principal oxidante. Por ello se plantea como la opción más probable la transferencia de electrones directa entre fotocatalizador y sustrato.

Para el estudio de este posible mecanismo se han empleado técnicas fotofísicas que permitan conocer los procesos que ocurren desde que se irradia una muestra con un fotocatalizador y un contaminante hasta que éste se ha eliminado (total o parcialmente).

4.6.2.1. Espectros de absorción y de emisión del tiopirilio

El espectro de absorción de las sales de tiopirilio en acetonitrilo es muy similar al del pirilio, muestra dos máximos a 354 y 400 nm (el pirilio los presenta a 352 y 402 nm)(figura 4.51). El tiopirilio emite fluorescencia con un máximo a 460 nm cuando se excita la banda de mayor longitud de onda, con un rendimiento cuántico (Φ_F) de 0,06; un valor mucho menor que el del pirilio (0,47) [15]. Del punto de cruce de los espectros de emisión y excitación normalizados se puede estimar la energía del estado singlete

para este catión (E_{0-0}). En este caso el cruce se produce a 432 nm que tiene una energía asociada de 2,87 eV [16].

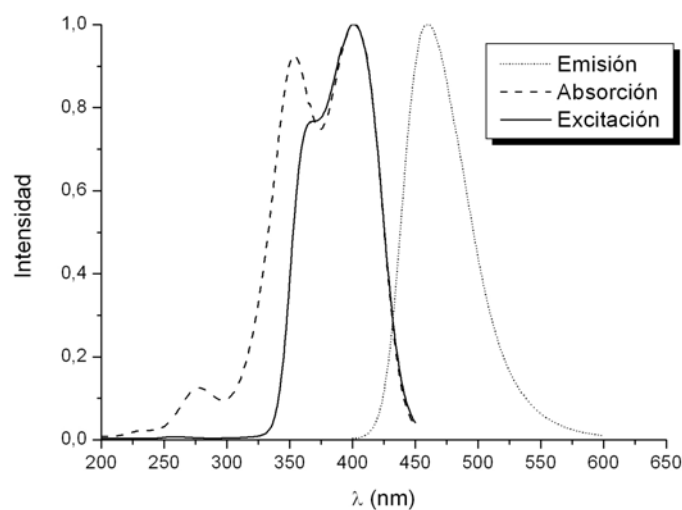


Figura 4.51. Espectros normalizados de absorción, excitación y emisión del catión tiopirilio en acetonitrilo

4.6.2.2. Espectros de absorción y de emisión del amarillo de acridina G

El espectro de absorción del amarillo de acridina G presenta dos máximos a 265 y 458 nm (figura 4.52). Emite luz con un máximo a fluorescencia en 493 nm cuando se excitan cualquiera de sus dos bandas de absorción. El rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) es de 0,55 [17]. La longitud de onda que indica la energía del singlete (cruce entre la curva de emisión y curva de excitación) es 472 nm. La energía asociada a esta longitud de onda es de 2,63 eV.

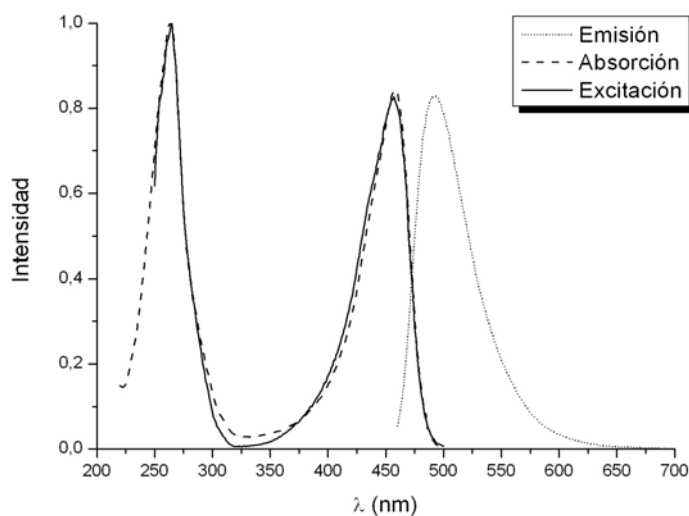


Figura 4.52. Espectros normalizados de absorción, excitación y emisión del amarillo de acridina G en metanol

4.6.2.3. Desactivación de la fluorescencia del tiopirilio

Una vez se irradia el fotocatalizador éste pasa a su primer estado excitado, el singlete. Desde este estado puede sufrir una conversión interna y volver a su estado inicial o transferir esta energía por la interacción con un sustrato. Otra posibilidad es la de alcanzar el siguiente estado excitado, el triplete (figura 4.53). Por lo tanto para determinar si se produce una interacción entre el estado excitado singlete y el sustrato (ácido ferúlico) se estudia la desactivación de la emisión por fluorescencia en presencia del sustrato a estudio, en este caso el ácido ferúlico.

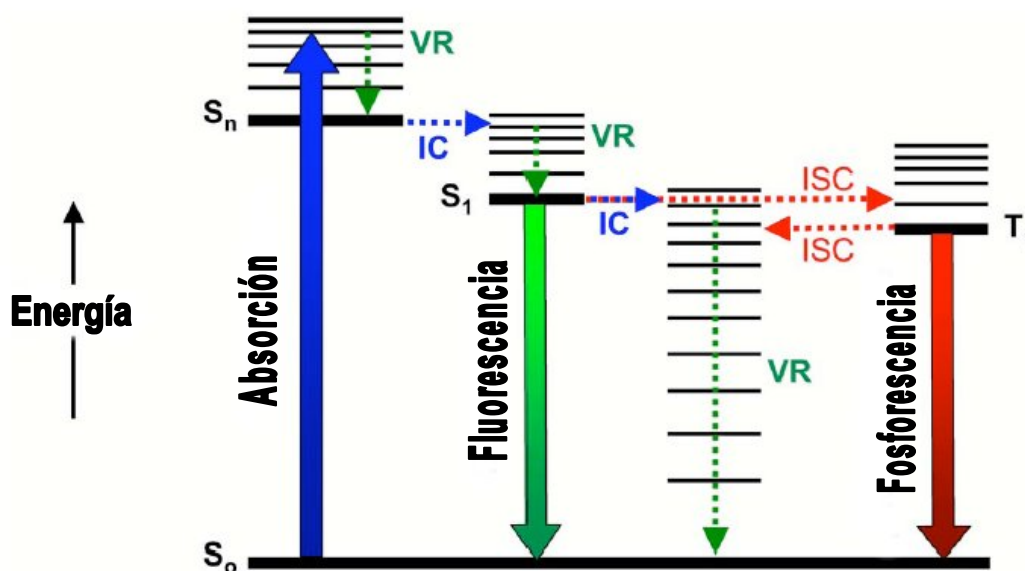


Figura 4.53. Diagrama de Jablonski

Tal y como ya se hizo en trabajos anteriores con el pirilio (apartado 1.4) se ha registrado la emisión de fluorescencia del tiopirilio en acetonitrilo y en condiciones anaeróbicas tras la adición de concentraciones crecientes de ácido ferúlico. Se observa un paulatino descenso de la intensidad de la emisión fluorescencia a medida que se incrementa la concentración del ácido ferúlico desde 0 hasta 11,9 mM (figura 4.54). Este efecto es atribuido a la interacción entre el tiopirilio y el ácido ferúlico que despuebla el estado singlete y como consecuencia disminuye su intensidad a medida que aumenta el ácido ferúlico.

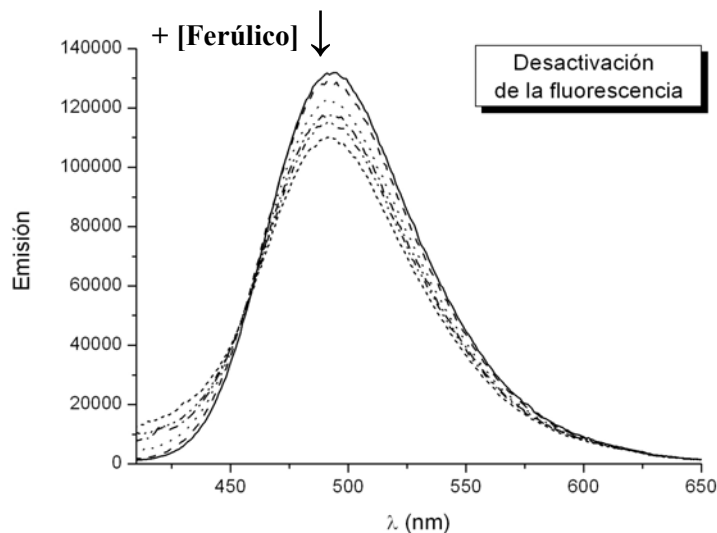


Figura 4.54. Desactivación de la fluorescencia del tiopirilio por cantidades crecientes de ácido ferúlico (desde 0 mM hasta 11,9 mM)

Estos datos pueden ajustarse según la ecuación de Stern-Volmer, que relaciona la intensidad de fluorescencia en ausencia de agente desactivante y la intensidad de fluorescencia a distintas concentraciones de desactivante según la fórmula:

$$\frac{F}{F_0} = 1 + K_{sv} \cdot [Q]$$

F_0 , intensidad de fluorescencia inicial en ausencia de desactivante

F , intensidad de fluorescencia a la concentración $[Q]$

$[Q]$, concentración de desactivante

K_{sv} , constante de desactivación de Stern-Volmer

$$-K_{sv} = k_q \tau_0$$

k_q , constante bimolecular de desactivación

τ_0 , tiempo de vida de la fluorescencia en ausencia de desactivante

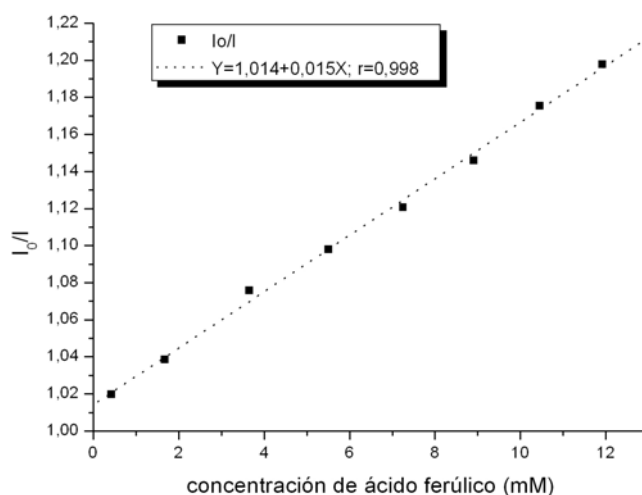


Figura 4.55. Ajuste lineal de la ecuación de Stern-Volmer para la desactivación del tiopirilio en presencia de ácido ferúlico

A partir del valor de la pendiente (K_{SV}) del ajuste lineal de Stern-Volmer y conociendo el tiempo de vida del estado excitado singlete podemos obtener el valor de la constante de desactivación. La constante de desactivación es un parámetro que indica la eficiencia con la que se está produciendo la transferencia electrónica entre el estado excitado del fotocatalizador y el sustrato. En este caso del ajuste matemático de los puntos experimentales se obtiene una recta cuya pendiente es $K_{SV} = 15 \text{ M}^{-1}$. Considerando que el tiempo de vida del singlete es de $\tau_s = 4,41 \text{ ns}$ [15] se determina que el valor de la constante de desactivación es de: $k_q = 3,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Teniendo en cuenta que este dato no puede ser mayor que la difusión en el disolvente empleado y que para el acetonitrilo es aproximadamente de $1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, se puede afirmar que la desactivación del singlete del tiopirilio por ácido ferúlico es un proceso muy eficiente limitado por la difusión.

4.6.2.4. Estudio termodinámico de la desactivación del singlete del tiopirilio por ácido ferúlico

Una vez se ha cuantificado la velocidad con la que se produce la transferencia electrónica entre el tiopirilio y el ácido ferúlico los cálculos termodinámicos han de demostrar que este proceso es favorable. Para estimar si la reacción de transferencia electrónica entre el singlete de tiopirilio y el estado fundamental del ácido ferúlico es exergónica se ha aplicado la ecuación de Rehm-Weller a este proceso:

$$\Delta G (\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}) = 23,06 \cdot [E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}^+)] - E^*(\text{A}^+)$$

$E_{\text{ox}}(\text{D})$, potencial de oxidación del sustrato,

$E_{\text{red}}(\text{A}^+)$, potencial de reducción del fotocatalizador,

y $E^*(\text{A}^+)$, energía del estado excitado del fotocatalizador.

El potencial de oxidación del sustrato (en este caso ácido ferúlico) es de 0,91 V vs SCE [2], el de reducción del fotocatalizador (tiopirilio) es de -0,21 V [18] y la energía del estado singlete es de 2,87 eV o lo que es lo mismo 66,2 kcal/mol. Aplicando la ecuación de Rehm-Weller con estos valores obtenemos el siguiente valor de la Energía libre de Gibbs para el proceso de transferencia electrónica entre el ácido ferúlico y el estado excitado singlete del tiopirilio:

$$\Delta G (\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}) = 23,06 \cdot [0,91 - (-0,29)] - 66,2 = -40,4 \text{ kcal/mol}$$

El valor negativo de ΔG indica que el proceso de transferencia electrónica entre el ácido ferúlico y el tiopirilio es termodinámicamente favorable desde el estado excitado singlete del tiopirilio.

4.6.2.5. Desactivación de la fluorescencia del amarillo de acridina G

Con la intención de estudiar la posible participación del estado excitado singlete del amarillo de acridina G en la oxidación del ácido ferúlico se ha estudiado su desactivación. Siguiendo el mismo proceso que se ha empleado con el tiopirilio, se ha registrado la emisión del amarillo de acridina G en acetonitrilo en condiciones de ausencia de oxígeno tras la adición de cantidades crecientes de ácido ferúlico. Como se observa en la figura 4.56 a medida que aumenta la concentración de ácido ferúlico en la disolución (hasta 30 mM) la intensidad de la emisión disminuye. De nuevo, se atribuye este descenso en la intensidad de la emisión por la interacción entre el amarillo de acridina G y el ácido ferúlico que provoca que menos moléculas excitadas emitan fluorescencia.

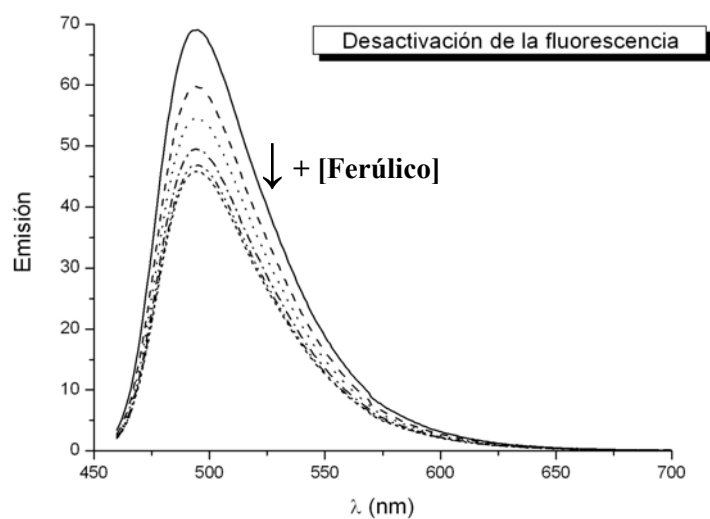


Figura 4.56. Desactivación de la fluorescencia del amarillo de acridina G por cantidades crecientes de ácido ferúlico (desde 0 mM hasta 30,0 mM)

Si se ajustan estos datos según la ecuación de Stern-Volmer tal y como se ha explicado en el apartado anterior se obtiene del valor de la pendiente la constante K_{SV} .

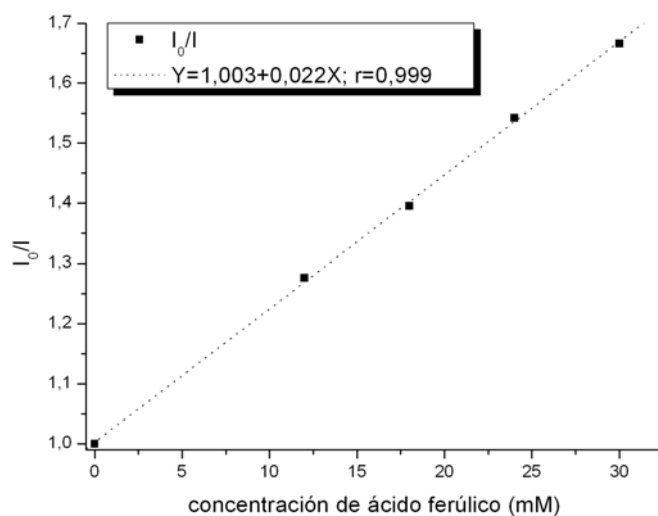


Figura 4.57. Ajuste lineal de la ecuación de Stern-Volmer para la desactivación del amarillo de acridina G en presencia de ácido ferúlico

El valor de K_{SV} es $22,2 \text{ M}^{-1}$ y el tiempo de vida del estado excitado singlete en ausencia de desactivante es de $\tau_s = 5,1 \text{ ns}$ [17] por lo que el valor calculado de la constante de desactivación es de: $k_q = 4,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ un valor cercano al limitado por la difusión.

4.6.2.6. Estudio termodinámico de la desactivación del singlete del amarillo de acridina G por ácido ferúlico

Tras demostrar la desactivación de la emisión de fluorescencia del amarillo de acridina G por el ácido ferúlico se ha estudiado la termodinámica del proceso.

La espontaneidad de la reacción de transferencia electrónica entre el ácido ferúlico y el amarillo de acridina G desde el estado singlete puede calcularse utilizando la ecuación de Rehm-Weller. El potencial de oxidación del ácido ferúlico es de 0,91 V. La energía del estado singlete del amarillo de acridina G calculada en el apartado 4.6.2 es de 2,63 eV (60,66 kcal/mol). El valor del potencial de reducción del amarillo de acridina G no se ha encontrado en la bibliografía; sin embargo, sí que se conoce el del naranja de acridina, por lo que por similitud entre las dos estructuras se ha tomado éste como valor aproximado: -0,71 V [19]. Si sustituimos cada uno de estos valores en la ecuación de Rehm-Weller se obtiene:

$$\Delta G \text{ (kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} = 23,06 \cdot [0,91 - (-0,71)] - 60,66 = -23,3 \text{ kcal/mol}$$

De nuevo, el valor negativo obtenido para ΔG indica que el proceso de transferencia electrónica entre el ácido ferúlico y el amarillo de acridina G desde el estado excitado singlete es termodinámicamente favorable.

4.6.2.7. Desactivación del triplete del pirilio

Hasta el momento se ha demostrado que los singletes de los fotocatalizadores se desactivan por la presencia de ácido ferúlico, que esta desactivación es rápida y que además el proceso es termodinámicamente favorable. No obstante se sabe que parte de las moléculas que han alcanzado el estado singlete de excitación pueden pasar al estado triplete. Por lo tanto es probable que también se produzca una interacción entre el triplete de los fotocatalizadores y los sustratos a estudio. Para ello se ha realizado estudios de desactivación de los tripletes de los fotocatalizadores a estudio, en este caso mediante fotólisis de destello láser.

Tal como se ha comentado en el capítulo 1.4 (antecedentes) los estudios de desactivación del estado excitado singlete del pirilio por los ácidos cinámicos modelo son previos a esta Tesis Doctoral. Sin embargo, no se ha estudiado la participación del estado excitado triplete en la transferencia electrónica entre el pirilio y los ácidos a estudio. Por ello a partir de este punto se incluye este sensibilizador.

Si se tiene en cuenta que los valores de rendimientos cuánticos de cruce intersistemas del pirilio y tiopirilio son, respectivamente 0,53 y 0,94 [15], no debe descartarse la participación del estado excitado triplete en las reacciones de oxidación de los compuestos fenólicos estudiados. Por ello se han realizado estudios de fotólisis de destello láser en acetonitrilo de disoluciones de pirilio y tiopirilio tras irradiación a $\lambda = 355$ nm.

En primer lugar se debe identificar la formación del triplete para poder estudiar posteriormente su desactivación. Tras someter una disolución de pirilio en acetonitrilo a fotólisis de destello láser se observa la formación de una banda ancha desde 400 nm hasta 600 nm (figura 4.57). Esta banda se asigna al estado excitado triplete del pirilio, en base a los datos de la bibliografía [16].

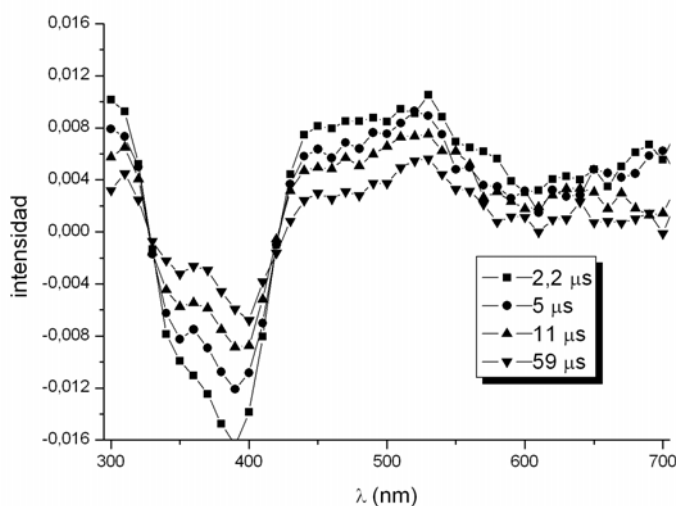


Figura 4.58. Espectro de absorción del pirilio tras excitación a 355 nm

Una vez se localiza el triplete del pirilio se estudia su desactivación. Tras adición de cantidades crecientes de ácido ferúlico en un intervalo de concentraciones que van desde 0 M hasta una concentración de $2,9 \cdot 10^{-4}$ M se ha registrado la desactivación a 450 nm. El perfil temporal muestra un descenso paulatino del tiempo de vida del triplete a medida que aumenta la concentración de ácido ferúlico que se puede atribuir a la interacción con este sustrato. La disminución en el tiempo de vida del triplete se atribuye a su interacción con el ácido ferúlico.

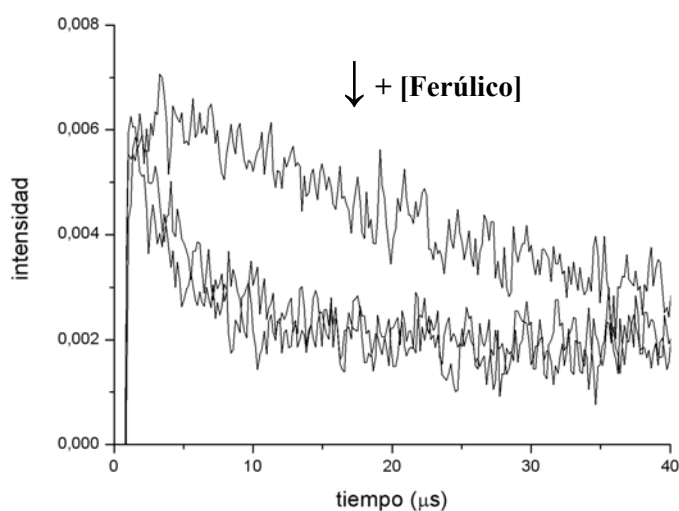


Figura 4.59. Desactivación del estado excitado triplete del pirilio por concentraciones crecientes de ácido ferúlico registrado a 450 nm

Estas curvas de decaimiento se pueden ajustar a un modelo biexponencial y de esta forma se calcula el tiempo de vida del estado excitado triplete para cada una de las concentraciones de ácido ferúlico (en la figura 4.60 se representa un ejemplo).

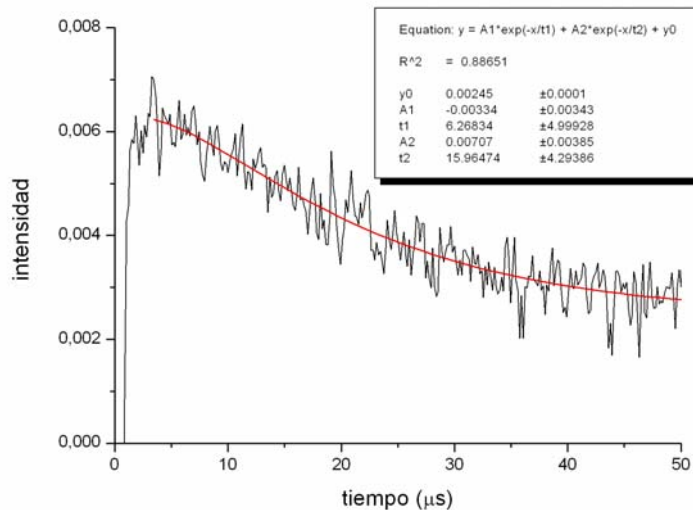


Figura 4.60. Ajuste matemático biexponencial de la curva de decaimiento del triplete del pirilio registrado a 450 nm

Finalmente se representa la inversa del tiempo de vida del triplete frente a la concentración de ácido ferúlico añadido. El ajuste lineal de los datos obtenidos permite calcular el valor de la constante de desactivación (pendiente de la recta obtenida).

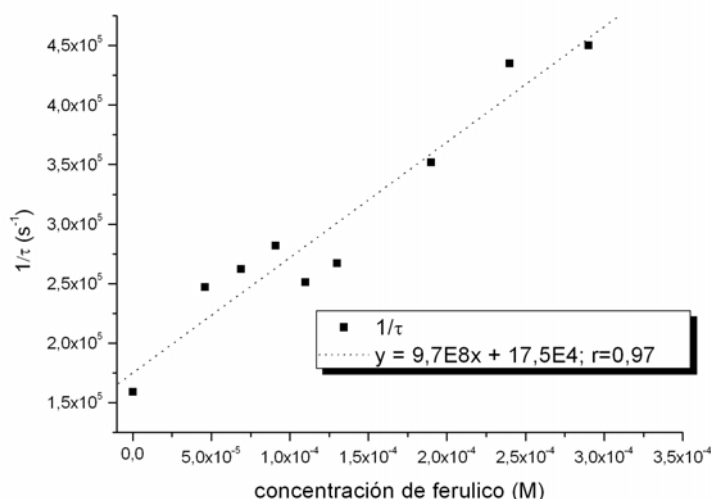


Figura 4.61. Ajuste lineal de la inversa del tiempo de vida del triplete del pirilio frente a la concentración de ácido ferúlico

La constante de desactivación del triplete indica la velocidad con la que se produce la transferencia entre el triplete y el sustrato y que, al igual como ocurre con la constante de desactivación del singlete, no puede ser mayor que la de difusión en el disolvente. La constante calculada de desactivación para el triplete de pirilio con ácido ferúlico tiene un valor de $k_q = 9,7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Además hay que destacar que a la vez que se desactiva el triplete se observa la formación del radical piranilo que tiene un máximo alrededor de 540 nm, lo que apoya el mecanismo de transferencia electrónica (figura 4.61). Tras la transferencia de un electrón del ácido ferúlico al pirilio se forma el radical piranilo y el correspondiente catión radical de ácido ferúlico.

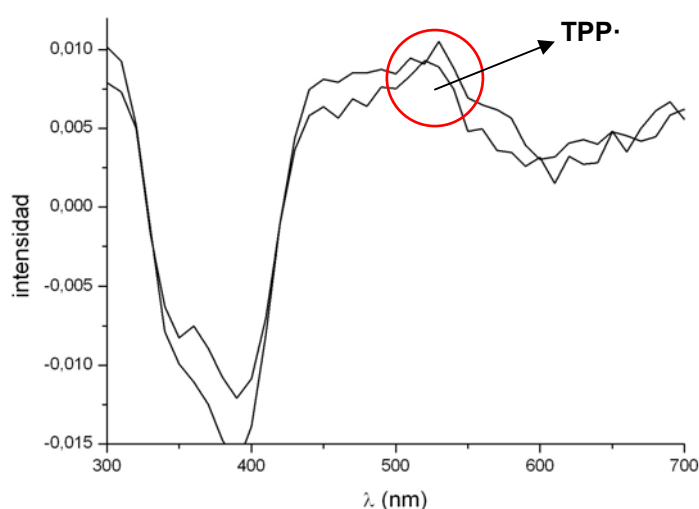


Figura 4.62. Formación del radical piranilo

4.6.2.8. Desactivación del triplete del tiopirilio

Antes de estudiar la desactivación del triplete, éste debe identificarse realizando un espectro de absorción. Cuando se somete a fotólisis de destello láser una disolución de tiopirilio en acetonitrilo bajo nitrógeno se observa la aparición de una banda ancha que presenta un máximo alrededor de los 460 nm que se prolonga desde 430 hasta los 600 nm (figura 4.63). Esta especie que se desactiva en presencia de oxígeno, se asigna al triplete del tiopirilio acorde con los datos encontrados en la bibliografía [20,21].

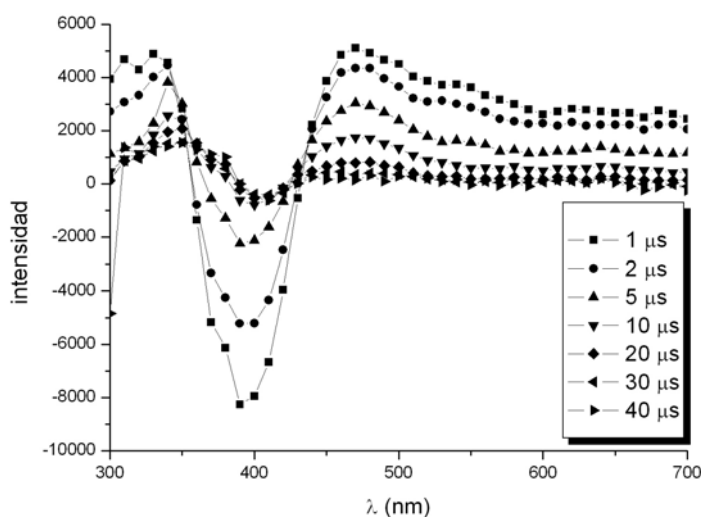


Figura 4.63. Espectro de absorción del tiopirilio tras excitación a 355 nm

Una vez identificada la zona de absorción del triplete se pasa a estudiar su desactivación. Cuando se añaden cantidades crecientes de ácido ferúlico (0 a $1,9 \cdot 10^{-4}$ M) y se registra el perfil temporal a 550 nm se observa claramente el descenso paulatino en el tiempo de vida del estado excitado triplete (figura 4.64).

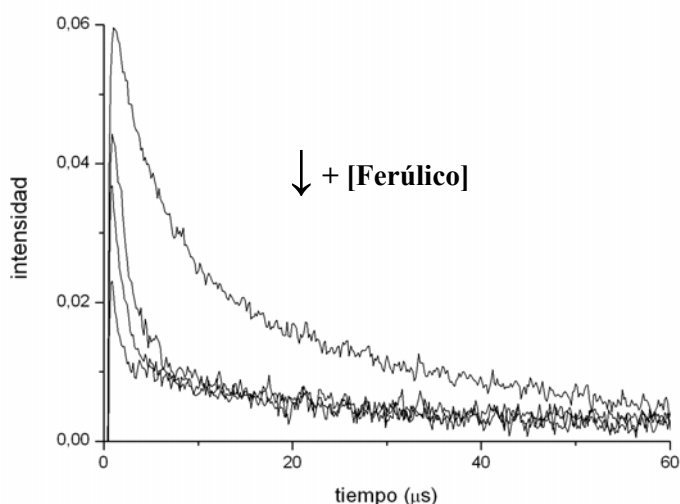


Figura 4.64. Desactivación del estado excitado triplete del tiopirilio por concentraciones crecientes de ácido ferúlico registrado a 550 nm

Al ajustar las curvas de decaimiento a un modelo biexponencial se obtiene el tiempo de vida para cada concentración de ácido ferúlico; en la figura 4.65 se muestra un ejemplo para la muestra en ausencia de ácido ferúlico.

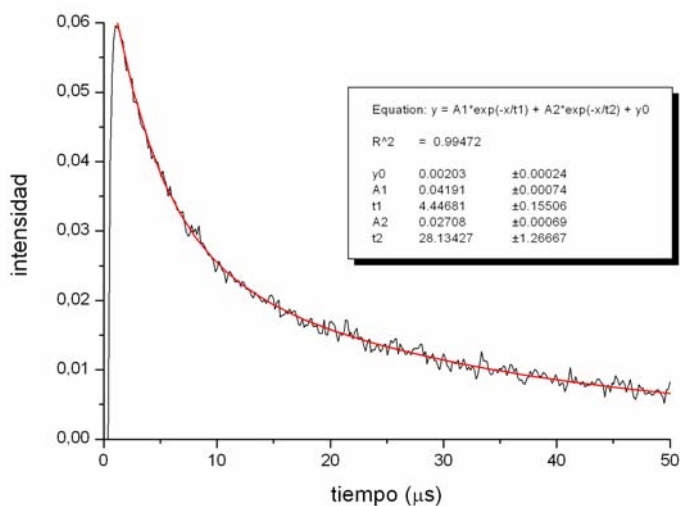


Figura 4.65. Ajuste matemático biexponencial de la curva de decaimiento del triplete del tiopirilio a 550 nm

Realizando el mismo ajuste para cada una de las curvas, representado la inversa del tiempo de vida medio en función de la concentración del ácido ferúlico y realizando el ajuste lineal de estos valores se calcula la constante de desactivación del

estado triplete del tiopirilio por el ácido ferúlico (pendiente de la recta de calibrado, figura 4.66).

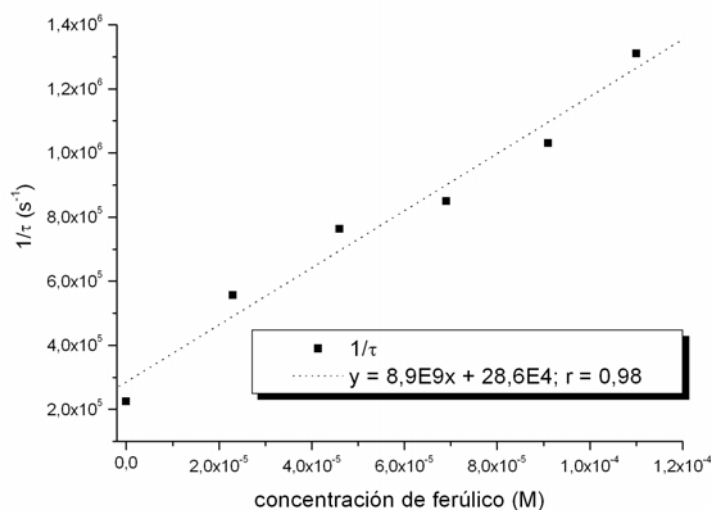


Figura 4.66. Ajuste lineal de la inversa del tiempo de vida del tiopirilio frente a la concentración de ácido ferúlico

El valor de la pendiente corresponde a la constante de desactivación del estado excitado triplete del tiopirilio por la presencia de ácido ferúlico, k_q : $8,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dado el valor tan alto obtenido puede considerarse que es un proceso controlado por difusión.

Los mismos estudios se han realizado también con otro compuesto fenólico estudiado, el ácido cafeico. Ya que el ácido cafeico es degradado con eficiencia tanto por las sales de pirilio como por las de tiopirilio se ha considerado oportuno estudiar también su efecto en la desactivación de los tripletes de forma que pueda apoyar los resultados obtenidos con el ácido ferúlico. Con la intención de no resultar repetitivo sólo se adjuntan los valores obtenidos de la constante de desactivación de los tripletes de pirilio y tiopirilio por el ácido cafeico que son de $k_q=1,3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_q=4,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente, ambos valores cercanos al limitado por la difusión.

4.6.2.9. Estudio termodinámico de la desactivación de los tripletes del pirilio y tiopirilio

Se ha demostrado que tanto el ácido ferúlico como el cafeico pueden desactivar de forma eficiente los estados excitados triplete del pirilio y del tiopirilio. Para demostrar que este proceso es termodinámicamente favorable se ha calculado la variación de energía libre de la reacción de transferencia electrónica entre el ácido

ferúlico y las sales de pirilio y tiopirilio empleando la ya descrita ecuación de Rehm-Weller. El potencial de oxidación del ácido ferúlico es de 0,91 V, las energías de los tripletes de pirilio y tiopirilio son, respectivamente, 53 y 52 kcal/mol [15] y su potencial de reducción es de -0,29 V para el pirilio y -0,21 V para el tiopirilio [18]. Si sustituimos cada uno de estos valores en la ecuación de Rehm-Weller se obtiene:

$$\Delta G \text{ (kcal}\cdot\text{mol}^{-1}) = 23,06 \cdot [0,91 - (-0,29)] - 53 = -25,33 \text{ kcal/mol (pirilio)}$$

$$\Delta G \text{ (kcal}\cdot\text{mol}^{-1}) = 23,06 \cdot [0,91 - (-0,21)] - 52 = -26,2 \text{ kcal/mol (tiopirilio)}$$

Los valores negativos obtenidos en ambos casos indican que el proceso de transferencia electrónica entre el ácido ferúlico y los estados excitados triplete de pirilio y tiopirilio son termodinámicamente favorables.

Aplicando la ecuación de Rehm-Weller para el ácido cafeico, que tiene un potencial de oxidación de 0,79 V vs SCE, se obtiene:

$$\Delta G \text{ (kcal}\cdot\text{mol}^{-1}) = 23,06 \cdot [0,79 - (-0,29)] - 53 = -28,1 \text{ kcal/mol (pirilio)}$$

$$\Delta G \text{ (kcal}\cdot\text{mol}^{-1}) = 23,06 \cdot [0,79 - (-0,21)] - 52 = -28,9 \text{ kcal/mol (tiopirilio)}$$

Los valores negativos de variación de energía libre indican que el proceso de transferencia electrónica entre los tripletes de pirilio y tiopirilio y el ácido cafeico es favorable.

4.6.2.10. Desactivación del triplete del amarillo de acridina G

No se conoce el dato del rendimiento cuántico de cruce intersistemas del amarillo de acridina G. Sin embargo, si se asume que las contribuciones no radiativas que despoblan el estado singlete son despreciables, se puede calcular el porcentaje de moléculas que alcanzan el triplete según $\Phi_T \leq 1 - \Phi_F$. Ya que el rendimiento cuántico de la fluorescencia, Φ_F , es 0,55 se puede asumir que aproximadamente el 45 % de las moléculas excitadas pasan del singlete al triplete. Por lo tanto, no debe descartarse la participación del estado excitado triplete de este catalizador en las reacciones de oxidación de los compuestos fenólicos estudiados.

En primer lugar se ha identificado el triplete del amarillo de acridina G. Cuando se somete una disolución de amarillo de acridina G en acetonitrilo, bajo nitrógeno, a irradiación por fotólisis de destello láser aparece una banda que presenta un máximo

de absorción a unos 550 nm y que llega hasta los 600 nm (figura 4.66). Esta especie que se desactiva por oxígeno y tiene un tiempo de vida de 12,8 μs se asocia a la formación del triplete aunque no se han hecho experimentos adicionales y no existen datos bibliográficos que apoyen esta afirmación.

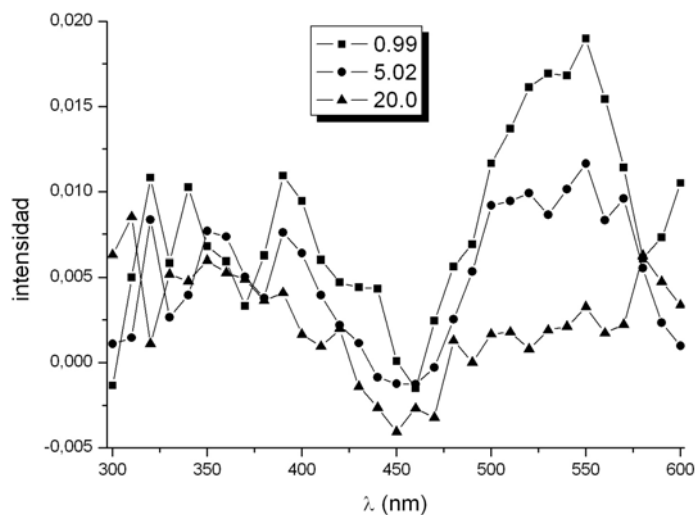


Figura 4.67. Espectro de absorción del amarillo de acridina G tras excitación a 266 nm

Al añadir cantidades crecientes de ácido ferúlico a la disolución de AYG se produce un descenso en el tiempo de vida del estado excitado del triplete que aumenta con la concentración de ferúlico que se debe a un proceso de transferencia entre ellos. Este efecto se aprecia claramente al registrar los perfiles temporales del triplete a 540 nm (figura 4.68).

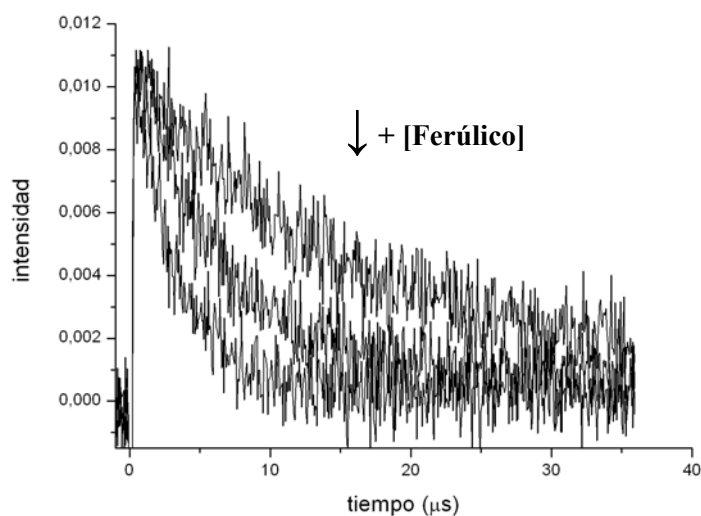


Figura 4.68. Desactivación del estado excitado triplete del amarillo de acridina G por concentraciones crecientes de ácido ferúlico registrado a 540 nm

Al ajustar estas curvas de decaimiento a un modelo biexponencial se obtiene el tiempo de vida del estado excitado triplete. En la figura 4.69 se representa el ajuste matemático del perfil temporal del triplete en ausencia de ferúlico.

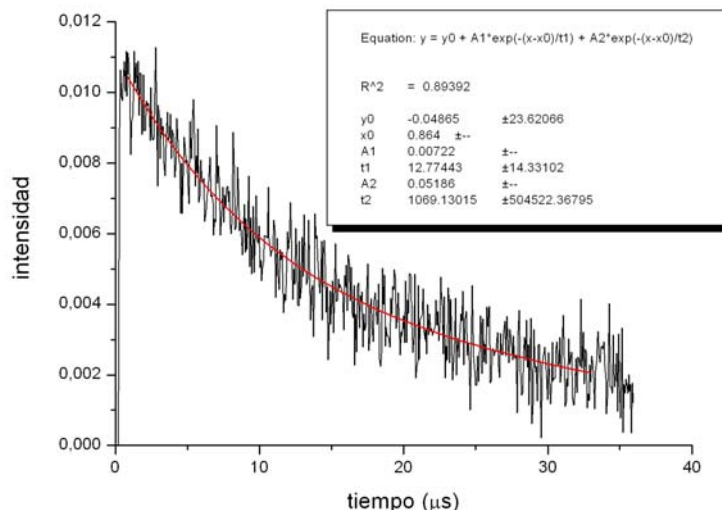


Figura 4.69. Ajuste matemático biexponencial de la curva de decaimiento del triplete del amarillo de acridina G a 540 nm

Se realiza el mismo ajuste para cada una de las curvas y se representa la inversa del tiempo de vida frente a la concentración del ácido ferúlico. Finalmente con el ajuste lineal de esta representación se obtiene la constante de desactivación (valor de la pendiente) para la transferencia electrónica desde el estado excitado triplete, k_q (figura 4.70).

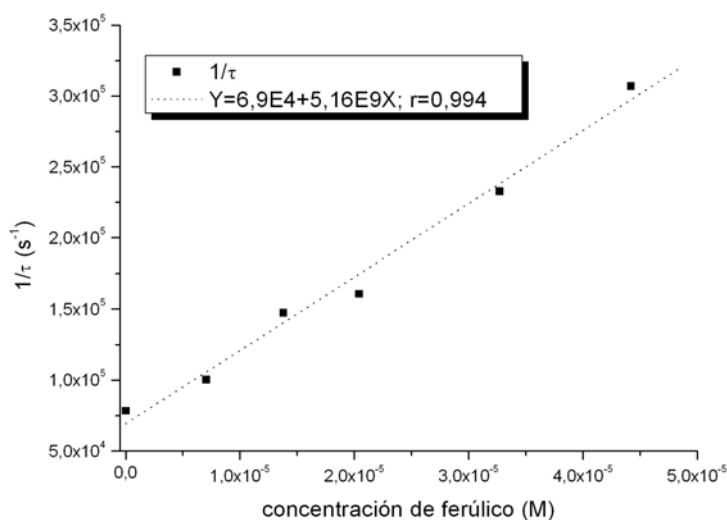


Figura 4.70. Ajuste lineal de la inversa del tiempo de vida del amarillo de acridina G frente a la concentración de ácido ferúlico

El valor de la constante de desactivación del estado excitado triplete del amarillo de acridina G por la presencia de ácido ferúlico, k_q , es de $5,16 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ por lo que puede considerarse que es un proceso controlado por difusión.

Idéntico procedimiento se ha seguido empleando ácido cafeico como desactivante. Tras la obtención de los perfiles temporales y del tratamiento matemático ya descrito se obtiene el valor de la constante de desactivación del triplete del amarillo de acridina G por el ácido cafeico, que es de $k_q = 4,76 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

4.6.2.11. Estudio termodinámico de la desactivación del triplete del amarillo de acridina G

Se ha estudiado la cinética del proceso de transferencia electrónica entre el triplete del amarillo de acridina G y los ácidos ferúlico y cafeico. Para obtener valores acerca de la termodinámica de este proceso se ha empleado de nuevo la ecuación de Rehm-Weller. El potencial de oxidación del ácido ferúlico es de 0,91 V y la energía del estado triplete del amarillo de acridina es de 57,7 kcal/mol [22]. Como potencial de reducción del AYG se ha utilizado de nuevo como valor aproximado el del naranja de acridina -0,71 V [19]. Si sustituimos cada uno de estos valores en la ecuación de Rehm-Weller se obtiene:

$$\Delta G (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = 23,06 \cdot [0,91 - (-0,71)] - 57,7 = -20,3 \text{ kcal/mol}$$

De nuevo, el valor negativo obtenido para ΔG indica que el proceso de transferencia electrónica entre el ácido ferúlico y el amarillo de acridina G desde el estado excitado triplete es termodinámicamente favorable.

Aplicando la ecuación de Rehm-Weller para el ácido cafeico, que tiene un potencial de oxidación de 0,79 V vs SCE, se obtiene:

$$\Delta G (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = 23,06 \cdot [0,79 - (-0,71)] - 57,7 = -23,1 \text{ kcal/mol}$$

Se confirma así que en este caso también es termodinámicamente favorable la transferencia electrónica entre el ácido cafeico y el triplete del amarillo de acridina G.

4.6.2.12. Discusión de los resultados obtenidos en los estudios fotofísicos

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante las técnicas fotofísicas se puede decir que tanto el estado excitado singlete como triplete de los tres

fotocatalizadores estudiados puede ser desactivado por los contaminantes modelo (ácidos ferúlico y cafeico). Los cálculos utilizando la ecuación de Rehm-Weller indican que los procesos de transferencia electrónica entre los estados excitados de los fotocatalizadores y los contaminantes modelo son termodinámicamente favorables tanto desde el singlete como desde el triplete (Tablas 4.1 y 4.2).

Fotocatalizador	Φ_F	τ_S (ns)	Desactivador	k_q ($M^{-1}s^{-1}$)	ΔG ($kcal \cdot mol^{-1}$)
TPP	0,47	4,4	Ferúlico	$1 \cdot 10^{10}$	-40,8
TPTP	0,06	4,4	Ferúlico	$3,4 \cdot 10^9$	-40,4
AYG	0,55	5,1	Ferúlico	$4,4 \cdot 10^9$	-23,3

Tabla 4.1. Valores de los parámetros estudiados desde los estados excitados singlete

Fotocatalizador	Φ_{ISC}	τ_T (μs)	Desactivador	k_q ($M^{-1}s^{-1}$)	ΔG ($kcal \cdot mol^{-1}$)
TPP	0,53	6,3	Ferúlico	$9,7 \cdot 10^8$	-25,3
TPP	0,53	6,3	Cafeico	$1,3 \cdot 10^{10}$	-28,1
TPTP	0,94	4,4	Ferúlico	$8,9 \cdot 10^9$	-26,2
TPTP	0,94	4,4	Cafeico	$4,9 \cdot 10^9$	-28,9
AYG	0,45	12,8	Ferúlico	$5,2 \cdot 10^9$	-20,3
AYG	0,45	12,8	Cafeico	$4,8 \cdot 10^9$	-23,1

Tabla 4.2. Valores de los parámetros estudiados desde los estados excitados triplete

Sin embargo, ya que el tiempo de vida del estado excitado triplete es unas mil veces mayor que el del singlete, se debe confirmar que el triplete se forma en cantidad suficiente como para contribuir de forma significativa al mecanismo de fotodegradación. Por ello se han calculado las contribuciones relativas de los diferentes caminos de desactivación del singlete de los fotocatalizadores tomando el ácido ferúlico como ejemplo.

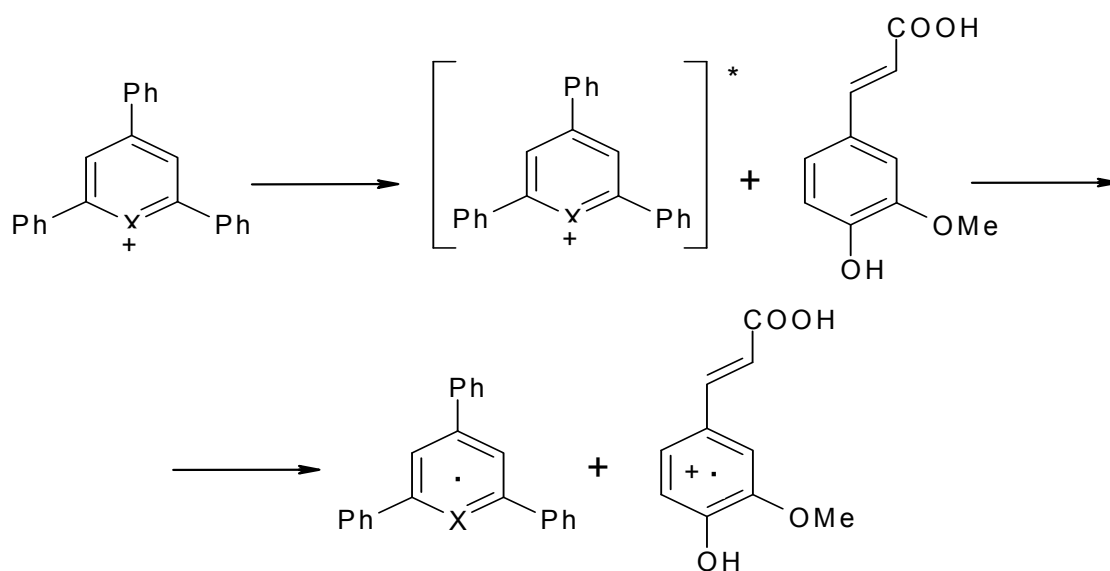
A partir de los valores de la tabla 4.3 se observa que la desactivación del singlete tiene una contribución inferior al 5 % en todos los casos mientras que el porcentaje de moléculas que pasa al triplete es del 44 % en el peor de los casos (AYG) llegando al 93 % en el caso del tiopirilio. Teniendo en cuenta que el tiempo de vida del estado excitado triplete es unas 1000 veces mayor que el del singlete, que la desactivación del triplete es muy eficiente para todos los fotocatalizadores ($k_q > 10^9 M^{-1}s^{-1}$) e incluso comprobando para el pirilio que la desactivación del triplete va acompañada de la aparición del radical piranilo (figura 4.62) considerando todos estos

hechos se puede concluir que la desactivación de los fotocatalizadores implica al estado excitado triplete.

Fotocatalizador	F (%)	ISC (%)	Q _s (%)
TPP	45	51	4
TPTP	6	93	1
AYG	54	44	2

Tabla 4.3. Contribuciones relativas a la desactivación del singlete de los fotocatalizadores por el ácido ferúlico (1 mM)

Finalmente se representa el proceso de transferencia electrónica entre los fotocatalizadores y el ácido ferúlico (figuras 4.71 y 4.72).



X = O → TPP

X = S → TPTP

Figura 4.71. Esquema del mecanismo de oxidación del ácido ferúlico por el pirilio y tiopirilio

Tanto el catión pirilio como el tiopirilio pasan a un estado excitado tras la absorción de luz. Desde aquí un porcentaje de moléculas superior al 50% pasa al estado excitado triplete y se produce la transferencia electrónica con el ácido ferúlico: Se forman así el catión radical del ácido ferúlico y el radical correspondiente del fotocatalizador (piranilo o tiopiranilo).

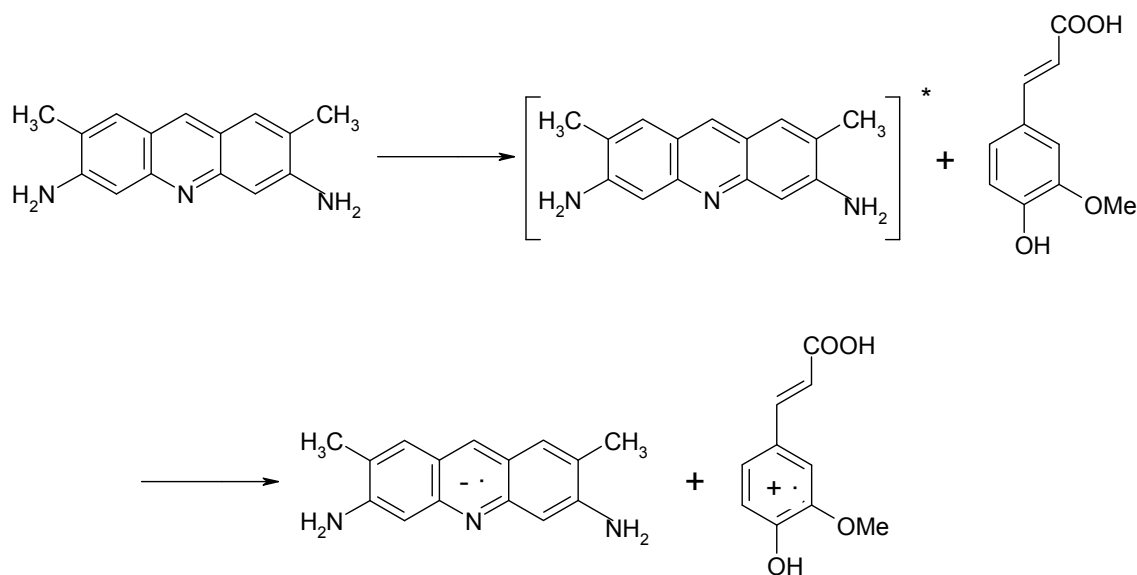


Figura 4.72. Esquema del mecanismo de oxidación del ácido ferúlico por el amarillo de acridina G

El mecanismo de transferencia electrónica entre el amarillo de acridina G y el ácido ferúlico es muy similar al descrito para pirilio y tiopirilio. El fotocatalizador absorbe la radiación pasando a un estado excitado y se produce la transferencia desde el triplete del amarillo de acridina con el ácido ferúlico. Se forma el catión radical de ácido ferúlico y el correspondiente anión radical de amarillo de acridina G.

Para que el proceso pueda producirse repetidas veces el fotocatalizador se ha de regenerar cediendo el electrón que ha arrancado al contaminante. El oxígeno es con toda probabilidad el aceptor final de este electrón formándose el anión radical superóxido. Esta afirmación se apoya en el hecho de que reacciones llevadas a cabo en ausencia de oxígeno producen niveles de degradación despreciables.

4.7. APLICACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES EN LA DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS COMERCIALES

Una vez se han estudiado las propiedades del tiopirilio y del amarillo de acridina con contaminantes modelo, se ha considerado conveniente probar sus capacidades fotocatalíticas frente a contaminantes 'reales' altamente tóxicos no asimilables por las depuradoras.

4.7.1. Sevnol® (Carbaril)

El Sevnol® es un plaguicida comercial cuyo principio activo es el carbaril. Posee un alto contenido del principio activo, alrededor de un 85 %. El carbaril, denominación que se asigna al 1-naftalenil-*N*-metilcarbamato, es un insecticida de amplio espectro que se utiliza para el control de plagas en granos de cereales, legumbres, pasturas, árboles forestales, aves de corral y ganado. Pertenece al grupo de los carbamatos, que, debido al alto grado de selectividad insecticida, baja toxicidad en mamíferos y degradabilidad ambiental relativamente alta, han reemplazado a los hidrocarburos clorados en numerosos usos [23].

4.7.1.1. Reacciones de degradación

La degradación del plaguicida Sevnol® empleando los fotocatalizadores orgánicos ha dado resultados diferentes para cada uno de ellos. Las sales de pirilio (10 mg/L) son eficientes en la degradación del compuesto carbaril (50 mg/L) ya que consigue eliminar más de un 50 % en tres horas de reacción en el simulador solar. Con el ajuste cinético de los datos se obtiene el valor de la constante aparente; $0,0031 \text{ min}^{-1}$ (figura 4.73). Además el pirilio parece bastante estable en esta disolución ya que la velocidad de degradación se mantiene constante durante el proceso.

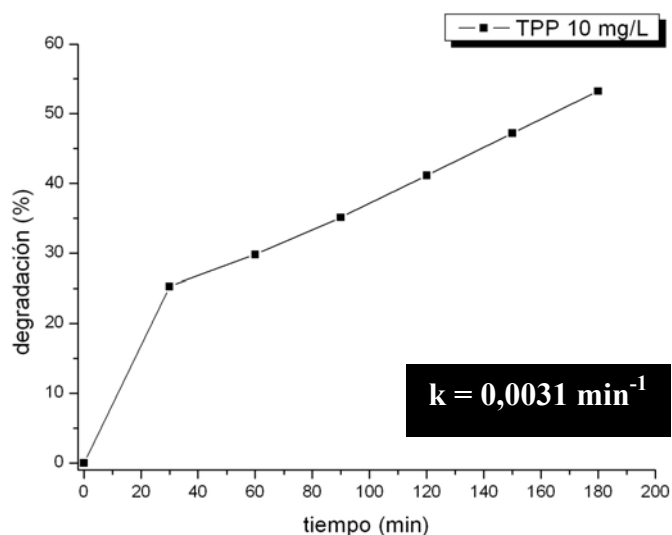


Figura 4.73. Curva de degradación del carbaril (50 mg/L) empleando 10 mg/L de pirilio como fotocatalizador

El tiopirilio (10 mg/L) ha conseguido resultados algo inferiores llegando a un 37 % de degradación en las tres horas de reacción y con una constante cinética aparente

de $0,0014 \text{ min}^{-1}$ (figura 4.74). Finalmente el amarillo de acridina G no es capaz de producir la degradación del carbaril.

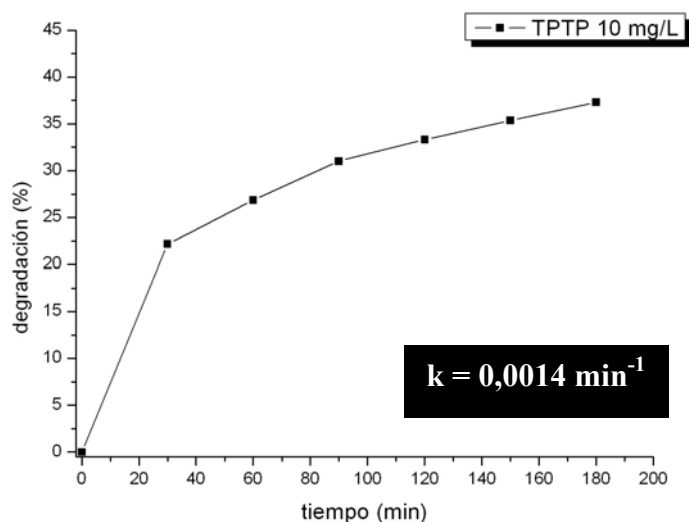


Figura 4.74. Curva de degradación del carbaril (50 mg/L) empleando 10 mg/L de tiopirilio como fotocatalizador

Se ha utilizado el dióxido de titanio (200 mg/L) como referencia para comparar los resultados obtenidos por los fotocatalizadores orgánicos. En este caso el dióxido de titanio se muestra claramente superior a las sales de pirilio y tiopirilio llegando a un 75 % de degradación en las tres horas de reacción y con un valor de constante cinética aparente de $0,009 \text{ min}^{-1}$ (figuras 4.75 y 4.76). Este valor triplica el obtenido por el del pirilio y sextuplica el que obtiene el tiopirilio, lo que indica que la eficiencia de los distintos catalizadores depende de la estructura del compuesto a degradar.

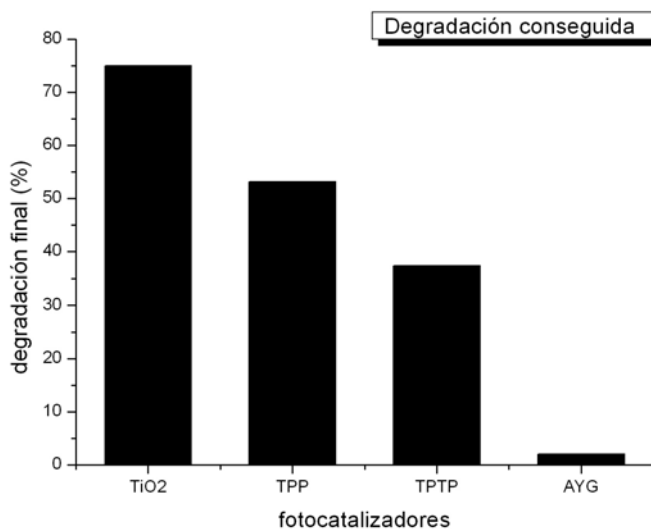


Figura 4.75. Degradación final del carbaril (50 mg/L) conseguida empleando distintos fotocatalizadores: AYG, TPP y TPTP (10 mg/L); TiO₂ (200 mg/L)

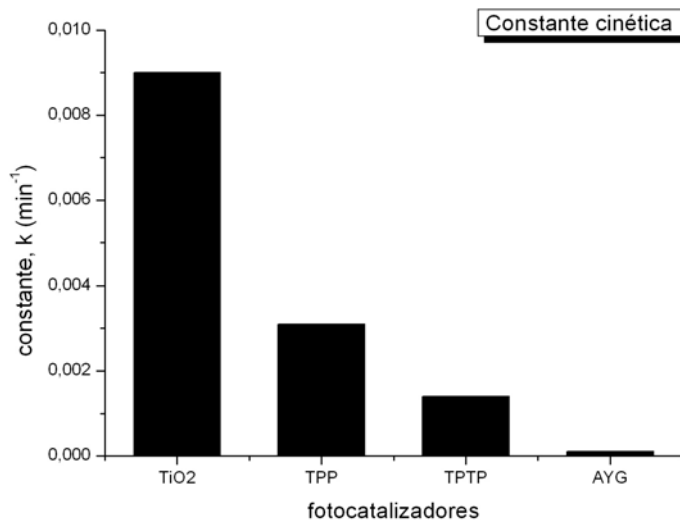


Figura 4.76. Valor de la constante cinética aparente conseguida empleando distintos fotocatalizadores: AYG, TPP y TPTP (10 mg/L); TiO₂ (200 mg/L)

Además de seguir la concentración de contaminante se han realizado análisis para determinar si se produce mineralización de la muestra. Aunque se producen interferencias debidas al carbono aportado por el fotocatalizador y de los valores iniciales de COT que impiden obtener valores cuantitativos fiables se han apreciado pequeños porcentajes de mineralización con las muestras tratadas con pirilio y tiopirilio (sobre el 10 %). Esto indica que aunque el fotocatalizador es capaz de eliminar los principios activos, no es muy eficiente en la conversión de materia orgánica a CO₂ y por ello es interesante conocer si se ha detoxificado el efluente para que no interfiera en el correcto funcionamiento de un reactor biológico.

4.7.1.2. Pruebas de toxicidad

Una vez se ha conseguido degradar cantidades importantes del plaguicida es de esperar que también se produzca un descenso en la toxicidad de la muestra. Para comprobar este hecho se ha realizado pruebas de toxicidad frente a fangos activos tanto de la muestra inicial sin tratar, como de las muestras tratadas durante tres horas con 10 mg/L de cada uno de los fotocatalizadores. La toxicidad corregida (una vez eliminado el efecto de la dilución) tiene un valor para la muestra sin tratar del 20 % (figura 4.77). La muestra tratada con el tiopirilio sigue teniendo toxicidad tras el tratamiento, aproximadamente un 12 %; algo que está en concordancia con la

degradación que consigue ya que deja más de un 60 % del plaguicida sin degradar. El pirilio consigue un mayor porcentaje de degradación (50 %) que va acompañada de una menor toxicidad final de la muestra, en este caso un 7 %. El amarillo de acridina G en cambio no consigue degradar al plaguicida Sevnol y por lo tanto no produce ningún descenso en la toxicidad de la muestra por lo que no se ha representado en la figura 4.77.

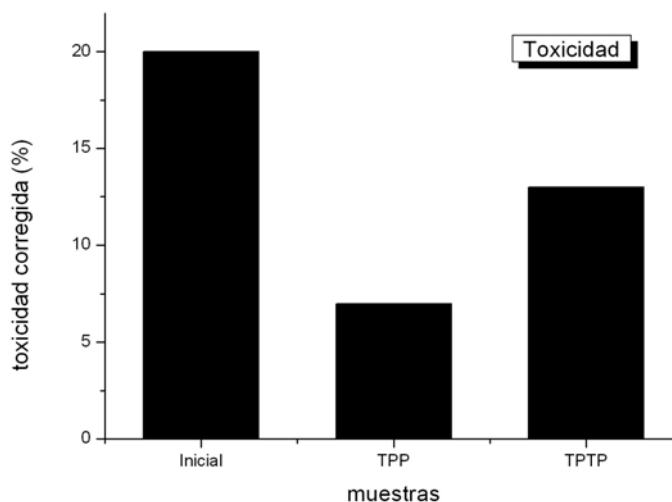


Figura 4.77. Valores de toxicidad inicial y tras el tratamiento con los distintos fotocatalizadores

4.7.1.3. Intermedios de reacción

El análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas de las muestras de Sevnol® tratadas con los fotocatalizadores (pirilio y tiopirilio) ha permitido identificar los intermedios de oxidación más representativos.

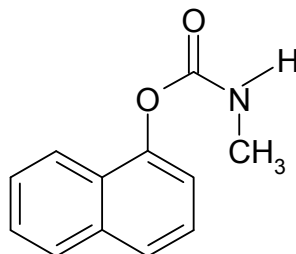


Figura 4.78. Estructura del carbaril (principio activo del Sevnol)

Se han detectado varios productos derivados de la oxidación del carbaril por el pirilio y el tiopirilio. Principalmente se produce el ataque al grupo carbamato que produce naftol.

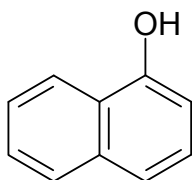


Figura 4.79. Principal intermedio formado al oxidar al carbaril: el naftol

Estos productos, aún tóxicos, siguen oxidándose dando lugar a derivados más hidroxilados en diversas proporciones. Se detectan también productos de apertura del anillo aromático como son:

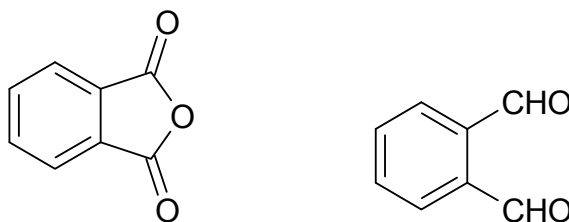


Figura 4.80. Posteriores productos detectados en la oxidación del carbaril

La oxidación progresiva de estos productos continúa y se llega a mineralizar pequeñas cantidades del carbono inicial.

4.7.2. Metidación (Ultracid®)

El Metidación es un insecticida y acaricida organotiofosforado con acción de contacto. Este compuesto es usado para controlar una variedad de insectos y ácaros en muchas cosechas como frutas, verduras, tabaco, alfalfa y girasoles. También es usado en invernaderos y sobre en cultivos de rosas. Trabaja inhibiendo ciertas acciones de las enzimas en los parásitos objetivo. Ciertas marcas de pesticidas como Somonic®, Somonil®, Supracide®, Suprathion® y Ultracid® presentan en su composición este compuesto.

La presencia en su composición del anillo tiadiazol hace de él un compuesto muy tóxico según la EPA (environmental protection agency).

4.7.2.1. Reacciones de degradación

El pirilio (10 mg/L) se ha mostrado muy eficiente en la degradación de este plaguicida. Consigue eliminar más de un 70 % en tres horas de irradiación en el simulador solar y se obtiene un valor de constante cinética aparente de pseudo primer orden de $0,013 \text{ min}^{-1}$ (figura 4.81).

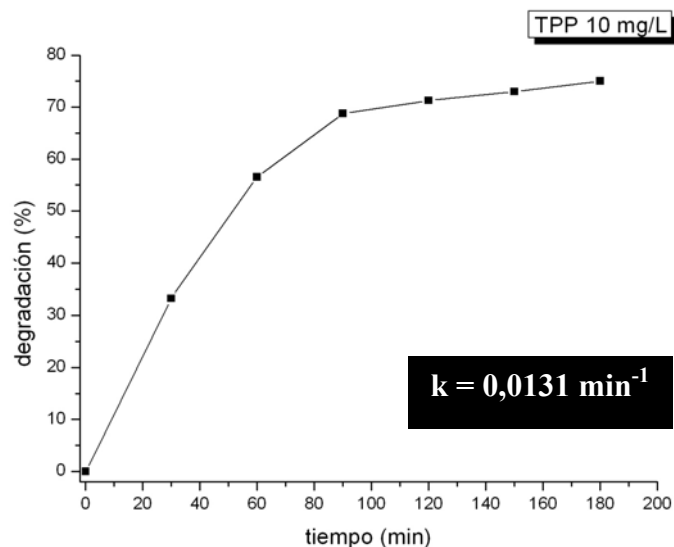


Figura 4.81. Curva de degradaci6n del Metidati6n (50 mg/L) empleando 10 mg/L de pirilio como fotocatalizador

El tiopirilio (10 mg/L) a6n resulta m6s eficiente. Llega a eliminar m6s del 95 % del contaminante en tres horas de reacci6n y adem6s lo hace de forma muy r6pida llegando casi al 90 % en la primera hora. Esto se traduce en un alto valor de la constante cin6tica aparente; en este caso $0,034 \text{ min}^{-1}$ (figura 4.82).

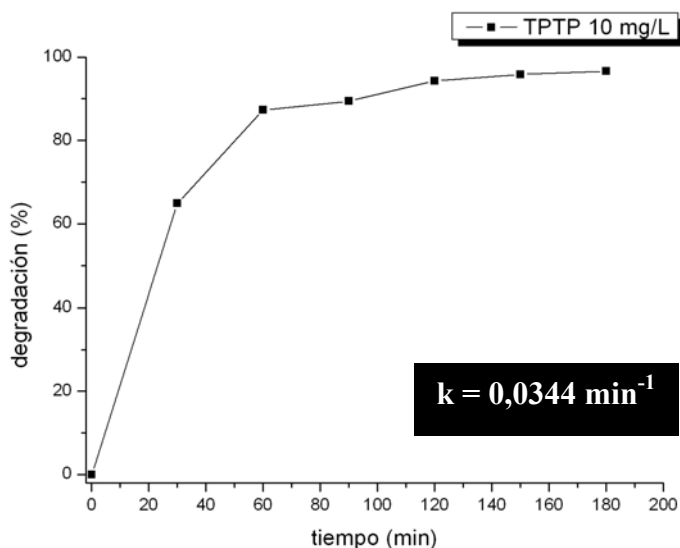


Figura 4.82. Curva de degradaci6n del Metidati6n (50 mg/L) empleando 10 mg/L de tiopirilio como fotocatalizador

El amarillo de acridina G (10 mg/L) es el que peores resultados consigue. S6lo llega a degradar un 30 % del contaminante en las tres horas de reacci6n y como consecuencia la constante cin6tica aparente se queda en $0,0028 \text{ min}^{-1}$ (figura 4.83)

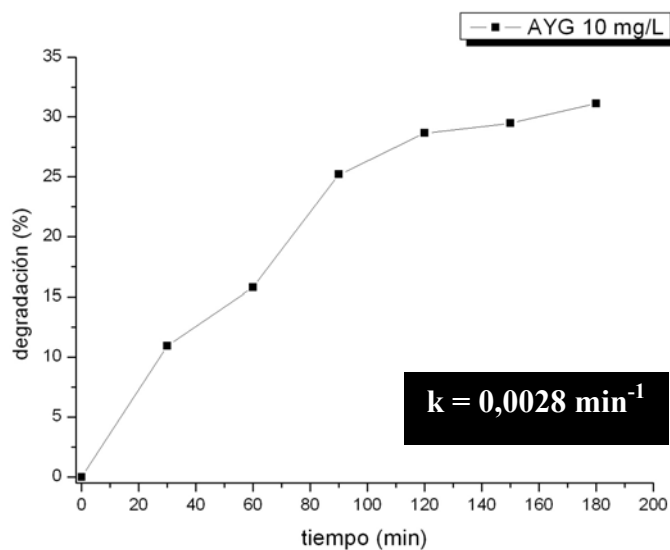


Figura 4.83. Curva de degradaci3n del Metidati3n (50 mg/L) empleando 10 mg/L de amarillo de acridina G como fotocatalizador

Para tener una referencia se han comparado estos resultados con los obtenidos por el di3xido de titanio (200 mg/L). Este 3ltimo consigue mejorar el porcentaje de degradaci3n que se obtiene por el pirilio pero no es capaz de superar el obtenido por el tiopirilio al llegar a un 87 % de degradaci3n (figura 4.84).

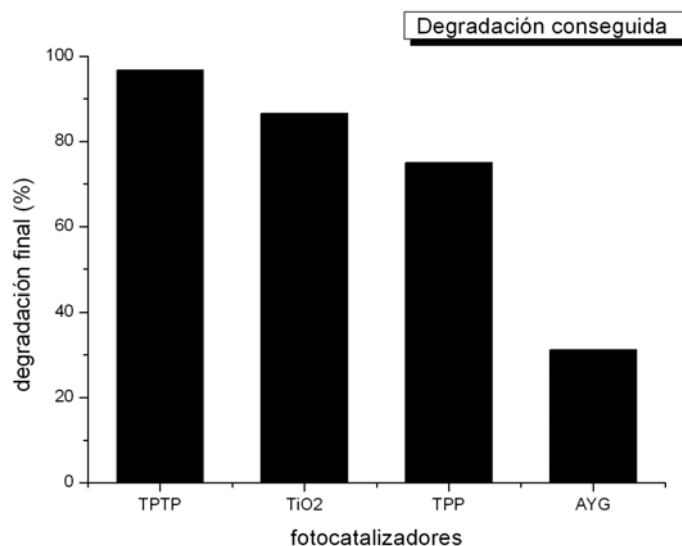


Figura 4.84. Degradaci3n final del metidati3n (50 mg/L) conseguida empleando distintos fotocatalizadores: AYG, TPP y TPTP (10 mg/L); TiO₂ (200 mg/L)

Con los valores de la constante cin3tica aparente ocurre algo similar. El di3xido de titanio alcanza un valor de 0,028 min⁻¹, mayor que el obtenido por el pirilio y menor

que el logrado por el tiopirilio. Tanto en porcentaje de degradación como en valor de constante cinética el amarillo de acridina G consigue los peores resultados.

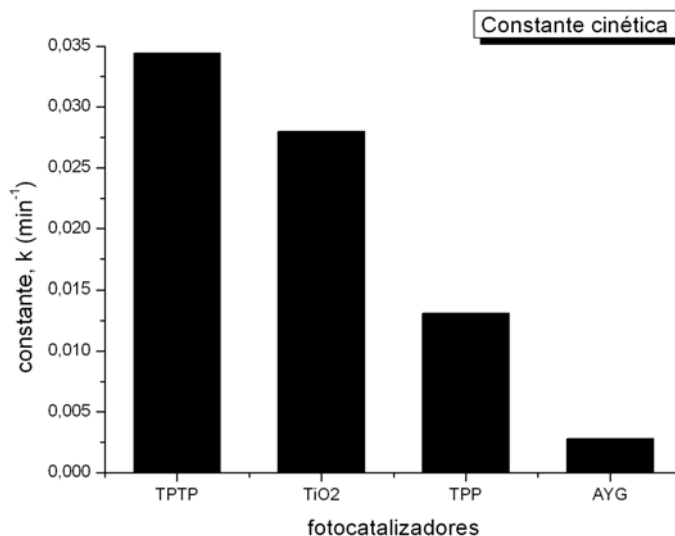


Figura 4.85. Valor de la constante cinética aparente conseguida empleando distintos fotocatalizadores: AYG, TPP y TPTP (10 mg/L); TiO₂ (200 mg/L)

En este caso también se han realizado medidas para comprobar la posible mineralización conseguida. En este caso la interferencia producida por el carbono que aportan los fotocatalizadores es algo mayor debido a bajo valor de carbono procedente del plaguicida. A pesar de estas interferencias no se ha detectado la mineralización de la muestra.

4.7.2.2. Pruebas de toxicidad

La degradación de un compuesto tóxico suele ir acompañada del descenso de la toxicidad. Cuando este descenso de la concentración del plaguicida ya se ha medido, las pruebas de toxicidad indican si también se produce un descenso de ésta. Se han realizado pruebas por respirometría de fangos activos tanto de la muestra inicial sin tratar, como de las muestras tratadas durante tres horas con 10 mg/L de cada uno de los fotocatalizadores. La toxicidad corregida tiene un valor para la muestra sin tratar del 47 % (figura 4.86). La muestra tratada con el tiopirilio no presenta toxicidad alguna, un hecho que está en concordancia con el porcentaje de degradación conseguido (cercano al 100%). El pirilio consigue un porcentaje alto de degradación (70 %) pero esa cantidad de plaguicida no degradado se hace notar dando esta muestra una toxicidad residual del 7 %. El amarillo de acridina G en cambio no se ha mostrado muy eficiente en la degradación del Metidation dejando un

70 % del plaguicida sin degradar y en consecuencia dejando la muestra con una toxicidad importante (24 %).

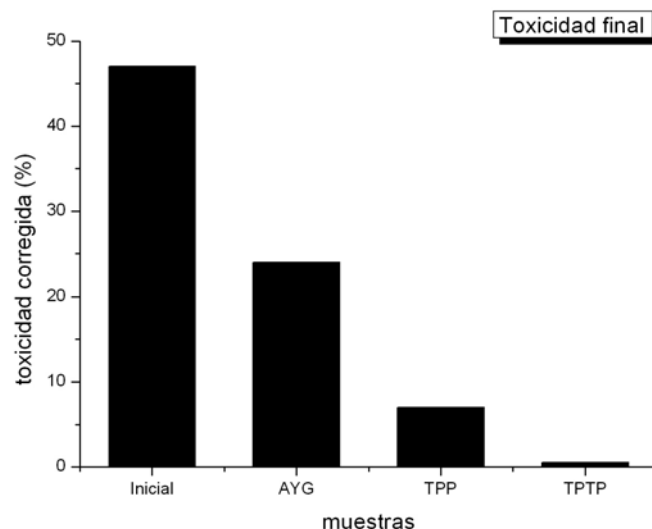


Figura 4.86. Valores de toxicidades inicial y tras el tratamiento con los distintos fotocatalizadores

Así pues, tanto el pirilio como el tiopirilio son capaces de toxificar de forma eficiente la disolución a pesar de la baja mineralización. En cambio, el amarillo de acridina G no es capaz de conseguirlo debido al bajo % de eliminación del principio activo.

4.7.2.3. Intermedios de reacción

El Metidation presenta en su estructura dos partes bien diferenciadas. Una parte organotiofosforada y otra con un tiodiazol (figura 4.87).

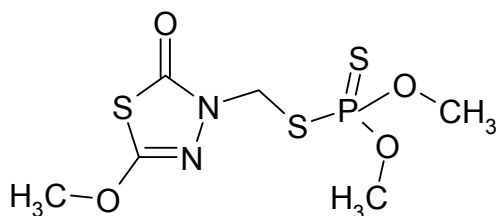


Figura 4.87. Estructura de Metidación

Los análisis con cromatografía de gases y espectroscopía de masas indican que un primer paso en la oxidación de este plaguicida es la separación de estas dos partes (figura 4.88)

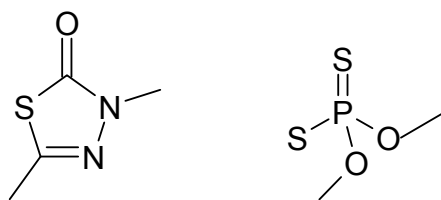


Figura 4.88. Primeros fragmentos formados en la degradación del Metidación

Este primer paso se produce empleando cualquiera de los tres fotocatalizadores. Una vez producida esta primera ruptura se produce el ataque a los dos fragmentos principales. Por una parte se produce la apertura del anillo tiadiazol y la oxidación de la parte tiofosforada para dar productos exentos ya de toxicidad (figura 4.89)

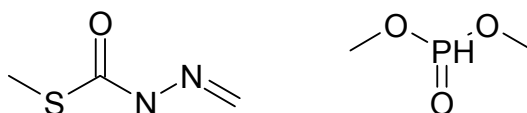


Figura 4.89. Ejemplos de los compuestos formados al oxidar los dos fragmentos principales

Este segundo paso en la oxidación se detecta claramente en las muestras tratadas con pirilio y tiopirilio pero no con la tratada con amarillo de acridina G. Este hecho que va en concordancia con la menor degradación conseguida por el amarillo de acridina G y con la toxicidad de la muestra tratada.

Finalmente las muestras tratadas con pirilio y tiopirilio llegan a la formación de moléculas más oxidadas y de menor tamaño (como por ejemplo la urea) que ya son fácilmente biodegradables.

Como consecuencia de estos resultados se demuestra que los sensibilizadores orgánicos son capaces de eliminar otros tipos de contaminantes como los pertenecientes a dos tipos diferentes de familias. Para ello es conveniente probar el proceso en fase heterogénea pues resultados previos indican que esto es posible.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Teuber, M. Rögner, S. Berry. *Fluorescent probes for non-invasive bioenergetic studies of whole cyanobacterial cells*. *Biochimica et Biophysica Acta* 1506 (2001) 31-46.
- [2] M. A. Miranda, F. Galindo, A. M. Amat, A. Arques. *Pyrylium salt-photosensitized degradation of contaminants derived from cinnamic acid with solar light. Correlation of the observed reactivities with fluorescence quenching*. *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2003) 127-133.
- [3] A. Arques, A. García-Ripoll, R. Sanchís, L. Santos-Juanes, A. M. Amat, M. F. López, M. A. Miranda. *Detoxifications of aqueous solutions containing the commercial pesticide Metasystox by TiO₂-Mediated solar photocatalysis*. *Journal of Solar Energy Engineering* 75 (2007) 74-79.
- [4] A. García-Ripoll, A. M. Amat, A. Arques; R. Vicente, M. F. López; I. Oller; M. I. Maldonado, W. Gernjak. *Increased biodegradability of Ultracid™ in aqueous solutions with solar TiO₂ photocatalysis*. *Chemosphere* 68 (2007) 293-300.
- [5] I. Oller, S. Malato, J. A. Sánchez-Pérez, M. I. Maldonado, R. Gassó. *Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system*. *Catalysis Today* 129 (2007) 69-78.
- [6] A. Arques, A. M. Amat, A. García-Ripoll, R. Vicente. *Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis*. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 447-452.
- [7] S. Ren. *Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments*. *Environmental International* 30 (2004) 1151-1164.
- [8] L. Santos-Juanes, A. M. Amat, A. Arques, A. Bernabeu, M. Silvestre, R. Vicente, E. Añó. *Activated sludge respirometry to assess solar detoxification of a metal finishing effluents*. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 905-910.
- [9] S. Parvez, C. Venkatarman, S. Mukherji. *A review on advantages of implementing luminiscence inhibition test (Vibrio fischeri) for acute toxicity prediction of chemicals*. *Environment International* 32 (2006) 265-268.
- [10] S. Parra, V. Sarria, S. Malato, P. Péringer, C. Pulgarín. *Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon*. *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 153-168.
- [11] Farhataziz, A.B Ross. *Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions*. *Natl. Stand. Ref. Data Ser., (USA Natl. Bur. Stand.)* (1977) 59.

- [12] K. Mopper, Xl. Zhou. *The hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes*. Science 250 (1990) 661-664.
- [13] M. Y. Jung, S. K. Kim, S. Y. Kim. *Riboflavin-sensitized photooxidation of ascorbic acid: kinetics and amino acid effects*. Food Chemistry 53 (1995) 397-403.
- [14] S. E. Braslavsky, K. N. Houk, J. W. Werhoeven. *Glossary of terms used in photochemistry*. International Pure and Applied Chemistry. October (2005).
- [15] M. A. Miranda, M. A. Izquierdo, F. Galindo. *Involvement of triplet excited states and olefin radical cations in electron-transfer cycloreversion of four-membered ring compounds photosensitized by (thia)pyrylium salts*. Journal of Organic Chemistry 67 (2002) 4138-4142.
- [16] S. S. Jayanthi, P. Ramamurthy. *Excited singlet state reactions of thiopyrylium with electron donors: Electron transfer, induction of triplet by internal and external heavy atom effect, and comparison of pyrylium and thiopyrylium reactions*. Journal of Physical Chemistry A 102 (1998) 511-518.
- [17] Julius C. Fister, Joel M. Harris, Diana Rank, William Wacholtz. *Molecular photophysics of acridine yellow studied by phosphorescence and delayed fluorescence*. Journal of Chemical Education 74 (1997) 1208-1212.
- [18] F. D. Saeva, G. R. Olin. *On the electron-donating properties of oxygen vs sulphur redox potentials for some pyrylium and thiapyrylium salts*. Journal of the American Chemical Society 102 (1980) 299-303.
- [19] A. I. Krasna. *Acridines, deazaflavins, and tris(2,2'-bipyridine)ruthenium as catalysts for photoproduction of hydrogen from organic compounds*. Photochemistry and Photobiology 31 (1980) 75-82.
- [20] R. Akaba, M. Kamata, A. Koike, K. Mogi, Y. Kuriyama, H. Sakuragi. *Thiapyrylium salt-sensitized electron transfer reactions of trans-stilbene. Dimerization and oxygenation*. Journal of Physical Organic Chemistry 10 (1997) 861-869.
- [21] S. Marquis, B. Ferrer, M. Alvaro, H. García, H. D. Roth. *Photoinduced electron transfer in ionic liquids: Use of 2,4,6-triphenylthiapyrylium as a photosensitizer probe*. Journal of Physical Chemistry 110 (2006) 14956-14960.
- [22] I. Yu. Goryacheva, G. V. Mel'nikov, S. N. Shtykov. *Acridine dyes in the triplet state as reagents for the selective luminiscence determination of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Journal of Analytical Chemistry 55 (2000) 874-878.
- [23] A. García, A. M. Amat, A. Arques, R. Sanchís, W. Gernjak, M. I. Maldonado, I. Oller, S. Malato. *Detoxification of aqueous solutions of the pesticide Sevnol by solar photocatalysis*. Environmental Chemistry Letters 3 (2006) 169-172.

5.- CONCLUSIONES

En el campo de la observación, la oportunidad
sólo favorece a la mente preparada.

Louis Pasteur (1822-1895). *Químico y biólogo francés.*

Tras la observación y análisis de los resultados obtenidos se puede llegar a formular las siguientes conclusiones:

- Se ha demostrado que tanto el catión 2,4,6-trifeniltiopirilio como el amarillo de acridina G pueden ser utilizados como fotocatalizadores. Ambos logran importantes porcentajes de degradación (entre 60 y 80 %) de los contaminantes modelo ácido ferúlico y ácido cafeico. Por el contrario no consiguen provocar la oxidación del compuesto modelo ácido cinámico cuyo potencial de oxidación es mayor que el de los anteriores.
- Dada la limitada estabilidad de los fotocatalizadores en disolución acuosa se ha comprobado que la zona óptima de trabajo se encuentra a pHs ácidos (de hasta 4) siendo el amarillo de acridina G algo más estable.
- El aumento de la cantidad de fotocatalizador en la disolución provoca mejoras en cuanto a porcentajes de degradación conseguidos y en aumento de la velocidad de reacción pero se pierde eficiencia en el proceso. Por ello se considera que concentraciones mayores a 10 mg/L provocan el desaprovechamiento de parte de fotocatalizador presente.
- Los procesos de degradación pueden llevarse a cabo en planta piloto bajo irradiación solar directa por lo que pueden utilizarse en el tratamiento de aguas residuales a escala industrial.
- Las muestras tratadas de ácido ferúlico en planta piloto experimentan la total detoxificación e importantes aumentos en su biodegradabilidad por lo que este tratamiento puede ser acoplado a un proceso biológico convencional.
- El análisis de los principales intermedios formados demuestra la conversión del ácido ferúlico en otros compuestos más biodegradables como es el caso de la vanilina.

- Se ha descartado la participación de especies transitorias como el radical hidroxilo o el oxígeno singlete en los procesos de oxidación.
- Los contaminantes estudiados producen la desactivación de los estados excitados singlete y triplete de los fotocatalizadores a velocidades cercanas a la de difusión en el disolvente empleado. El proceso de transferencia electrónica es termodinámicamente favorable tanto desde los singletes como desde los tripletes de los fotocatalizadores.
- Conocidos los rendimientos cuánticos de cruce intersistemas y los tiempos de vida de los estados excitados se puede afirmar que las reacciones de oxidación se producen mayoritariamente desde los estados excitados triplete de los fotocatalizadores.
- Finalmente se ha demostrado que los fotocatalizadores estudiados pueden ser utilizados para la degradación de contaminantes no modelo como son los plaguicidas comerciales Sevnol® (Carbaril) y Ultracid® (Metidation). Junto con importantes porcentajes de eliminación se producen descensos en la toxicidad de estos plaguicidas llegando en algún caso a la total detoxificación.

6.- APORTACIONES CIENTÍFICAS

Dejamos de temer aquello que se ha aprendido a entender.

Marie Curie (1867-1934) *Química francesa de origen polaco.*

2,4,6-Triphenylthiapyrylium cation as homogeneous solar photocatalyst

A. Arques^{a,*}, A.M. Amat^a, L. Santos-Juanes^a, R.F. Vercher^a, M.L. Marín^b, M.A. Miranda^b

^aDepartamento de Ingeniería Textil y Papelera. Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy, Plaza Ferrándiz y Carbonell, E-03801 Alcoy, Spain

^bDepartamento de Química. Universidad Politécnica de Valencia, E-46022 Valencia, Spain

Available online 10 August 2007

Abstract

Triphenylthiapyrylium cation (TPTP⁺) has been studied as solar photocatalyst and compared with other organic dyes (triphenylpyrylium, acridine yellow, methylene blue, rosolic acid and alcian blue) using ferulic acid as model pollutant. The best results were obtained with TPTP⁺ (ca. 85% elimination), although important photodegradation was also achieved with acridine yellow and triphenylpyrylium. Concentrations of TPTP⁺ in the range 10–30 mg/l had only a moderate effect on the reaction rate; on the other hand, the concentration of ferulic acid had a remarkable influence on the pseudo-first order rate constant, for which higher values were measured in diluted solutions of the substrate. The results from photophysical studies based on fluorescence quenching and laser flash photolysis were compatible with an electron transfer mechanism. Although the process is thermodynamically feasible from the first singlet excited state, triplet involvement cannot be ruled out at the present stage. The studies were extended to detoxification of Sevnol, a commercial pesticide, based on carbaryl as active ingredient. Total removal of carbaryl was accomplished, although mineralization was only 30%. However, activated sludge respirometry showed that elimination of carbaryl resulted in a complete detoxification of the solution and a significant enhancement of the biodegradability.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Thiapyrylium; Solar photocatalysis; Electron transfer; Ferulic acid; Carbaryl

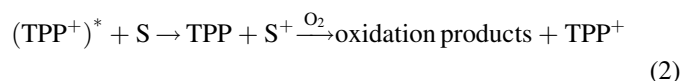
1. Introduction

Solar photocatalysis is an emerging method for decontamination of industrial effluents [1], which involves “in situ” generation of highly reactive species, able to oxidise organic matter [2,3] upon solar irradiation of the catalyst; this treatment can be considered a “green process” [4] as it is carried out under mild conditions, no hazardous chemicals are added, and the energy consumption is rather low.

A considerable amount of work has been published dealing with the photo-oxidation of industrial toxic compounds [5–7], mostly employing titanium dioxide and iron salts as solar photocatalysts. However, organic dyes can also play this role, and hence their use in wastewater treatment deserves further research [8–10]. In general, dyes are expected to absorb more efficiently sunlight, as their spectra show important bands not only in the UVA but also in the visible range. However, their use is not free from disadvantages, such as their difficult recovery after the reaction or their possible toxicity. For this reason,

homogeneous catalysis can be considered as a preliminary stage; it is useful to proof the concept and to perform mechanistic studies in order to understand the process. For practical applications, a logic step forward would be heterogenisation by adsorbing the dye onto a solid support [11,12].

Dyes are usually able to oxidise organic matter through two different mechanisms: (a) energy transfer to form singlet oxygen as the oxidising species, or (b) direct electron transfer between the photocatalyst and the substrate [9]. An example of predominating electron transfer mechanism is found in the case of 2,4,6-triphenylpyrylium cation (TPP⁺) [13]. This species is able to absorb efficiently radiation with wavelengths below 450 nm. Upon excitation, TPP⁺ is able to withdraw one electron from the substrate. The generated pyranil radical can be re-oxidised to TPP⁺ in the presence of oxygen [14], which is generally the electron sink (Eqs. (1) and (2)).



* Corresponding author. Tel.: +34 966528417; fax: +34 966528438.

E-mail address: aarques@txp.upv.es (A. Arques).

Pyrylium salts have been tested in homogeneous phase as solar photocatalysts and found to be rather promising, as elimination of several phenolic pollutants has been achieved [9,14–16]. In addition to this, TPP⁺ supported onto silica gel [11] and zeolites [12] also shows a clear photocatalytic power and enhanced stability [17].

In view of the satisfactory results previously obtained with TPP⁺, it appeared interesting to study the photocatalytic properties of other organic dyes. In particular, 2,4,6-triphenylthiapyrylium cation (TPTP⁺) is a related aromatic heterocycle, containing sulphur instead of oxygen and exhibiting similar photophysical behaviour as TPP⁺ [18]. Some laboratory experiments have been performed using supported TPTP⁺ as heterogeneous photocatalyst, and UV radiation as energy source [19–21].

In the present work, the perchlorate salt of TPTP⁺ has been used as homogeneous solar photocatalyst, and its performance compared with that of other organic dyes using ferulic acid as model compound (see Chart 1 for structures). This phenolic pollutant is usually found in food processing effluents. Photophysical studies have been carried out in order to gain some insight into the mechanism of action of TPTP⁺. Finally, a practical application of this photocatalytic system is also given using SevnoITM, a commercial pesticide based on carbaryl as active ingredient. Detoxification of aqueous solutions of this pesticide has been evaluated by means of activated sludge respirometry [22]. Increase in the biodegradability has also been determined using activated sludge [23], as it can be related to the behaviour of the biological reactors of wastewater treatment plants and is a very useful tool to determine the

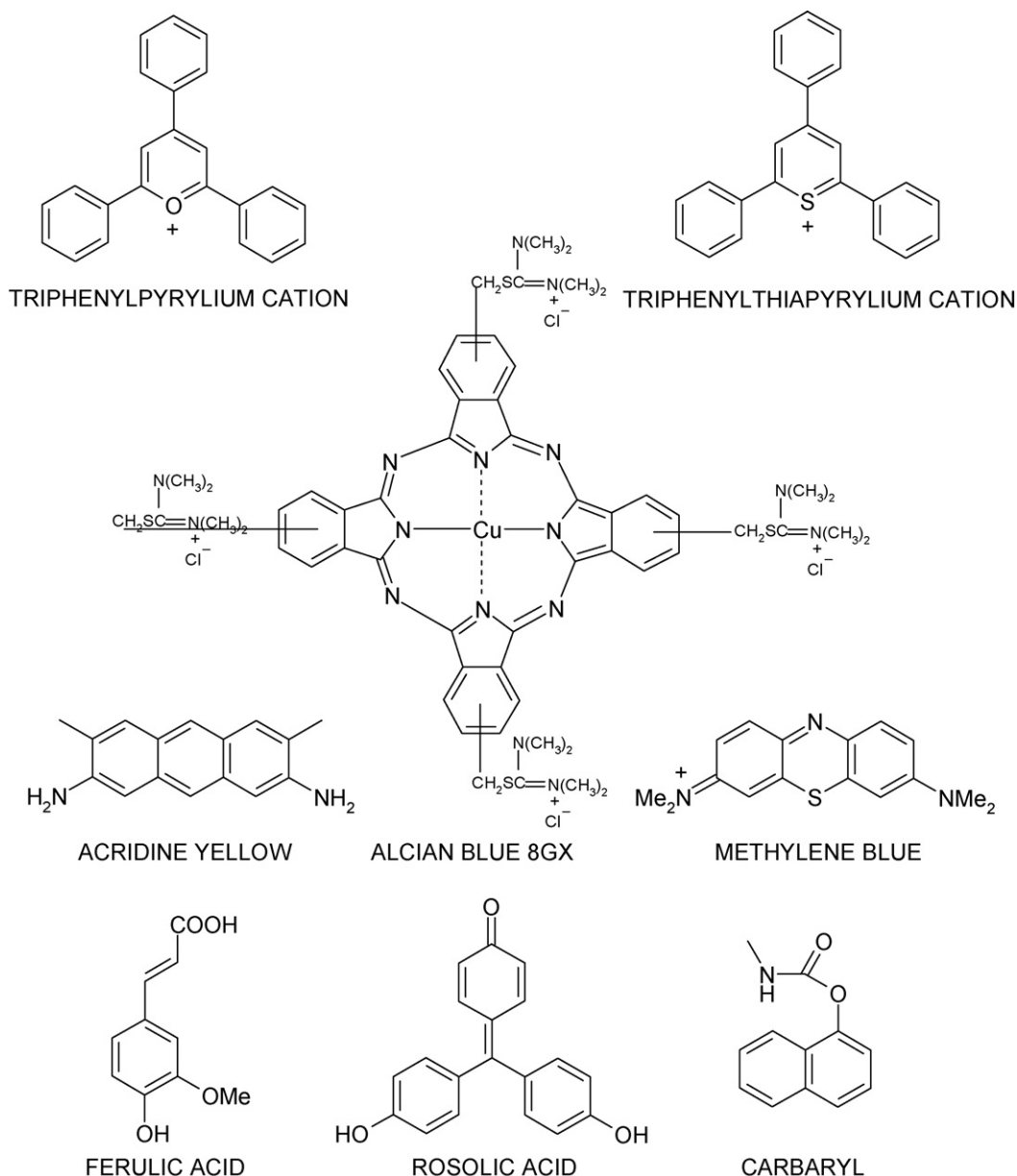


Chart 1. Chemical structures of the photocatalysts and pollutants employed in the work.

feasibility of coupling biological process with photochemical treatments.

2. Experimental

2.1. Reagents

TPP⁺ hydrogensulfate, TPP⁺ tetrafluoroborate, methylene blue (MB), alcian blue (AB), acridine yellow (AYG) and rosolic acid (RA) were purchased from Aldrich and used without further purification.

Ferulic acid (4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid) was purchased from Aldrich and used as received. The pesticide SevnolTM was obtained from MAFA and contained 85% (w/w) of the active ingredient, carbaryl. All other reagents were purchased from Panreac. Water employed in all the experiments was Milli-Q grade.

The TPTP⁺ perchlorate was obtained according to the following experimental procedure [24]: 0.17 g of 2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate were dissolved in 8 ml of acetone. Then an aqueous solution of sodium sulphide (10%, w/w) was added until the mixture turned red, and the solution was acidified with perchloric acid (20%, w/w). Upon addition of 8 ml of water a yellow powder precipitated, which corresponds to the TPTP⁺ salt. The solid was filtered and purified by recrystallisation.

2.2. Reactions

Reactions were performed in open glass vessels. In every batch the vessel was loaded with 250 ml of an aqueous solution of the substrate, whose initial concentration was in the range 0.1–1.5 mM in the case of ferulic acid, and 50 mg/l for carbaryl. The amount of photocatalyst was 10 mg/l, except in those experiments where the effect of TPTP concentration was checked. When necessary, the pH of the solution was adjusted by adding hydrochloric acid. In order to make results as reproducible as possible, sunlight irradiations started at 10:00 a.m. Magnetic stirring was kept all along the reaction time, and water was added periodically in order to compensate for the evaporation loss. Samples were also irradiated by means of a solar simulator (Oriol Instruments, Model 81160 equipped with a 300 W xenon lamp), following otherwise the procedure described above for solar reaction.

2.3. Analysis

Concentration of ferulic acid was determined by liquid chromatography. Samples were taken from the reaction mixture, filtered through glass fibre and injected into the HPLC (Perkin Elmer Autosystem XL equipped with a diode-array detector and an autosampler). A LiChrosphere 100 RP-18 column was employed, and a gradient of a 0.01 M aqueous solution of sulfuric acid and methanol was used for elution (1 ml/min flow rate). Detection was based on the absorption at 210 and 280 nm. In the case of carbaryl, the eluent was an

isocratic mixture of methanol (48%) and water (52%), and detection was fixed at 280 nm.

Total organic carbon (TOC) in the treated solutions was determined by means of the Shimadzu model TOC-V CSH, provided with an autosampler. This device was also employed to determine total nitrogen according to the chemiluminescence method.

2.4. Biological assays

Respirometric assays were carried out using an activated sludge respirometer BM3-LAB (Neurtek) equipped with an oxygen sensor (WTW-Cell Ox). Oxygen uptake rate (OUR) was obtained from the difference in the concentration of oxygen in the activated sludge when it was pumped to the oxygen sensor through two pathways of different length [23].

In the OUR inhibition experiments, 1 g of solid sodium acetate was added to 500 ml of the activated sludge so that they achieved their maximum oxygen uptake rate (OUR_{max}). Then, 250 ml of the aqueous solution of the pesticide were added, and the final oxygen consumption (OUR_f) was measured. With these data, the inhibition can be calculated by Eq. (3). However, dilution of the sludge by addition of the liquid sample is responsible of some decrease in the OUR, as determined by blank experiments (inh_B); thus, a corrected inhibition (inh_c) was calculated by means of Eq. (4):

$$\text{inh} (\%) = \frac{\text{OUR}_{\text{max}} - \text{OUR}_f}{\text{OUR}_{\text{max}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{inh}_c (\%) = \frac{\text{inh} - \text{inh}_B}{100 - \text{inh}_B} \times 100 \quad (4)$$

For short-term biological oxygen demand (BOD_{st}) determination, the biological reactor was loaded with 1 L of active sludge and 10 ml of effluent. The BOD_{st} value was calculated by integration of the obtained respirometric curve (OUR versus time) after addition of the sample.

2.5. Photophysical measurements

UV/Vis absorption measurements were performed on a Shimadzu UV-2101PC spectrometer. Fluorescence spectra were recorded on a FS900 fluorimeter, and lifetimes were measured with a FL900 setup, both from Edinburgh Instruments. Lifetime measurements are based on single-photon-counting using a hydrogen flashlamp (1.5 ns pulse width) as excitation source. The kinetic traces were fitted by mono-exponential decay functions using a re-convolution procedure to separate from the lamp pulse profile.

Laser flash photolysis studies in the kinetic mode were carried out with a pulsed Nd:YAG SL404G-10 Spectron Laser Systems at the excitation wavelength of 355 nm. The single pulses were ~10 ns duration and the energy was lower than 10 mJ/pulse. The detecting light source was a pulsed Lo255 Oriol xenon lamp. The laser flash photolysis system consisted of the pulsed laser, the Xe lamp, a 77200 Oriol monochromator, an Oriol photomultiplier tube (PMT) system made up of a

77348 side-on PMT tube, 70680 PMT housing and a 70705 PMT power supply. The oscilloscope was a TDS-640A Tektronix. The output signal from the oscilloscope was transferred to a personal computer. All measurements were performed at room temperature in nitrogen-purged solutions for the removal of oxygen. Cuvettes were of 1 cm optical path length, and the absorbance at excitation wavelength was kept at ca. 0.2, in order to avoid non-linear effects like self-absorption or inhomogeneous transient distribution.

3. Results and discussion

A series of six soluble organic dyes, namely 2,4,6-triphenylpyrylium hydrogensulfate, 2,4,6-triphenylthiapyrylium perchlorate, methylene blue, alcian blue, acridine yellow and rosolic acid were tested as homogeneous solar photocatalysts using ferulic acid (0.001 M) as target pollutant (see Chart 1). Results obtained after 2 h irradiation in a solar simulator are shown in Fig. 1; they indicate that only TPTP⁺ (85% removal) and AYG (83% photo-oxidation) were able to improve the results obtained with TPP⁺ (59% elimination). The other three dyes, MB, AB and RA were less efficient solar photocatalysts, as the abatement of ferulic acid was in all cases below 20%. In view of the obtained results, a study on the photocatalytic properties of TPTP⁺ was undertaken. A related study on AYG is currently being performed.

Although 10 mg/l is a usual concentration for organic dyes in homogeneous solution, 20 mg/l and 30 mg/l of TPTP⁺ were also tested. Experiments were run in a solar simulator, using 0.001 M ferulic acid as substrate. Results shown in Fig. 2 indicate that within this range, TPTP⁺ concentrations do not play an important role. In all cases less than 20% of the initial amount of ferulic acid remained in the solution; results were fitted to a semi-logarithmic plot and the pseudo first order rate constants were 0.022 min⁻¹ for 10 mg/l, 0.029 min⁻¹ for 20 mg/l and 0.031 min⁻¹ for 30 mg/l. A possible explanation is that, once the dye is able to absorb all the incident photons with a given wavelength, addition of extra catalyst results in no significant improvement of the reaction rate.

The effect of pollutant concentration was also checked in the range 0.1–1.5 mM (Fig. 3). This factor had a clear influence on the reaction rate, as the obtained pseudo-first order k values

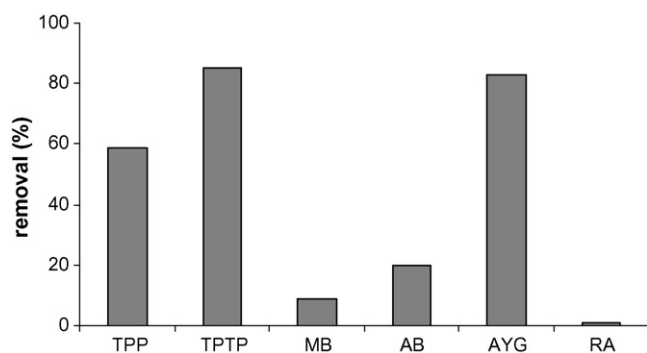


Fig. 1. Solar degradation of ferulic acid (0.001 M) photocatalysed by six different organic dyes (10 mg/l).

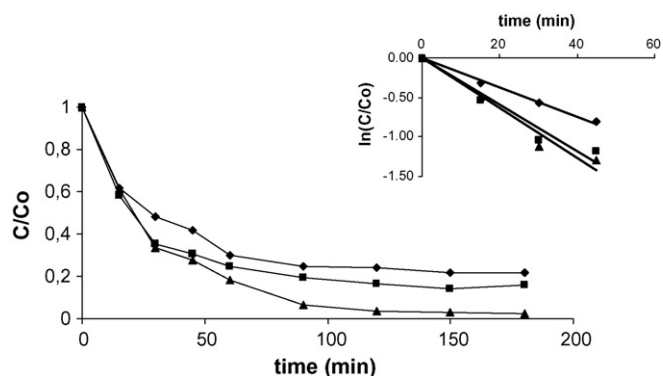


Fig. 2. Plot of the relative concentration of ferulic acid when submitted to solar irradiation in the presence of different amounts of TPTP⁺ perchlorate: 10 mg/l (◆), 20 mg/l (■) and 30 mg/l (▲). The semi-logarithmic plot is given as an inset.

were 0.078 min⁻¹ for an initial 0.1 mM concentration of ferulic acid, 0.029 min⁻¹ for 0.5 mM, 0.021 min⁻¹ for 1 mM and 0.012 min⁻¹ for the highest concentration checked, 1.5 mM. Fig. 3, inset, shows the converted mmol of thiapyrylium versus irradiation time; the highest reaction rate was measured for the most concentrated solution, although the lowest k was calculated for this reaction. Both observations are not in contradiction, as the first order reaction rate is obtained as the product of the rate constant and the substrate concentration; from this point of view the best results were achieved from 1 mM and 1.5 mM solutions.

The possible oxidising effect of the perchlorate ion was ruled out by means of a control experiment, in which irradiation of a ferulic acid solution in the presence of lithium perchlorate did not result in any measurable elimination of the phenolic pollutant.

Some experiments were carried out in order to investigate the mechanism operating with TPTP⁺. First, the involvement of hydroxyl radical was ruled out by carrying out the reaction in the presence of *t*-butanol, a well known radical scavenger [25]. Irradiation of an aqueous mixture of ferulic acid 1 mM and TPTP⁺ (10 mg/l) gave essentially the same results without and with *t*-butanol (ca. 1 mM); in both cases elimination of ferulic acid followed a pseudo first order kinetics, and the rate constant was ca. 0.021 min⁻¹.

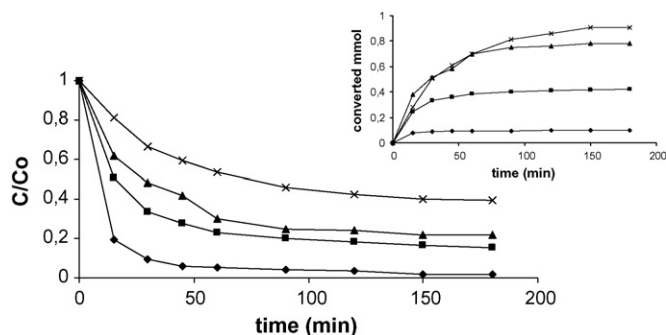


Fig. 3. TPTP⁺-catalysed (10 mg/l) photodegradation of different concentrations of ferulic acid: 0.1 mM (◆), 0.5 mM (■), 1 mM (▲), 1.5 mM (×). Plot of the relative concentration vs. the irradiation time. In the inset, Y-axis represents the converted mmol in each reaction.

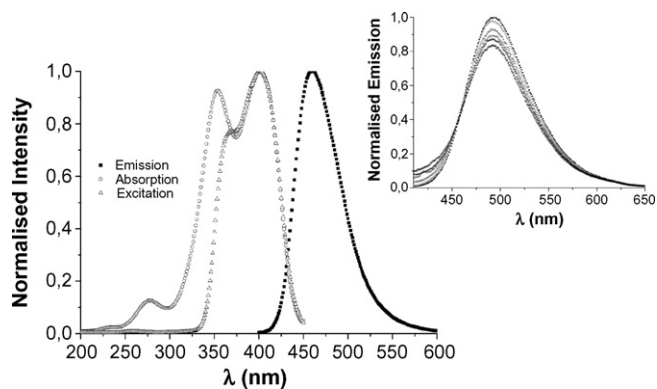


Fig. 4. Emission, absorption and excitation spectra of TPTP⁺ obtained in aqueous medium. Inset: quenching of the fluorescence emission of TPTP⁺ by ferulic acid (concentrations in the range $0\text{--}5.6 \times 10^{-4}$ M).

In order to gain further insight into the mechanism of TPTP⁺ photocatalysis, photophysical studies were performed. Fig. 4 shows the absorption, emission and excitation spectra of TPTP⁺. The absorption spectrum displays two maxima at 354 and 400 nm, with a tail reaching until 450 nm; this indicates that UVA and part of the visible radiation could in principle be employed for exciting this dye; by contrast, titanium dioxide can only absorb the UVA fraction below 385 nm.

The TPTP⁺ cation shows a strong fluorescence emission in aqueous medium, with a maximum at 470 nm. In the case of the oxygen analogue TPP⁺, a significant quenching of the fluorescence was observed in the presence of several substrates, including ferulic acid. This behaviour would be compatible with an electron transfer between the photocatalyst and the substrate [9]. Likewise, inset in Fig. 4 shows that the fluorescence of TPTP⁺ is also efficiently quenched by ferulic acid. The Stern–Volmer equation (Eq. (5)) predicts a linear relationship between the decrease in the fluorescence and the concentration of the substrate, where I_0 and I are the fluorescence intensities in the absence and in the presence of ferulic acid, $[Q]$ is the concentration of ferulic acid and K_{SV} is the Stern–Volmer constant [26]. From the time-resolved fluorescence decay a lifetime of 4.2 ns was found for the first singlet excited state (S_1) of TPTP⁺ in aqueous medium. Based on these data and applying Eq. (6), the bimolecular quenching rate constant was calculated as $k_q = 2.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This indicates that a light mediated reaction from the S_1 of TPTP⁺ to the ground state (S_0) of ferulic acid may indeed occur.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q] \quad (5)$$

$$K_{SV} = k_q \tau \quad (6)$$

Nevertheless, the k_q obtained for TPTP⁺ is clearly lower than that previously measured for quenching of TPP⁺ with ferulic acid ($1.0 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) although TPP⁺ was less efficient in the solar photodegradation of the phenolic pollutant. This points to the possibility that the first excited triplet state (T_1) of TPTP⁺ rather than the singlet, S_1 , could be the actual key species involved in the process. To check this point laser flash photolysis experiments were carried out. The transient spectra

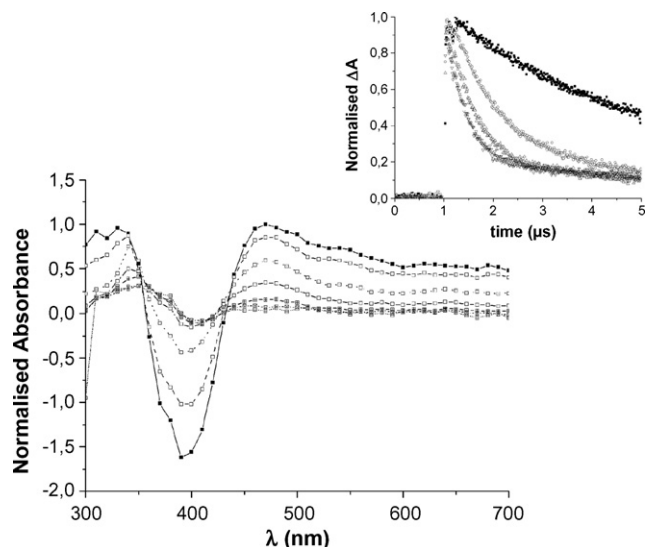


Fig. 5. Transient spectra of TPTP⁺ obtained by laser flash photolysis, showing a band that can be attributed to $T_1 \rightarrow T_n$ absorption. Inset: decay of the band without and with different concentrations of ferulic acid (in the range $0\text{--}1.7 \times 10^{-4}$ M).

showed a band attributed to the $T_1 \rightarrow T_n$ absorption (Fig. 5). The decay of this band was recorded in the presence of different concentrations of ferulic acid (Fig. 5, inset); the reduced lifetimes indicated that reaction from the T_1 could actually occur. However, further studies are needed to clarify this point, which are beyond the aim of this paper.

The use of a model compound, such as ferulic acid, is very convenient in order to evaluate the efficiency of TPTP⁺ as solar photocatalyst and also for the elucidation of the reaction mechanism. However, it was also considered interesting to study the behaviour of TPTP⁺ as photocatalyst for the degradation of the commercial pesticide SevnolTM, based on carbaryl as active ingredient. Aqueous solutions containing 50 mg/l of carbaryl were irradiated in the presence of TPTP⁺ (10–30 mg/l). After 2 h of irradiation the elimination of carbaryl was ca. 80%. The results were somewhat better when the reaction was carried out in mildly acidic medium (pH around 3), than when it was driven at neutral pH 6–7. This could be attributed to the different stability of TPTP⁺ in the two media, due to solvolysis [27].

Using 20 mg/l of photocatalyst at pH 3, the reaction was further investigated to measure other interesting parameters. After 2 h irradiation some TOC decrease was observed, from an initial value of 46 mg/l down to 33 mg/l. This indicates that around 30 % of the organic matter was being mineralised. Total nitrogen was also determined; no variation was observed indicating that no volatile nitrogen-containing species were formed.

As TPTP⁺ was very efficient to oxidise carbaryl, but it was not able to achieve complete mineralisation, it seems necessary to couple the photocatalytic process with other method able to deal with the remaining organic matter. Biological systems based on activated sludge could be used for this purpose. As matter of fact, much effort is now being devoted to study the feasibility of coupling solar photocatalysis with biological processes to treat highly toxic effluents [28,29].

Activated sludge respirometry was employed to check whether the solar photocatalytic process was able to detoxify the carbaryl solution. This method estimates the toxicity of a pollutant by measuring the decrease in the oxygen uptake rate of the activated sludge upon addition of the toxic species. The first series of assays were devoted to check the toxicity of TPTP⁺; the results indicated that in the range of concentrations employed in this work (10–30 mg/l) no significant OUR decrease is detectable. Although for technical purposes TPTP⁺ should advantageously be used as a heterogeneous catalyst, it is always important to make sure that only non-toxic chemicals are used for wastewater detoxification. In addition to this, the photocatalyst should not interfere in the toxicity/biodegradability assays involving Sevnol. Actually, the non-treated Sevnol solution showed a corrected OUR inhibition of 20%, indicating some toxicity towards the activated sludge. On the other hand, assays carried out with the TPTP⁺ treated effluent proved that a complete detoxification of the mixture was achieved. In addition to this, BOD_{st} was also calculated; although the significance of the numerical value obtained for this parameter should not be overemphasised, it was found to increase from ca. 9 mg O₂/l to 20 mg O₂/l. This indicates that, together with detoxification of the sample, there was also a significant increase in the biodegradability of the effluent.

4. Conclusions

Triphenylthiapyrylium cation has proven to be a very efficient photocatalyst to remove some pollutants from aqueous effluents. It absorbs UVA radiation and a part of the visible light (below 450 nm). It requires only atmospheric oxygen as a reagent and thus it could be considered for a green process. Although photocatalysis with TPTP⁺ is not able to achieve complete mineralisation of organic matter, detoxification and increased biodegradability of the effluent can be achieved. Hence, coupling TPTP⁺ photocatalysis with a biological treatment to deal with the remaining organic matter seems feasible.

The mechanism of TPTP⁺ photocatalysis appears to involve a photochemical electron transfer process. Although the process is thermodynamically feasible from the first singlet excited state, involvement of the triplet excited state seems more likely. Additional experiments are needed to confirm this point.

From the practical point of view, due to the limited stability on TPTP⁺ in neutral and basic media and to its difficult recovery at the end of the treatment, heterogenisation by adsorption of TPTP⁺ on a convenient solid support could be appropriate.

Acknowledgements

The authors want to acknowledge Universidad Politécnica de Valencia (Proyectos Interdisciplinarios), Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (project CTQ2006-14743-C03-02) and European Union (Feder Funds) for financial support.

References

- [1] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Appl. Catal. B* 37 (2002) 1–15.
- [2] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [3] T. Oppenlander, *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [4] I. Muñoz, J. Rieradevall, F. Torrades, J. Peral, X. Domenech, *Solar Energy* 79 (2005) 369–375.
- [5] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B* 42 (2003) 319–335.
- [6] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Jiménez, S. Espulgas, *Appl. Catal. B* 47 (2004) 219–256.
- [7] P.R. Gogate, A.B. Pandit, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501–551.
- [8] R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil, G. Schulz-Ekloff, *J. Photochem. Photobiol. A* 111 (1997) 65–74.
- [9] M.A. Miranda, F. Galindo, A.M. Amat, A. Arques, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 127–133.
- [10] J.P. Escalada, A. Pajares, J. Gianotti, W.A. Massad, S. Bertolotti, F. Amat-Guerri, N.A. García, *Chemosphere* 65 (2006) 237–244.
- [11] M.A. Miranda, A.M. Amat, A. Arques, *Catal. Today* 76 (2002) 113–119.
- [12] A.M. Amat, A. Arques, S.H. Bossmann, A.M. Braun, S. Göb, M.A. Miranda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1653–1655.
- [13] M.A. Miranda, H. García, *Chem. Rev.* 94 (1994) 1063–1089.
- [14] M.A. Miranda, F. Galindo, A.M. Amat, A. Arques, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 437–444.
- [15] A.M. Amat, A. Arques, M.A. Miranda, *Appl. Catal. B* 23 (1999) 205–214.
- [16] M.A. Miranda, M.L. Marín, A.M. Amat, A. Arques, S. Seguí, *Appl. Catal. B* 35 (2002) 167–174.
- [17] A.M. Amat, A. Arques, S.H. Bossmann, A.M. Braun, M.A. Miranda, R.F. Vercher, *Catal. Today* 101 (2005) 383–388.
- [18] M.A. Miranda, M.A. Izquierdo, R. Perez-Ruiz, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 2478–2482.
- [19] M. Alvaro, E. Carbonell, H. García, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 195–202.
- [20] M. Alvaro, E. Carbonell, V. Fornés, H. García, *New J. Chem.* 28 (2004) 631–639.
- [21] M. Alvaro, E. Carbonell, H. García, C. Lamaza, M.N. Pillai, *Photochem. Photobiol.* 3 (2004) 189–193.
- [22] A. García, A.M. Amat, A. Arques, R. Sanchís, W. Gernjak, M.I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, *Environ. Chem. Lett.* 4 (2006) 169–172.
- [23] A.M. Amat, A. Arques, H. Beneyto, A. García, M.A. Miranda, S. Seguí, *Chemosphere* 53 (2003) 79–86.
- [24] R. Wizinger, P.L. Urich, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 207.
- [25] B. Stoffler, G. Luft, *Chemosphere* 38 (1999) 409–412.
- [26] B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [27] A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2733–2737.
- [28] V. Sarria, S. Kenfack, O. Guillod, C. Pulgarín, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 159 (2003) 89–99.
- [29] D. Mantzavinos, E. Psillakis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 431–454.

Acridine yellow as solar photocatalyst for enhancing biodegradability and eliminating ferulic acid as model pollutant

Ana M. Amat^{a,*}, Antonio Arques^a, Francisco Galindo^b, Miguel A. Miranda^c,
Lucas Santos-Juanes^a, Rosa F. Vercher^a, R. Vicente^a

^aDepartamento de Ingeniería Textil y Papelera, EPSA-UPV, Universidad Politécnica de Valencia, Paseo Viaducto 1, E-03801 Alcoy, Spain

^bDepartamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, E-12071 Castellón, Spain

^cDepartamento de Química e Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Apartado 22012, E-46071 Valencia, Spain

Received 4 October 2006; received in revised form 5 December 2006; accepted 9 December 2006

Available online 19 January 2007

Abstract

The possibility of using acridine yellow G (AYG) as solar photocatalyst for wastewater treatment has been examined in this paper. A phenolic compound, namely ferulic acid, has been employed as target pollutant. The effect of pH, concentration of the substrate and photocatalyst has been investigated. Control of pH is critical in the process, as rate constants obtained at pH 3 ($k = 0.020 \text{ min}^{-1}$) were one order of magnitude higher than in basic media ($k = 0.002 \text{ min}^{-1}$ at pH 9), due to differences in the absorption spectrum in the UVA–vis region. Under acidic conditions, 80% removal of the substrate was achieved after 3 h irradiation, although TOC decrease was moderate (around 20%). Nevertheless important detoxification of the solution was measured, and the remaining organic matter showed an enhanced biodegradability. For this reason, a combination of AYG-driven solar photocatalysis with biological treatment seems a good approach to deal with these effluents. Experimental data are consistent with an electron transfer mechanism between the excited photocatalyst and the substrate: involvement of hydroxyl radicals can be ruled out, and photophysical measurements indicate a quenching of the fluorescence of AYG in the presence of ferulic acid. The rate constant for this process was obtained from the Stern–Volmer equation ($k_q = 4.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Finally, based on the Rehm–Weller equation, a $\Delta G = -22.8 \text{ kcal/mol}$ was calculated, indicating that the process is thermodynamically favourable.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Acridine yellow G; Ferulic acid; Photodegradation; Photocatalysis; Solar light; Oxidation; Fluorescence

1. Introduction

Contamination of wastewaters constitutes a very important environmental concern all over the World. The growth of human population, together with the increasing industrial activities, demand the development of new methods for management of those effluents that cannot be submitted to conventional biological, physical or chemical treatments. In this context, solar photocatalysis has important advantages, as it uses sunlight as energy source, avoids the use of toxic chemicals and requires simple installations [1]. This method

consists in the generation of highly oxidising species upon UVA or visible light absorption by a photocatalyst. The most widely employed photocatalytic systems are based on the Fenton reagent and solid semiconductors [2]. The former one consists in a mixture of iron(II) salts and hydrogen peroxide and can operate even in the dark, although its efficiency is greatly enhanced upon irradiation. Similar results have been described involving peroxides and other metallic cations, such as copper, manganese, chromium or even iron(III), which are generally named Fenton-like processes. As regards semiconductors, the most widely employed in heterogeneous solar photocatalysis is TiO_2 , which is able to absorb wavelengths below 385 nm.

Although satisfactory results have been achieved using the above systems, not only at laboratory scale but also at pre-industrial [3–6] or even industrial scale [7], the development of new sunlight absorbing photocatalysts still appears interesting. In particular, some organic dyes with photosensitising properties

* Corresponding author. Tel.: +34 966528471; fax: +34 966528410.

E-mail addresses: amat@txp.upv.es (A.M. Amat), francisco.galindo@qio.uji.es (F. Galindo), mmiranda@qim.upv.es (M.A. Miranda).

could be used for this purpose. Although research in this field remains rather scarce, some recent work has been published dealing with the use of organic compounds in the photo-oxidation of pollutants [8–10]. In this context, pyrylium and thiopyrylium derivatives have proved to be useful for environmental purposes [11]. In particular, 2,4,6-triphenylpyrylium cation (TPP⁺) is a well-known electron transfer photocatalyst that has been used in homogeneous phase for the oxidative degradation of phenolic pollutants, using sunlight as irradiation source. An important number of pollutants were successfully treated, either in homogeneous [12–15] or heterogeneous phase, with the photocatalyst supported onto zeolites [16] or silica gel [17]. Besides, TPP⁺ also works under artificial UV–vis irradiation [18–20]. Thiopyrylium cation has been successfully used as well [21,22]. Photophysical studies on the electron transfer process showed that the substrate is efficiently degraded only when it is a good TPP⁺ fluorescence quencher [12–15].

With this background, the present paper has explored the possibility of using acridine yellow G (AYG) (Scheme 1) as solar photocatalyst. This organic dye is commonly used in optics [23], medicine [24] and photovoltaic cells [25], due to its photophysical properties. Ferulic acid, a compound commonly found in food industry effluents, has been chosen as target pollutant, because its solar photodegradation catalysed by TPP⁺ has been widely studied [13,16,17]. Reactions have been performed using a solar simulator, in order to obtain more accurate and comparable data, and also under real sunlight in order to check the technical feasibility of the process. The possibility of coupling solar photocatalysis with a biological treatment has also been checked. Finally, photophysical studies based on quenching of the sensitizer fluorescence by the substrate have also been carried out, in order to gain insight into the mechanism of the process.

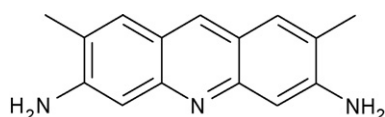
2. Experimental

2.1. Reagents

Acridine yellow G has been obtained from Aldrich. Ferulic acid (4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid) and cinnamic acid, were purchased from Aldrich and used as received. All the photocatalytic reactions were carried out in aqueous media (Milli-Q grade).

2.2. Solar reactions

Laboratory scale reactions were performed in open glass vessels. In every reaction the vessel was loaded with 250 ml of an aqueous solution of the substrate, whose initial concentration was 0.001 M. The concentration of acridine yellow was 10 mg/l. In order to make results as reproducible as possible,



Scheme 1. Chemical structure of acridine yellow G.

sunlight irradiations always started at 10:00 a.m. Magnetic stirring was kept all along the reaction time and water was added periodically in order to compensate for the evaporation loss. Samples were also irradiated with a solar simulator (Oriol Instruments, Model 81160 equipped with a 300W xenon lamp). The procedure described above for solar reaction was also followed in this case.

The reactions were scaled-up using a solar photoreactor Solardetox Acadus-2001 (Ecosystem) designed for decontamination of wastewaters, based on compound parabolic collector technology (CPC). It consisted of four borosilicate tubes (internal diameter, 29.2 mm, external diameter 32.0 mm), through which the solution to be treated was circulated. Two aluminum parabolic mirrors concentrated the solar radiation in the axis of each tube. The photoreactor had a total surface of 0.26 m², and the irradiated volume was 1.83 l. The surface had a dihedral angle of 30° with the horizon and was left in a sunny place with a southern orientation, in order to optimise exposure to sunlight. The reactor was equipped with a radiometer (Acadus 85), which measured the received UVA radiation (accounting for ca. 7% of the total solar energy); the accumulated values were obtained for any reaction period by means of a programmable logic controller (PLC). For every experiment, a reservoir was charged with 4 l of the solution containing the photocatalyst and the pollutant. Then, this mixture was continuously pumped into the photoreactor, and after exposure to sunlight it was recirculated back to the reservoir. Samples were periodically taken in order to be analysed.

2.3. Analysis

Degradation of the substrates was analysed by liquid chromatography. Samples were taken from the reaction mixture and filtered through glass fibre. Then they were injected into the HPLC (Perkin-Elmer Autosystem XL equipped with a diode-array detector and a Split injector). A LiChrosphere 100 RP-18 column was employed, and the flow rate of the mobile phase was 1 ml/min. A gradient of a 0.01 M aqueous solution of sulfuric acid and methanol was used for elution. Detection was based on the absorption at 210 and 280 nm.

Total organic carbon (TOC) in the treated solution was determined by means of the Shimadzu model TOC-V CSH provided with an autosampler. Chemical oxygen demand (COD) was measured according to the dichromate method [26].

2.4. Biological assays

Respirometric assays were carried out using an activated sludge respirometer BM3-LAB (Neurtek) equipped with an oxygen sensor (WTW-Cell Ox). Oxygen uptake rate (OUR) was obtained from the concentration of oxygen in the activated sludge [27]. For short-term biological oxygen demand (BOD_{st}) determination, the biological reactor was loaded with 1 liter of active sludge and 10 ml of effluent. The BOD_{st} value was calculated by the integration of the obtained respirometric curve (OUR versus time) after addition of the sample.

In the inhibition of active sludge experiments, solid sodium acetate (1 g) was added to 500 ml of the active sludge in order to achieve the maximum oxygen uptake rate (OUR_{max}). Then, 250 ml of the aqueous solution of the effluent was added and the final oxygen consumption (OUR_f) was determined [28].

In parallel, toxicity was determined following established procedure, based on the luminescence of the bacteria *Vibrio fischeri* (ISO 11448) [29]. Reagents, bacteria and equipment required were supplied by Macherey-Nagel (BioFix Lumi).

2.5. Photophysical measurements

The steady-state fluorescence measurements were done with a Varian Cary Eclipse spectrofluorimeter, equipped with a xenon flash lamp. The samples (3 ml, AYG, 4×10^{-6} M, methanol) were placed into quartz cells (1 cm pathlength) and were air equilibrated. Cinnamic and ferulic acids were added as small volumes (typically microliters) of concentrated solutions in methanol. Excitation wavelength was set to 450 nm in all experiments. Fluorescence intensity was determined integrating the emission spectra from 460 to 700 nm.

3. Results and discussion

3.1. Photocatalytic degradation of ferulic acid

The aim of the first series of experiments was to establish the possible photocatalytic power of acridine yellow G (AYG). First, the photodegradation of ferulic acid catalysed by AYG was studied under irradiation with a solar simulator. Fig. 1 shows that a nearly complete abatement of the substrate was achieved in only 3 h. Controls run in the dark (AYG and ferulic acid) or in the absence of AYG resulted in no degradation of the substrate; this fact shows the photocatalytic role of this dye. Besides, AYG was not able to achieve a significant photodegradation of ferulic acid when the experiment was run in the absence of oxygen. Similar effects were previously observed with TPP^+ as catalyst, which were attributed to the role of oxygen as the final electron sink in the process [13].

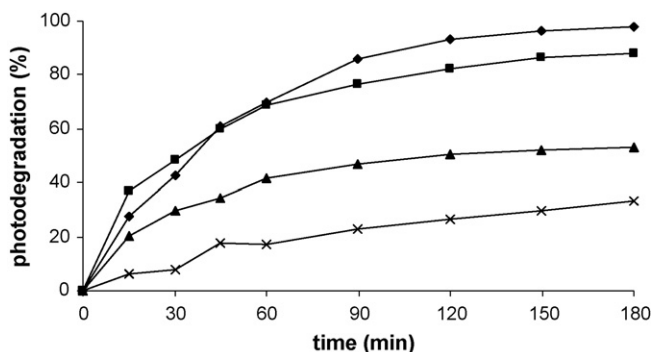


Fig. 1. Photodegradation of ferulic acid (250 ml, 0.001 M) in solar simulator in the presence of acridine yellow G (10 mg/l) at different pH values: 2.2 (◆), 3.9 (■), 6.9 (▲), and 9.0 (×).

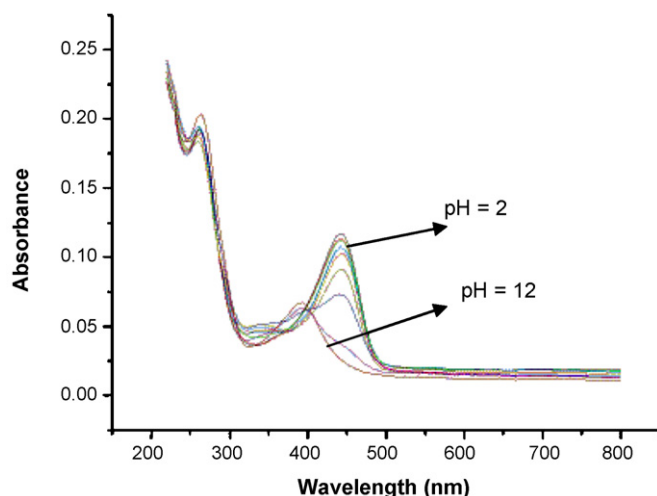


Fig. 2. UV-vis spectra of AYG taken at different pH values between 2 and 12.

The absorption of AYG in the UVA-vis region of the solar spectrum was found to be strongly dependent on the pH of the medium (Fig. 2), as expected for a pH indicator [24]. The strong band with $\lambda_{max} = 440$ nm decreased with increasing pH values; from these measurements a pK_a value of ca. 9.9 was determined for AYG. Being this band the only one overlapping with the solar spectrum at the Earth surface, an increase in the pH should result in a reduction of the number of photons absorbed by AYG and a consequent loss of efficiency of the process.

Fig. 1 shows that, in agreement with expectations, the reaction was very fast at acidic pH with nearly complete elimination of the substrate, while at basic pH the reaction rate decreased, and only 33% of abatement was reached after 3 h.

The decrease of ferulic acid concentration was adjusted to a pseudo-first order kinetics, and the apparent rate constants were calculated at all the studied pHs. In acidic medium (pH of 2.2 and 3.9) the rate constant was ca. 0.020 min^{-1} , clearly higher than that obtained in neutral medium (0.008 min^{-1} at pH 6.9) and one order of magnitude higher than at pH 9 (0.002 min^{-1}).

Although some TOC decrease was detected during the oxidative process, especially at acidic pH, results were in all cases far from total mineralisation of the organic matter (Table 1). This fact could be due to the formation of partially oxidised organic intermediates. As a matter of fact, HPLC analysis indicated the presence of at least 20 such intermediates; the major ones were identified as caffeic acid, vanillic acid and vanillin, which could be produced by demethylation or cleavage of the double bond. At the end of the reaction, organic acids such as oxalic or formic were also identified. Most of

Table 1
TOC decrease during the photocatalytic degradation of ferulic acid, catalysed by acridine yellow G at different pH

pH	Initial TOC (mg/L)	final TOC (mg/L)	Decrease (%)
2.3	120	82	29
3.9	117	91	22
6.9	120	118	2
9.0	115	114	1

The TOC due to the AYG is nearly negligible (less than 5% of the initial value).

these compounds were also detected in the degradation of ferulic acid by ozone and using triphenylpyrylium as photocatalyst [13].

The effect of the concentration of acridine yellow G was studied by employing three different values: 6, 10 and 15 mg/l. Fig. 3a shows that, although increasing concentrations of the photocatalyst resulted in a faster abatement of the substrate, differences were not very remarkable. The calculated first order rate constants were 0.015, 0.019 and 0.026 min⁻¹, respectively, and the photodegradation after 3 h irradiation was between 79% and 96%. To clarify this point, the amount of ferulic acid degraded per mg of photocatalyst was determined (Fig. 3b); these data indicate that the reaction containing the lowest concentration of AYG was the most efficient one. This is a well known effect, which has been explained by considering that photons are the actual limiting reagent [30]; in other words, at sufficient high concentrations all photons within a given wavelength range are absorbed, and no benefit is derived from increasing the dye concentration. In order to confirm this statement, the molar absorption coefficient of AYG at 440 nm was calculated in aqueous acidic medium (pH 3); a value of $17.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ was obtained, what indicates that even at the lowest concentration of photocatalyst (6 mg/l) more than 99.9% of the radiation having this wavelength is absorbed.

In parallel, the effect of substrate concentration was also tested. Although kinetic data showed that the rate constant obtained for a 0.0005 M solution of ferulic acid was clearly higher than that calculated for 0.0015 M (0.043 min⁻¹ versus 0.016 min⁻¹), the reaction was so fast that degradations above

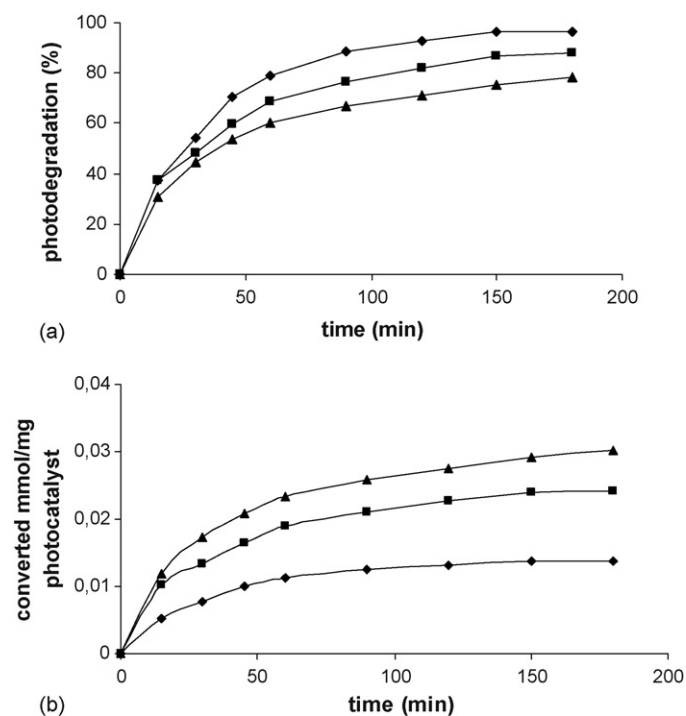


Fig. 3. Photodegradation of ferulic acid (250 ml, 0.001 M) in solar simulator in the presence of different amounts of acridine yellow G: 15 mg/l (◆), 10 mg/l (■), and 6 mg/l (▲). (a) Relative data; (b) converted mmol/mg of photocatalyst for each reaction.

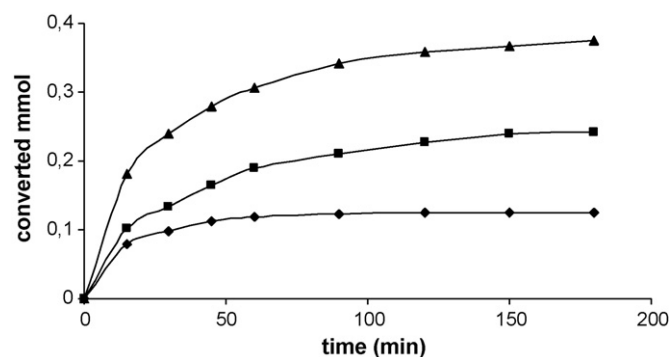


Fig. 4. AYG-catalysed (10 mg/l) photodegradation of different concentrations of ferulic acid: 0.0005 M (◆), 0.001 M (■), and 0.0015 M (▲). Y-axis represents the converted mmol in the reaction.

80% were reached in both cases. Hence, the conversion was also calculated in mmol (Fig. 4), showing that higher amounts of ferulic acid were degraded in the most concentrated solution. Thus, the treatment of wastewater containing higher amount of pollutant would be more efficient.

Being the final goal of this work to use AYG as solar photocatalyst, the degradation of ferulic acid was also studied under real sunlight. Preliminary small scale experiments indicated that 80% photodegradation was achieved after only 2 h of sunlight exposure (data not shown). Hence, the reaction was scaled up, using the solar photoreactor described in the experimental section. The results are shown in Fig. 5, where the relative TOC, COD and substrate concentration are plotted versus $t_{30 \text{ W}}$. This parameter is a convenient method to normalise the changing irradiation conditions typical of solar experiments: first the accumulated UV-radiation received by the photoreactor is measured with a radiometer, and then $t_{30 \text{ W}}$ is calculated by considering an average intensity of 30 W [31]. Eq. (1) has been used in the $t_{30 \text{ W}}$ (in s) calculations, where UV_{ac} is the accumulated solar radiation (J/m^2), V_i the irradiated volume (l), 30 refers to 30 W/m² and V_t the total volume (l):

$$t_{30 \text{ W}} = \frac{UV_{ac} V_i}{30 V_t} \quad (1)$$

Fig. 5 shows that an efficient removal of ferulic acid occurred during the first stages of the reaction, as less than 40%

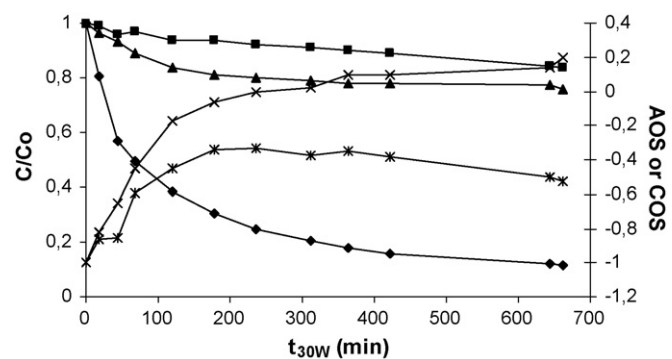


Fig. 5. Photodegradation of ferulic acid catalysed by AYG under real solar irradiation. Experiment carried out in a solar photoreactor. Left Y-axis, given in relative units, (◆) ferulic acid concentration, (▲) COD and (■) TOC. Right Y-axis, AOS or COS (×) and AOS (*).

of the initial compound remained in the solution after 2 h of solar irradiation. After longer periods of time, 95% elimination of ferulic acid was accomplished. In agreement with the smaller scale experiments, TOC decrease was only moderate (around 20%). Unsaturated moieties are known to be better electron acceptors than aliphatic compounds, and thus partially oxidised organic intermediates (e.g. carboxylic acids) might be responsible for the remaining TOC. As a matter of fact, the carbon oxidation state (COS) associated with the process was estimated by means of Eq. (2), where TOC_0 is the initial total organic carbon of the solution and COD is the chemical oxygen demand at the sampling time (both parameters expressed as mg/l). Note that in this formula, CO_2 eliminated from the solution (with an oxidation state 4+) is also considered in the calculation. As shown in Fig. 5, there was a fast oxidation during the first 2 h of irradiation; then the COS only suffered a slow increase:

$$\text{COS} = 4 - 1.5 \frac{\text{COD}}{\text{TOC}_0} \quad (2)$$

The photocatalytic process results in an important elimination of the substrate, although a number of organic intermediates are formed, resulting in a limited decrease of TOC. This is a clear example of a process, in which combination of solar photocatalysis with a biological treatment could be a good strategy to manage the effluent. In this context, the average oxidation state (AOS) parameter has been used to indicate variations in the composition of the effluent that could result in changes in biodegradability/toxicity of the solution [32]. The AOS value can be calculated by Eq. (3); this is similar to that employed for COS, but with TOC determined at the sampling time, and thus, only organic matter remaining in the solution is used in the calculation. Hence, AOS is not an indicator of the efficiency of the oxidative process, but it indicates variation in the composition of dissolved organic matter. Fig. 5 indicates that there is a very important AOS variation during the first 200 min irradiation; hence, performing biological measurements to determine toxicity/biodegradability of the organic matter appears to make sense:

$$\text{AOS} = 4 - 1.5 \frac{\text{COD}}{\text{TOC}} \quad (3)$$

First, inhibition of activated sludge respiration was used to check the toxicity of the solution. Results indicated that neither ferulic acid nor acridine yellow G had a significant effect on the activity of the sludge and, consequently, no toxicity was determined according to this method. For this reason, a more sensitive assay, based on the luminescence of the bacteria *V. fischeri* was employed. Table 2 shows that according to this experiment there is a very important detoxification, from initial values of 77% to finish with only 11% toxicity. Experiments carried out with AYG in the absence of ferulic acid showed no toxicity.

Activated sludge respirometry was used to determine the biodegradability of the sample. A good indicator of the presence of readily biodegradable organic matter is BOD_{st} [27]. Table 2 indicates that ferulic acid, despite its lack of toxicity

Table 2

Values of toxicity (according to the luminescence method) and BOD_{st} obtained after elimination of ca. 50% of ferulic acid ($t_{30 \text{ w}} = 68 \text{ min}$) and after AOS stabilisation ($t_{30 \text{ w}} = 420 \text{ min}$) in a photo-oxidation of ferulic acid by AYG

$t_{30 \text{ w}}$ (min)	Toxicity (%)	BOD_{st} (mg/l)
0	77	9
68	34	45
420	11	83

Initial data are also given.

towards activated sludge, showed a very poor biodegradability; thus, it can be considered a persistent compound. In this case, the photocatalytic treatment results in an increase in the BOD_{st} of nearly one order of magnitude. Although the accuracy of the numerical values obtained in these biological assays should not be overemphasized, the trends clearly indicate that there is an important detoxification and an increase in the biodegradability of the sample. Thus, the combination of photocatalysis with biological treatment seems rather interesting.

3.2. Mechanistic studies

Irradiation experiments were carried out in the presence of *t*-butanol, a well-known radical scavenger [33]. If hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) were involved in the process, a significant decrease in the reaction rate should be expected. Experimental results indicated that the influence of *t*-butanol was not important on the process, as results were coincident when the process was carried out with or without this radical scavenger; hence, the mechanism might involve a direct interaction between the photocatalyst and the substrate, without decomposition of water into hydroxyl radicals. An alternative probe for these radicals is benzoic acid, which is converted into hydroxybenzoic acid when reacting with $\bullet\text{OH}$ [34]. As a matter of fact, this product was not even detected by careful HPLC analysis after irradiation of an aqueous mixture of benzoic acid and AYG.

In order to gain further insight into the reaction mechanism, steady-state emission measurements were performed. Direct interactions between the photocatalyst excited state and the substrate should be revealed by means of quenching experiments. For this purpose, the fluorescence intensity of the dye was measured in the presence of increasing amounts of ferulic acid. Application of the Stern–Volmer relationships (Eqs. (4) and (5)) allowed us to determine the extent of quenching [35]:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{\text{sv}}[\text{Q}] \quad (4)$$

$$K_{\text{sv}} = k_{\text{q}}\tau \quad (5)$$

In Eq. (4), I_0 represents the fluorescence intensity of the excited dye in the absence of quencher, while I is the intensity in the presence of a given concentration of quencher, denoted by [Q]. A linear fit of I_0/I versus [Q] yields K_{sv} , which is the Stern–Volmer constant. If the singlet lifetime of the dye is known (τ in Eq. (5)), the bimolecular quenching rate constant can be calculated (k_{q}).

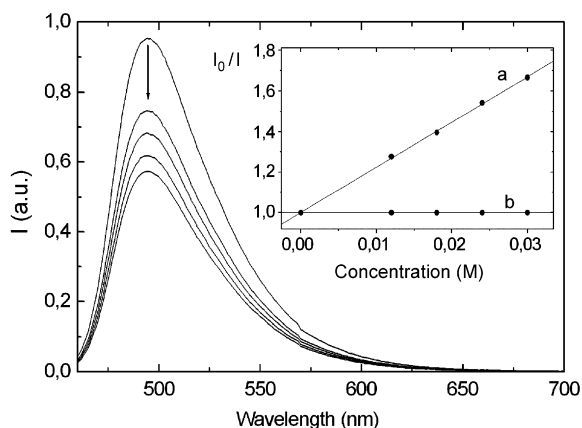


Fig. 6. Fluorescence quenching of AYG (4×10^{-6} M, methanol) in the presence of increasing concentration of ferulic acid (from the top: 0, 0.012, 0.018, 0.024 and 0.030 M). Excitation wavelength: 450 nm. Inset: Stern–Volmer plots for ferulic acid (a) and cinnamic acid (b) as quenchers.

Emission of AYG in methanol is characterised by a broad spectrum with maximum at 495 nm, upon excitation at 450 nm. Addition of incremental amounts of ferulic acid resulted in a progressive decrease of the fluorescence intensity (Fig. 6). The plot of I_0/I versus quencher concentration yielded a straight line (Fig. 6, inset, line a) with a slope of $K_{sv} = 22.2 \text{ M}^{-1}$. According to the literature [36], the singlet lifetime of AYG in polar solvents is 5.1 ns. Based on this data and applying Eq. (5), the bimolecular quenching constant was calculated as $k_q = 4.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This indicates that a light mediated reaction from the first excited state (S_1) of AYG to the ground state (S_0) of ferulic acid may occur.

Fig. 7 shows that the excitation spectrum of AYG for the fluorescence emission at 510 nm is coincident with the absorption of the dye in acidic medium, suggesting that this is the active species for degradation of ferulic acid. As photo-oxidation of ferulic acid catalysed by AYG has been clearly established in the solar reactions and, on the other hand, the involvement of $\cdot\text{OH}$ has been ruled out, quenching of the

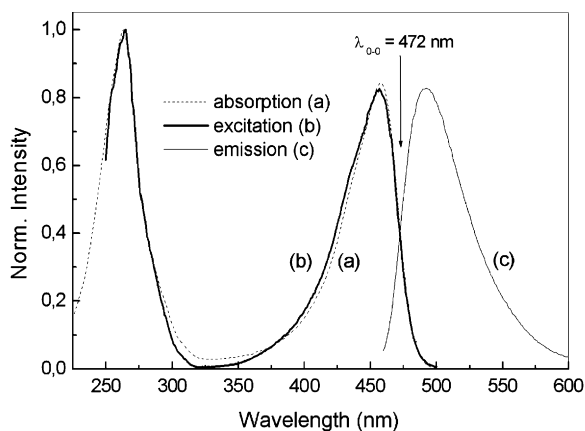


Fig. 7. Different spectra of the acidic species of acridine yellow G: (a) absorption spectrum, (b) excitation spectrum for the fluorescence emission at 510 nm, and (c) fluorescence spectrum. The intersection between b and c was found at 472 nm.

fluorescence must be associated to an electron-transfer process between the photocatalyst and the substrate.

In this context, the ΔG for the electron transfer can be calculated by means of the Rehm–Weller equation (Eq. (6)) [37]. The value of E_s (the energy of the first singlet excited state, S_1) can be obtained from the intersection of the excitation and the fluorescence emission spectra of the dye; in this case, $\lambda = 472 \text{ nm}$ (Fig. 7) is equivalent to $E_s = 60.2 \text{ kcal/mol}$. The redox potential of the substrate (E_{ox}) is 0.91 V (versus SCE) in the case of ferulic acid, as determined in a previous work [13]. Finally, E_{red} represents the reduction potential of AYG in its ground state; we have assumed that it is very close to that of acridine orange, -0.71 versus SCE [38]. With all this data, a value of $\Delta G = -22.8 \text{ kcal/mol}$ can be estimated for the electron transfer process between AYG and ferulic, indicating that the reaction is exergonic and thus, thermodynamically allowed

$$\Delta G = 23.06 \cdot (E_{ox} - E_{red}) - E_s \quad (6)$$

Similar calculations were performed with cinnamic acid. Although the structure is closely related to ferulic acid, the redox potential is much higher (1.91 V) due to the absence of electron-donating substituents. Hence, a $\Delta G = 2.3 \text{ kcal/mol}$ was calculated, indicating that the process is endergonic. As a matter of fact, cinnamic acid was not able to quench the fluorescence emission of AYG (Fig. 6, inset, curve b). Thus, the light mediated reaction of the first singlet excited state (S_1) of AYG with the ground state (S_0) of the substrate is feasible in the case of ferulic acid, but not with cinnamic acid. This is consistent with the failure of AYG to degrade cinnamic acid (0.001 M, 250 ml) upon sunlight irradiation.

All the above data indicate that an electron transfer process between the excited state of AYG and ferulic acid could be the mechanism for photo-oxidation of this substrate. Thermodynamic and photophysical data support this hypothesis. Based on fluorescence measurements, it appears feasible that the dye singlet excited state is the key chemical entity responsible for the process; however, at the present stage, involvement of the first triplet excited state (T_1) cannot yet be ruled out. Work is in process to address this issue by means of additional transient spectroscopic measurements.

4. Conclusions

Acridine yellow G has proved to catalyse efficiently the solar photodegradation of ferulic acid, a model pollutant. Nearly complete elimination of this contaminant can be achieved in only 3 h irradiation, although mineralisation is not accomplished. Although the concentrations of pollutant and photocatalyst have some influence on the reaction rate, pH is by far the most important parameter to be controlled, as the reaction occurs faster in acidic media. The partially oxidised solutions obtained by this process exhibit an enhanced biodegradability; thus a combination of solar photocatalysis with biological treatment appears to make sense. The use of AYG immobilised in a solid support could be a substantial improvement, as it could facilitate recovery/recycling of the photocatalyst and would increase its stability upon long-time sunlight exposure.

Experimental data indicate that hydroxyl radicals are not responsible for oxidation of the substrate. On the other hand, photophysical measurements are consistent with the electron transfer process between the excited photocatalyst and the substrate. Thermodynamic calculations support the feasibility of this mechanism.

Acknowledgements

The authors want to acknowledge Universidad Politécnica de Valencia (Proyectos Interdisciplinarios), Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (project PPQ2003-07596-C03-03 “FOTODETOX”) and European Union (Feder Funds) for financial support. Francisco Galindo thanks Spanish Ministerio de Educación y Ciencia for financial support (Ramon y Cajal Program).

References

- [1] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Appl. Catal. B* 37 (2002) 1–15.
- [2] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [3] A.M. Amat, A. Arques, M.A. Miranda, S. Seguí, *Solar Energy* 77 (2004) 559–566.
- [4] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, M.I. Maldonado, *Appl. Catal. B* 25 (2000) 31–38.
- [5] L.A. Perez-Estrada, M.I. Maldonado, W. Gernjak, A. Agüera, A.R. Fernandez-Alba, M.M. Ballesteros, S. Malato, *Catal. Today* 101 (2005) 219–226.
- [6] J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, S. Malato, J.W. Weber, *Appl. Catal. B* 53 (2004) 127–137.
- [7] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, P. Fernandez, J. Caceres, P. Trincado, J.C. Oliveira, M. Vincent, *Chemosphere* 47 (2002) 235–240.
- [8] R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil, G. Schulz-Ekloff, *J. Photochem. Photobiol. A* 111 (1997) 65–74.
- [9] V. Latour, T. Pigot, P. Mocho, S. Blanc, S. Lacombe, *Catal. Today* 101 (2005) 359–367.
- [10] J.S. Miller, *Water Res.* 39 (2005) 412–422.
- [11] M.A. Miranda, H. García, *Chem. Rev.* 94 (1994) 1063–1089.
- [12] A.M. Amat, A. Arques, M.A. Miranda, *Appl. Catal. B* 23 (1999) 205–214.
- [13] M.A. Miranda, F. Galindo, A.M. Amat, A. Arques, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 127–133.
- [14] M.A. Miranda, F. Galindo, A.M. Amat, A. Arques, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 437–444.
- [15] M.A. Miranda, M.L. Marín, A.M. Amat, A. Arques, S. Seguí, *Appl. Catal. B* 35 (2002) 167–174.
- [16] A.M. Amat, A. Arques, S.H. Bossmann, A.M. Braun, M.A. Miranda, R.F. Vercher, *Catal. Today* 101 (2005) 383–388.
- [17] M.A. Miranda, A.M. Amat, A. Arques, *Catal. Today* 76 (2002) 113–119.
- [18] A. Sanjuán, G. Aguirre, M. Alvaro, H. García, J.C. Scaiano, *Appl. Catal. B* 25 (2000) 257–265.
- [19] A.M. Amat, A. Arques, S.H. Bossmann, A.M. Braun, S. Göb, M.A. Miranda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1653–1655.
- [20] M. Alvaro, E. Carbonell, H. García, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 195–202.
- [21] M. Alvaro, E. Carbonell, V. Fornés, H. García, *New J. Chem.* 28 (2004) 631–639.
- [22] M. Alvaro, E. Carbonell, H. García, C. Lamaza, M.N. Pillai, *Photochem. Photobiol.* 3 (2004) 189–193.
- [23] W.R. Tompkin, R.W. Boyd, D.W. Hall, P.A. Tick, *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (1987) 1030–1034.
- [24] M. Teuber, M. Rögner, S. Berry, *Biochim. Biophys. Acta* 1506 (2001) 31–46.
- [25] V.P.S. Perera, P.K.D.D.P. Pitigala, P.V.V. Jayaweera, K.M.P. Bandaranayake, K. Tennakone, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13758–13761.
- [26] APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1998.
- [27] A.M. Amat, A. Arques, H. Beneyto, A. García, M.A. Miranda, S. Seguí, *Chemosphere* 53 (2003) 79–86.
- [28] A. García, A.M. Amat, A. Arques, R. Sanchís, W. Gernjak, M.I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, *Environ. Chem. Lett.* 4 (2006) 169–172.
- [29] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poulios, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 175 (2005) 29–38.
- [30] A.M. Amat, A. Arques, S.H. Bossmann, A.M. Braun, S. Göbb, M.A. Miranda, *Chemosphere* 57 (2004) 1123–1130.
- [31] M. Hincapié, M.I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, J.A. Sánchez-Pérez, M.M. Ballesteros, S. Malato, *Catal. Today* 101 (2005) 203–210.
- [32] S. Contreras, M. Rodríguez, F. Al Momeni, C. Sans, S. Espulgas, *Water Res.* 37 (2003) 3164–3171.
- [33] B. Stöffler, *G. Luft, Chemosphere* 38 (1999) 409–412.
- [34] K. Mopper, X. Zhou, *Science* 250 (1990) 661–664.
- [35] B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
- [36] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1993.
- [37] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* 8 (1970) 259.
- [38] M.S. Chen, J.R. Bolton, *Photochem. Photobiol.* 34 (1981) 537–547.

Involvement of triplet excited states in the electron transfer photodegradation of cinnamic acids using pyrylium and thiapyrylium salts as photocatalysts

M. Luisa Marín,^a Ana Miguel,^a Lucas Santos-Juanes,^b Antonio Arques,^b Ana M. Amat^b and Miguel A. Miranda*^a

Received 22nd February 2007, Accepted 16th May 2007

First published as an Advance Article on the web 4th June 2007

DOI: 10.1039/b702752d

The mechanistic pathway for degradation of cinnamic acids using 2,4,6-triphenylpyrylium as well as 2,4,6-triphenyl(thia)pyrylium salts (**1a,b**) as solar photocatalysts has been unambiguously established. Results obtained in steady-state experiments have been correlated with time-resolved photophysical studies. High percentages of photodegradation (60–70%) were achieved when aqueous solutions of caffeic and ferulic acids (**2a,b**) as model pollutants were submitted to irradiation in the presence of **1a,b**. Electron-transfer quenching of both the singlet and triplet excited states of **1a,b** by **2a,b** has been proved, and the quenching rate constants (close to diffusion control) have been determined. However, the percentages of singlet quenching by **2a,b**, even at relatively high concentrations of the model pollutants, is lower than 5%. In addition to this, growth of the signal corresponding to the pyranil radical occurs in the microsecond timescale, incompatible with the singlet state as precursor. Thus, photodegradation of **2a,b** mainly involves the triplet state of the photocatalysts.

Introduction

One of the environmental problems associated with olive and oil industry is the high concentration of phenolic compounds present into the wastewaters. This concentration is very variable depending on the olive species and the maturation period. However, it is always higher than 0.5 g l⁻¹, the highest limit allowing efficient biological degradation.^{1,2} Most phenolic compounds found in olive oil wastewaters belong to one of these three families: (1) cinnamic acids, (2) benzoic acids, and (3) tyrosol derivatives. Different methods to decrease the phenolic load of olive oil mill wastewaters have been used in the literature as, for instance, advanced oxidation methods.^{3–5} Among them, one of the most widely used is ozonation,^{6–7} either alone or together with UV-radiation.^{8,9} It is also possible to produce photodegradation of wastewaters under milder conditions using titanium dioxide^{10–13} or Fenton reagent.¹⁴

An alternative oxidation method that avoids the use of strong oxidising agents is solar photocatalysis.¹⁵ Some organic compounds can be used as photocatalysts providing they have absorption bands in the appropriate wavelength range.¹⁶ The combination of a solid support (e.g., a zeolite) and a photoactive guest (an organic photosensitiser, an inorganic semiconductor or a mixture of both) can work as a photocatalyst, where the high surface area and the adsorption process result in an increased efficiency. For practical purposes, the enhanced (photo)stability and the simplicity of work-up are major advantages. Heterogeneous photocatalysts are promising for the abatement of air and water pollution using solar light, as well as for de-NO_x and de-SO_x

processes, photoreduction of CO₂ by H₂O, photooxygenation of saturated hydrocarbons, photosplitting of water into hydrogen and oxygen, photogeneration of hydrogen peroxide and other photo-processes of much current interest, particularly in environmental sciences and for the development of renewable energy resources alternative to fossil fuels.¹⁷

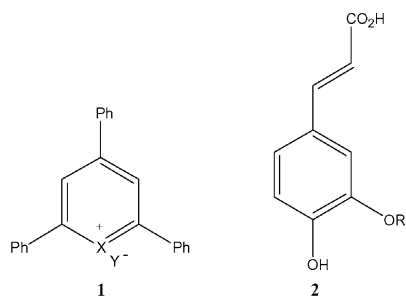
In this context pyrylium and thiapyrylium salts (**1a,b**) have proved to be very useful photocatalysts *via* electron-transfer mechanism.^{18,19} The methods based on the use of both salts require solar light and atmospheric oxygen, therefore they can be considered environment-friendly. They have been successfully synthesized inside the cavities of zeolites, giving rise to solid photocatalyst, with proven applicability in a variety of processes.^{17,20–24}

In previous papers we have reported the solar photodegradation of phenolic pollutants present in olive mill wastewater using 2,4,6-triphenylpyrylium.^{25–27} Nevertheless, the mechanistic pathway of the involved process is still not fully understood. In particular, the multiplicity of the excited state responsible for the electron transfer has not yet been established. In general, the triplet excited state is a more likely photosensitiser in view of its longer lifetime, however, in many cases it is the singlet the species responsible for the electron transfer process in both reductive and oxidative reactions.^{28–32} It has been previously shown that quenching of the singlet excited state of pyrylium salts by cinnamic acids is possible, however, it is not clear whether this process leads in our case to radical ions, and the parallel mechanism occurring from the excited triplet state has not been elucidated.

With this background, caffeic (**2a**) and ferulic (**2b**) acids have been chosen in the present paper as model pollutants belonging to the cinnamic acid derivatives, and 2,4,6-triphenylpyrylium (**1a**) as well as 2,4,6-triphenyl(thia)pyrylium (**1b**) as the solar photocatalysts (Chart 1). Results obtained in steady-state experiments have been correlated with time-resolved photophysical studies. From the obtained data the mechanistic aspects of photodegradation have been unambiguously established.

^aInstituto de Tecnología Química-Departamento de Química (UPV-CSIC), Avda de los Naranjos s/n, E-46022, Valencia, Spain. E-mail: mmiranda@qim.upv.es; Fax: +34963877809; Tel: +34963877807

^bDepartamento de Ingeniería Textil y Papelera. Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy. Plaza Ferrándiz y Carbonell, E-03801 Alcoy, Spain. E-mail: aamat@txp.upv.es



	X	Y		R
1a	O	BF ₄	2a	H
1b	S	ClO ₄	2b	CH ₃

Chart 1

Experimental

Materials

Caffeic and ferulic acids, as well as 2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate, were supplied by Aldrich and used as received without further purification.

2,4,6-Triphenyl(thia)pyrylium perchlorate was obtained according to the following experimental procedure: to a solution of 0.17 g of 2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate in 8 ml of acetone, an aqueous solution of sodium sulfide (10% w/w) was added until the mixture turned red. Then, the crude was acidified with perchloric acid (20% w/w). Upon addition of 8 ml of water, 2,4,6-triphenyl(thia)pyrylium perchlorate precipitated as a yellow powder. The solid was filtered and purified by recrystallisation.

Acetonitrile, used as solvent for photophysical experiments, was of HPLC quality from Merck. Water used in photophysical and photochemical experiments was deionised Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA).

Steady-state experiments

Reactions were performed in open glass vessels, loaded with 250 ml of an aqueous solution of acids (**2a** or **2b**), whose initial concentration was 0.001 M. The amount of photocatalyst (**1a** or **1b**) was 10 mg l⁻¹. Magnetic stirring was kept all along the reaction time, and water was added periodically in order to compensate the evaporation loss. Samples were irradiated by means of a solar simulator (Oriel Instruments, Model 81160 equipped with a 300 W xenon lamp).

Analysis of photodegradation reactions was performed by liquid chromatography. Samples were taken from the mixture, filtered through glass fibre and injected into the HPLC (Perkin Elmer Autosystem XL equipped with a diode-array detector and an autosampler). A LiChrosphere 100 RP-18 column was employed, and a gradient of a 0.01 M aqueous solution of sulfuric acid (A) and methanol (B) was used for elution (1 ml min⁻¹ flow rate); 100% of A was kept for 5 min, then, the concentration of B was increased up to 80% during the following 15 min. Detection was based on the absorption of **2a,b** at 280 nm.

Blank experiments showed that photodegradation does not take place in the dark nor in the absence of the photocatalyst.

Fluorescence measurements

Absorption measurements (UV/Vis) were performed on a Shimadzu UV-2101PC spectrometer.

Fluorescence spectra were recorded on a FS900 fluorimeter, and lifetimes were measured with a FL900 setup, both from Edinburgh Instruments. Lifetime measurements were based on single-photon-counting using a hydrogen flashlamp (1.5 ns pulse width) as excitation source. The kinetic traces were fitted by monoexponential decay functions using a re-convolution procedure to separate from the lamp pulse profile.

The solutions were purged with nitrogen for at least 15 min before the measurements. The absorbance of the solutions at the excitation wavelength (405 nm for **1a** and 420 nm for **1b**) was kept below 0.1. Cuvettes of 1 cm optical path length were employed, and experiments were performed at room temperature. For the quenching experiments, increasing amounts of **2a** or **2b** (from 1 × 10⁻³ to 1 × 10⁻² M) were added to the corresponding solution.

Laser flash photolysis experiments

Laser flash photolysis studies in the kinetic mode were carried out with a pulsed Nd:YAG SL404G-10 Spectron Laser Systems at the excitation wavelength of 355 nm. The single pulses were ~10 ns duration, and the energy was lower than 10 mJ pulse⁻¹. The detecting light source was a pulsed Lo255 Oriel xenon lamp. The laser flash photolysis system consisted of the pulsed laser, the Xe lamp, a 77200 Oriel monochromator, an Oriel photomultiplier tube (PMT) system made up of a 77348 side-on PMT tube, 70680 PMT housing and a 70705 PMT power supply. The oscilloscope was a TDS-640A Tektronix. The output signal from the oscilloscope was transferred to a personal computer.

In a typical experiment a solution of **1a** or **1b** (7 × 10⁻⁵ M) in acetonitrile was placed in a sealed cuvette and degassed with nitrogen for 15 min prior to excitation. All measurements were performed at room temperature (23 °C) in 1 cm optical path length cuvettes. As mentioned above for fluorescence, for the quenching experiments increasing amounts of **2a** or **2b** (from 2.3 × 10⁻⁵ to 4.7 × 10⁻⁴ M) were added to the solution.

Results and discussion

When aqueous solutions of acids **2a,b** containing photocatalysts **1a** or **1b** (10 mg l⁻¹) were submitted to irradiation with a solar simulator, high percentages of degradation (60–70%) were achieved in all cases after 3 h. To elucidate the mechanism operating in the photodegradation reaction, photophysical experiments were carried out.

From the literature, it is known that the fluorescence spectra of pyrylium (**1a**) and thiapyrylium (**1b**) salts, in acetonitrile solutions, are characterised by a typical emission band centred at 458 and 493 nm, respectively.^{25,32} Excitation bands are basically coincident with those of absorption spectra in both cases. Quantum yields of fluorescence are 0.47 for **1a** and 0.06 for **1b**.³⁴ The singlet lifetimes of **1a** and **1b** in CH₃CN were found to be 4.2 ns and 4.9 ns, respectively, the corresponding values in aqueous solutions were 4.6 and 4.2 ns.³³

After characterisation of the singlet excited state, dynamic quenching of the (thia)pyrylium salts fluorescence (measured

by time-resolved emission spectroscopy) by the acids (**2a,b**) was investigated. Results for deactivation of fluorescence lifetime of **1b** by caffeic acid (**2a**) in CH_3CN and aqueous solutions are shown in Fig. 1. Similar results were obtained in the other cases. The calculated quenching constants (k_q) were near diffusion-controlled rate both in CH_3CN (k_q ca. $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and water (k_q ca. $7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

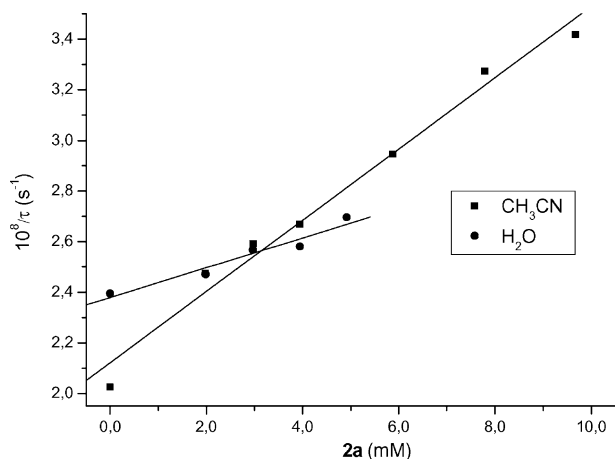


Fig. 1 Fluorescence quenching of photocatalyst **1b** by caffeic acid (**2a**) in CH_3CN and water.

To gain further insight into the reaction mechanism, laser flash photolysis (LFP) studies were performed. For experimental convenience, they were only carried out in deaerated acetonitrile solutions where triplet states live longer, thus allowing wider dynamic range for accurate measurements.

After excitation of pyrylium cation (**1a**) at 355 nm, a transient spectrum characterised by a broad absorption between 400 and 800 nm ($\tau = 6.3 \mu\text{s}$), assigned to the triplet state, was obtained (see Fig. 2).^{18,33} When increasing concentrations of caffeic or ferulic

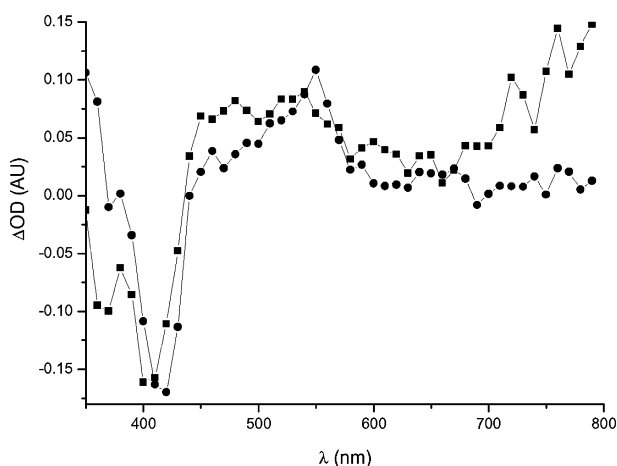


Fig. 2 Transient absorption spectra obtained from LFP ($\lambda = 355 \text{ nm}$) of **1a** ($7 \times 10^{-5} \text{ M}$) in degassed acetonitrile, recorded $3 \mu\text{s}$ after the laser pulse: (a) in the absence of quenchers (\blacksquare) and (b) in the presence of **2b** ($4.7 \times 10^{-4} \text{ M}$) (\bullet).

Table 1 Intersystem crossing quantum yields and deactivation of the triplet state of **1a,b** by the model pollutants **2a,b**

Photocatalyst	$\phi_{\text{ISC}}^{a,34}$	$\tau_T/\mu\text{s}$	Cinnamic acid	$k_q^b/\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1a	0.53	6.3	2a	1.3×10^{10}
1b	0.94	4.4	2a	4.9×10^9
1a	0.53	6.3	2b	9.7×10^8
1b	0.94	4.4	2b	8.9×10^9

^a Intersystem crossing in the absence of the quencher. ^b In CH_3CN .

acids were added, a decay of the triplet state together with the formation of a new transient species was observed.

The new band with a maximum at 550 nm was assigned to the pyranil radical according to the literature¹⁸ (see Fig. 2). No more signals were observed attributable to caffeic or ferulic radical cations, in the available spectral window.

Analogously, after excitation of thiapyrylium (**1b**) at 355 nm, the transient species assigned to the triplet state ($\tau = 4.4 \mu\text{s}$) was evident.³⁵ Upon addition of increasing amounts of caffeic or ferulic acids the triplet lifetime progressively decreased, the Stern–Volmer plot for dynamic quenching of triplet **1b** by acid **2b** is shown in Fig. 3. Calculated quenching constants for deactivation of the triplet state of the photocatalysts **1a,b** by acids **2a,b** are given in Table 1.

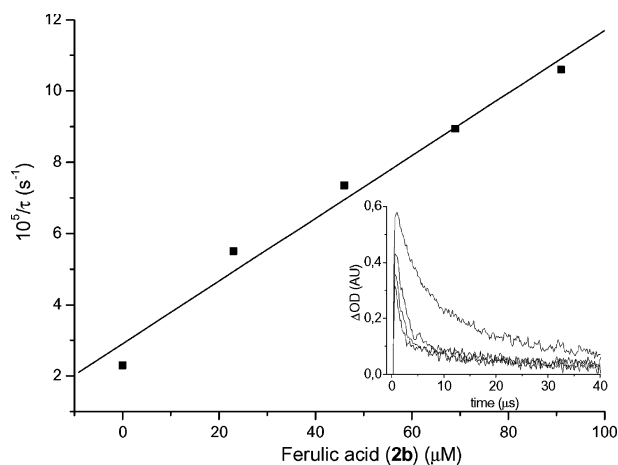
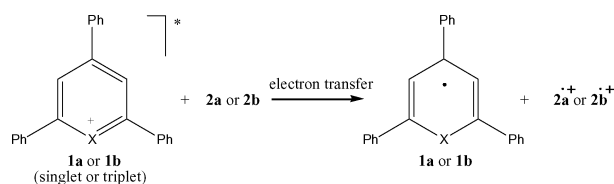


Fig. 3 Plot of the reciprocal triplet lifetime of **1b** versus **2b** concentration. Inset: decay traces of **1b** triplet recorded at 550 nm upon addition of increasing concentrations of **2b**.

At this stage, it was evident that both excited states (singlet and triplet) of photocatalysts **1a,b** are quenched by the two model pollutants (**2a,b**) (Scheme 1). In two cases (quenching of **1a** by caffeic and ferulic acids **2a,b**) the photoinduced electron transfer (PET) reaction was demonstrated by the appearance of the reduced form of **1a** (pyranil radical).



Scheme 1

To check if electron transfer is thermodynamically feasible from both excited states, the free energy changes associated with electron transfer from S_1 and T_1 ^{36,37} were calculated using the Rehm–Weller³⁸ equation (eqn (1)):

$$\Delta G \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} = 23.06[E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}^+) - E^*(\text{A}^+)] \quad (1)$$

Oxidation potentials for substrates **2a** and **2b** were taken from the literature.²⁵ According to the calculated values, PET is exergonic in all cases (Table 2).

To confirm that triplet state is formed in sufficient amount to be implicated in the photodegradation mechanism, it appeared interesting to calculate the relative contribution of the different singlet deactivation pathways under the reaction conditions employed in the steady-state and in the time-resolved experiments (see Table 3). It is interesting to note that if the triplet pathway is possible, it is also expected to be more efficient due to the higher triplet lifetime and the minimization of the back electron transfer.¹⁸

From Table 3, under steady-state conditions ($[\mathbf{1a,b}] = 10^{-3}$ M), quenching of the singlet state of **1a,b** by acids **2a,b** has a contribution of less than 5%. Conversely, intersystem crossing percentage is much higher (50% for **1a** and 90% for **1b**). Moreover, if the experimental conditions are chosen to minimize singlet quenching ($[\mathbf{1a,b}] = 10^{-4}$ M) intersystem crossing has an even higher contribution. Under these conditions triplet quenching is very fast (see Table 1) and a transient growth of the signal corresponding to pyranil radical is observed. To prove that appearance of the radical (max at 550 nm) is concomitant with disappearance of the triplet state both traces were recorded in the same timescale (see Fig. 4 for the reaction of **1a** with **2a**). From this figure it is evident that disappearance of the triplet is concomitant with appearance of pyranil radical (within *ca.* 2 μ s). Taking into account that the triplet corresponding to the thiapyrylium salt (**1b**) is also efficiently quenched (k_q *ca.* 10^9 M⁻¹ s⁻¹), and that intersystem crossing is even more efficient (>90%) for this catalyst,

Table 2 Thermodynamic calculations on the photoinduced electron transfer reaction between photocatalysts **1a,b** and pollutants **2a,b**

Photocatalyst	Cinnamic acid	$\Delta G(S_1)^a/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta G(T_1)^a/\text{kcal mol}^{-1}$
1a	2a	-40.8	-28
	2b	-38	-25
1b	2a	-42.6	-29
	2b	-40	-26

^a $E_{\text{red}}(\text{A}^+) = -0.29$ V (vs. SCE)³⁶; $E^*(\text{A}^+) \text{ ca. } 66$ (S_1) or 53 (T_1) kcal mol⁻¹^{18,37}; $E_{\text{ox}}(\text{D}) = 0.79$ (**2a**) or 0.91 (**2b**) V (vs. SCE).²⁵

Table 3 Relative contribution of the different pathways resulting in deactivation of the excited singlet of **1a,b** at two different concentrations of **2a,b** (CH₃CN)

Photocatalyst	Cinnamic acid	$[\mathbf{2a,b}]/\text{M}$	F ^a (%)	ISC (%)	Q ^b (%)
1a	2a or 2b	10^{-3}	45	51	4
1a	2a or 2b	10^{-4}	46	53	1
1b	2a	10^{-3}	6	89	5
1b	2b	10^{-3}	6	93	1
1b	2a	10^{-4}	5	94	1
1b	2b	10^{-4}	5	95	—

^a Fluorescence. ^b Singlet quenching.

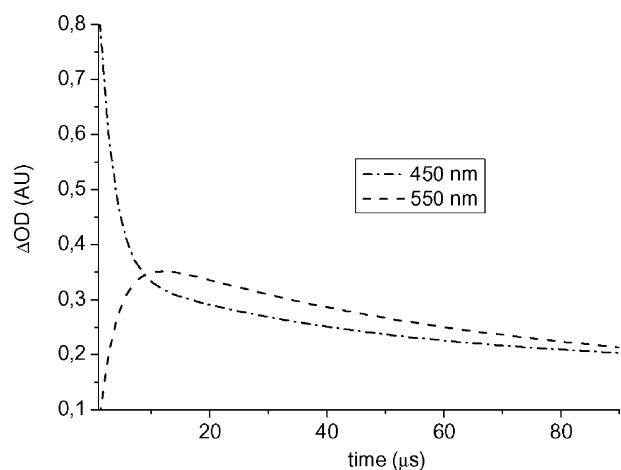


Fig. 4 Growth and decay profiles monitored at 450 and 550 nm, respectively upon 355 nm laser flash photolysis of pyrylium salt **1a** (7×10^{-5} M) in the presence of caffeic acid **2a** (3.5×10^{-5} M).

it is out of question that the photodegradation pathway in the case of **1b** also involves the triplet state.

Thus, the excited singlet state of (thia)pyrylium salts must have a minor (if any) contribution to the photodegradation of phenolic pollutants derived from cinnamic acids. This is supported by two facts: (i) the low percentages of singlet quenching by **2a,b** even at relatively high concentrations, and (ii) the observed growth of the signal corresponding to the pyranil radical in the microsecond timescale, incompatible with the singlet state as precursor, as its lifetime is three orders of magnitude shorter.

Conclusions

Photoinduced electron transfer is thermodynamically feasible from the excited singlet and triplet states of **1a,b**. Quenching of both states by **2a,b** has been proved, and quenching constants have been determined. Intersystem crossing represents more than 50% (**1a**) or 90% (**1b**) of singlet deactivation. Appearance of the pyranil radical signal occurs in the microsecond timescale concomitantly with triplet decay. Thus, photodegradation of **2a,b** mainly involves the triplet state of the photocatalysts.

Acknowledgements

Financial support from the MCYT (CTQ2004-03811 and CTQ2003-14743-C03-02), UPV (Project 2006-0227 and Grupos Interdisciplinares) and European Union (Feder funds) is gratefully acknowledged. A. M. thanks Spanish Ministerio de Educacion for a fellowship, L. S.-J. also wants to acknowledge the financial support of the Spanish Ministerio de Industria y Comercio (PETRI programme).

Notes and references

- 1 L. Martinez, Nieto, A. Ramos Cormenzana, M^a P. García Pareja and S. E. Garrido Hoyos, Phenolic compounds biodegradation of olive mill wastewater with *Aspergillus terreus*, *Grasas y Aceites*, 1992, **43**, 75–81.
- 2 M. Hamdi, Future prospects and constraints of olive mill wastewaters use and treatment: a review, *Bioprocess Eng.*, 1993, **8**, 209–214.
- 3 R. Andreozzi, G. Longo, M. Majone and G. Modesti, Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation

- coupled with anaerobic digestion, *Water Res.*, 1998, **32**, 2357–2368.
- 4 H. Debellefontaine, M. Chakchouk, M. Hamdi and J. N. Foussard, Complete treatment of olive oil mill wastewaters by a wet air oxidation process coupled with a biological step, *Environ. Technol.*, 1994, **15**, 323–332.
 - 5 F. Vigo and M. Cagliari, Photocatalytic oxidation on anaerobic biodegradation of model phenolic compounds, *Water Environ. Res.*, 1992, **64**, 268–273.
 - 6 F. J. Benitez, J. Beltrán-Heredia, J. L. Acero and T. González, Oxidation of vanillic acid as a model of polyphenolic compound present in olive oil wastewaters I. Ozonation process, *Toxicol. Environ. Chem.*, 1994, **46**, 37–47.
 - 7 F. J. Benitez, J. Beltrán-Heredia, J. Torregrosa and J. R. Dominguez, Aerobic treatment of black olive wastewater and the effect of an ozonation stage, *Bioprocess Eng.*, 1999, **20**, 355–361.
 - 8 F. J. Benitez, J. Beltrán-Heredia, J. L. Acero and T. Gonzalez, Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: ozone/UV radiation and H₂O₂/UV radiation, *Water Res.*, 1996, **30**, 1597–1606.
 - 9 F. J. Beltrán, J. F. García-Araya, J. Frades, P. Alvarez and O. Gimeno, Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters, *Water Res.*, 1999, **33**, 723–732.
 - 10 R. R. Bacsa and J. Kiwi, Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of *p*-coumaric acid, *Appl. Catal., B*, 1998, **16**, 19–29.
 - 11 P. A. S. S. Marques, M. F. Rosa, F. Mendes, M. Collares, Pereira, J. Blanco and S. Malato, Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors, *Desalination*, 1996, **108**, 213–220.
 - 12 M. R. Hoffmann, S. C. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 69–96.
 - 13 M. A. Fox and M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 341–357.
 - 14 F. Herrera, C. Pulgarin, V. Nadtochenko and J. Kiwi, Accelerated photooxidation of concentrated *p*-coumaric acid in homogeneous solution. Mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark, *Appl. Catal., B*, 1998, **17**, 141–156.
 - 15 J. Gimenez, D. Curco and M. A. Queral, Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up, *Catal. Today*, 1999, **54**, 229–243.
 - 16 R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil and G. Schulz-Ekloff, Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers, *J. Photochem. Photobiol.*, 1997, **111**, 65–74.
 - 17 A. Corma and H. Garcia, Zeolite-based photocatalysts, *Chem. Commun.*, 2004, 1443–1459.
 - 18 M. A. Miranda and H. Garcia, 2,4,6-Triphenylpyrylium tetrafluoroborate as an electron-transfer photosensitizer, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1063–1089.
 - 19 M. A. Miranda, M. A. Izquierdo and F. Galindo, Involvement of triplet excited states and olefin radical cations in electron-transfer cycloreversion of four-membered ring compounds photosensitized by (thia)pyrylium salts, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 4138–4142.
 - 20 M. Alvaro, E. Carbonell, V. Fornes and H. Garcia, Novel photocatalysts containing 2,4,6-triphenylthiopyrylium encapsulated within zeolites. Enhanced photocatalytic activity as compared to the pyrylium analogues, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 631–639.
 - 21 M. Alvaro, E. Carbonell, H. Garcia, C. Lamaza and M. Narayana, Ship-in-a-bottle synthesis of 2,4,6-triphenylthiopyrylium cations encapsulated in zeolites Y and beta: a novel robust photocatalyst, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, **3**, 189–193.
 - 22 M. Alvaro, E. Carbonell and H. Garcia, Photocatalytic degradation of sulfur-containing aromatic compounds in the presence of zeolite-bound 2,4,6-triphenylpyrylium and 2,4,6-triphenylthiopyrylium, *Appl. Catal., B*, 2004, **51**, 195–202.
 - 23 A. M. Amat, A. Arques, S. H. Bossmann, A. M. Braun, S. Gob and M. A. Miranda, A “camel through the eye of a needle”: Direct introduction of the TPP⁺ ion inside Y-zeolites by formal ion exchange in aqueous medium, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1653–1655.
 - 24 M. Alvaro Rodriguez, H. Garcia Gomez, C. Lamaza and M. Narayana Pillai, Thiopyryl cation and derivatives of same trapped in a zeolitic material, *PCT Int. Appl. WO 2003011456*, 2003.
 - 25 M. A. Miranda, F. Galindo, A. M. Amat and A. Arques, Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic pollutants derived from cinnamic acid with solar light. Correlation of the observed reactivities with fluorescence quenching, *Appl. Catal., B*, 2000, **28**, 127–133.
 - 26 M. A. Miranda, F. Galindo, A. M. Amat and A. Arques, Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light. Part II. Benzoic derivatives, *Appl. Catal., B*, 2001, **30**, 437–444.
 - 27 M. A. Miranda, M. L. Marín, A. M. Amat, A. Arques and S. Seguí, Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light. Part III. Tyrosol, and *p*-hydroxyphenylacetic acid, *Appl. Catal., B*, 2002, **35**, 167–174.
 - 28 R. Perez-Ruiz, M. A. Izquierdo and M. A. Miranda, Reductive PET Cycloreversion of Oxetanes: Singlet Multiplicity, Regioselectivity, and Detection of Olefin Radical Anion, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 10103–10108.
 - 29 R. Perez-Ruiz, S. Gil and M. A. Miranda, Stereodifferentiation in the Photochemical Cycloreversion of Diastereomeric Methoxynaphthalene-Oxetane Dyads, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 1376–1381.
 - 30 J. Mlcoch and E. Steckhan, Photochemically initiated, electron-transfer-catalyzed Diels–Alder reactions of electron-rich dienophiles, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 412–414.
 - 31 G. C. Calhoun and G. B. Schuster, The triplex Diels–Alder reaction of indene and cyclic dienes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 8021–8027.
 - 32 J. Kim and G. B. Schuster, Enantioselective catalysis of the triplex Diels–Alder reaction: addition of *trans*- β -methylstyrene to 1,3-cyclohexadiene photosensitized with (–)-1,1′-bis(2,4-dicyanonaphthalene), *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 9635–9637.
 - 33 F. Morlet-Savary, S. Parret, J. P. Fouassier, K. Inomata and T. Matsumoto, Excited state interactions of thiopyrylium salts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, **94**, 745–752.
 - 34 M. A. Miranda, M. A. Izquierdo and F. Galindo, Steady-state and time-resolved studies on oxetane cycloreversion using (thia)pyrylium salts as electron-transfer photosensitizers, *Organic Letters*, 2001, **3**, 1965–1967.
 - 35 M. A. Miranda, M. A. Izquierdo and R. Pérez-Ruiz, Direct photo-physical evidence for quenching of the triplet excited state of 2,4,6-triphenyl(thia)pyrylium salts by 2,3-diaryloxetanes, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 2478–2482.
 - 36 M. Martiny, E. Steckhan and T. Esch, Cycloaddition reactions initiated by photochemically excited pyrylium-salts, *Chem. Ber.*, 1993, **126**, 1671–1682.
 - 37 R. Searle, J. L. Williams, D. Demeyer and J. C. Doty, Sensitization of stilbene isomerization, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1967, **22**, 1165.
 - 38 D. Rehm and A. Weller, Kinetics of fluorescence quenching by electron and h-atom transfer, *Isr. J. Chem.*, 1970, **8**, 259–271.