

## INDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>5</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>7</b>
<b>RESUM</b>	<b>8</b>
<b>1.- INTRODUCCIÓN</b>	<b>9</b>
<b>1.1.- El agua es un recurso limitado</b>	<b>11</b>
1.1.1.- Agua fuente de vida, cuna de civilizaciones	11
1.1.2.- Escasez de agua	11
1.1.3.- Contaminación del agua	12
1.1.4.- Tratamientos convencionales de las aguas contaminadas	16
<b>1.2.- Procesos de oxidación avanzada</b>	<b>18</b>
1.2.1.- Basados en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20
1.2.1.1.- Reactivo de Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> )	20
1.2.1.2.- Reactivo de foto-Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV)	21
1.2.1.3.- Procesos tipo Fenton	21
1.2.1.4.- Fotooxidación con peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)	22
1.2.2.- Basados en O <sub>3</sub>	23
1.2.2.1.- Ozono con irradiación (O <sub>3</sub> + UV)	24
1.2.2.2.- Ozono con catalizadores (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> /Catalizador)	24
1.2.3.- Fotocatálisis	25
1.2.4.- Procesos de oxidación húmeda	26
1.2.5.- Tecnologías de ultrasonidos	27
1.2.6.- Otros AOPs	28
1.2.6.1.- Ultravioleta de vacío	28
1.2.6.2.- Radiólisis	28
1.2.6.3.- Haces de electrones	28
<b>1.3.- Sensibilizadores orgánicos</b>	<b>29</b>
1.3.1.- Mecanismos de actuación	29
1.3.2.- Tipos de sensibilizadores	30
1.3.3.- Aplicaciones de los sensibilizadores	31
1.3.4.- Sensibilizadores utilizados en fotocatálisis	32
1.3.4.1.- Sensibilizadores acoplados a fotocatalizadores	33
1.3.4.2.- Sensibilizadores actuando como fotocatalizadores	34
1.3.5.- Sensibilizadores a estudio para fotocatálisis	37
1.3.5.1.- El amarillo de acridina G (AYG)	37
1.3.5.2.- El catión 2,4,6-trifenilpirilio (TPTP)	38
<b>1.4.- Antecedentes y trabajos anteriores</b>	<b>39</b>
1.4.1.- El catión trifenílpirilio	40
1.4.2.- Fotocatálisis homogénea con sales de pirilio	43
1.4.3.- Estudios fotofísicos	46
1.4.4.- Fotocatálisis heterogénea I: Sales de pirilio soportadas en gel de sílice	48
1.4.5.- Fotocatálisis heterogénea II: Sales de pirilio soportadas en zeolitas	49

1.4.6.- Fotocatálisis heterogénea III: Sales de pirilio soportadas en sepiolitas	52
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>55</b>
<b>2.- OBJETIVOS</b>	<b>72</b>
<b>2.1.- Objetivos</b>	<b>74</b>
<b>2.2.-Planificación de la investigación</b>	<b>74</b>
<b>3.- EXPERIMENTAL</b>	<b>77</b>
<b>3.1 .-Instrumental y técnicas de análisis</b>	<b>79</b>
3.1.1.- Simulador solar	79
3.1.2.- Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC)	79
3.1.3.- Analizador de carbono orgánico total (TOC)	80
3.1.4.- Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS)	81
3.1.5.- Respirómetro de fangos activos	82
3.1.6.- Analizador de la demanda química de oxígeno (DQO)	83
3.1.7.- Luminómetro	84
3.1.8.- Planta piloto de fotocatalisis solar	85
3.1.9.- Espectrofotómetro UV-visible	86
3.1.10.- Fluorímetros	86
3.1.11.- Láser	87
<b>3.2.- Condiciones de ensayo</b>	<b>88</b>
3.2.1.- Síntesis del catión tiopirilio	88
3.2.2.- Reacciones en laboratorio	89
3.2.2.1.-Estabilidad de los fotocatalizadores en disolución acuosa	89
3.2.2.2.- Degradación del ácido ferúlico	89
3.2.2.3.- En presencia de t-butanol	90
3.2.2.4.- Degradación del ácido benzoico	90
3.2.2.5.- En prtesencia de azida de sodio/ácido ascórbico	90
3.2.2.6.- Degradación del ácido cafeico	90
3.2.2.7.- Degradación del ácido cinámico	91
3.2.2.8.- Degradación de plaguicidas comerciales	91
3.2.3.- Reacciones en planta piloto	92
3.2.4.- Análisis biológicos	92
3.2.4.1.- Determinación de la toxicidad por inhibición de la respiración de fangos activos	92
3.2.4.1. Cálculo de la toxicidad por inhibición de la luminiscencia de bacterias <i>Vibrio fischeri</i>	94
3.2.4.3.- Medida de la demanda bioquímica de oxígeno a corto tiempo (DBOst)	95
3.2.5.- Análisis de los intermedios de reacción	96
3.2.6.- Estudios fotofísicos.	97
3.2.6.1.- Espectrofotometría de fluorescencia	97
3.2.6.2.- Fotólisis de destello láser	97
<b>4.- RESULTADOS</b>	<b>98</b>
<b>4.1.- Estabilidad de los fotocatalizadores en disolución acuosa</b>	<b>100</b>
4.1.1.- Estabilidad del catión tiopirilio	100
4.1.2.- Estabilidad del amarillo de acridina G	101

<b>4.2.- Actividad fotocatalítica</b>	<b>102</b>
4.2.1.- Reacciones con ácido ferúlico	102
4.2.1.1.- Usando como fotocatalizador el 2,4,6-trifeniltiopirilio (TPTP)	102
4.2.1.2.- Utilizando como fotocatalizador el amarillo de acridina G (AYG)	109
4.2.1.3.- Comparación de fotocatalizadores	114
4.2.2.- Reacciones con ácido cafeico	117
4.2.3.- Reacciones con ácido cinámico	120
<b>4.3.- Reacciones degradativas en planta piloto</b>	<b>122</b>
4.3.1.- Reacciones degradativas empleando tiopirilio como fotocatalizador	122
4.3.2.- Reacciones degradativas empleando amarillo de acridina G como fotocatalizador	124
4.3.3.- Parámetros de medida de la oxidación: estado de oxidación del carbono (EOC) y estado de oxidación promedio (EOP)	125
<b>4.4.- Estudios biológicos</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.27</b>
4.4.1.- Toxicidad frente a hongos activos	128
4.4.2.- Toxicidad frente a bacterias luminiscentes <i>Vibrio fischeri</i>	<b>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.29</b>
4.4.3.- Demanda bioquímica de oxígeno a corto tiempo	131
4.4.4.- Relación DBO/DQO	132
<b>4.5.- Principales intermedios de reacción</b>	<b>134</b>
4.5.1.- Principales intermedios en la degradación del ácido ferúlico	134
<b>4.6.- Estudios mecanísticos</b>	<b>136</b>
4.6.1.- Participación de especies transitorias como principales oxidantes	136
4.6.1.1.- En presencia de t-butanol	137
4.6.1.2.- Reacciones con ácido bezoico	138
4.6.1.3.- En presencia de azida de sodio/ácido ascórbico	139
4.6.2.- Estudios fotofísicos	140
4.6.2.1.- Espectros de absorción y de emisión del tiopirilio	140
4.6.2.2.- Espectros de absorción y de emisión del amarillo de acridina G	141
4.6.2.3.- Desactivación de la fluorescencia del tiopirilio	142
4.6.2.4.- Estudio termodinámico de la desactivación del singlete del tiopirilio por ácido ferúlico	144
4.6.2.5.- Desactivación de la fluorescencia del amarillo de acridina G	145
4.6.2.6.- Estudio termodinámico de la desactivación del singlete del amarillo de acridina G por ácido ferúlico	147
4.6.2.7.- Desactivación del triplete del pirolilio	147
4.6.2.8.- Desactivación del triplete del tiopirilio	151
4.6.2.9.- Estudio termodinámico de la desactivación de los tripletes del pirolilio y tiopirilio	153
4.6.2.10.- Desactivación del triplete del amarillo de acridina G	154
4.6.2.11.- Estudio termodinámico de la desactivación del triplete del amarillo de acridina G	157
4.6.2.12.- Discusión de los estudios fotofísicos	157
<b>4.7.- Aplicaciones de los fotocatalizadores en la degradación de plaguicidas comerciales</b>	<b>160</b>
4.7.1.- Sevnol® (Carbaril)	161
4.7.1.1.- Reacciones de degradación	161
4.7.1.2.- Pruebas de toxicidad	163
4.7.1.3.- Intermedios de reacción	164

4.7.2.- Metidación (Ultracid®)	165
4.7.2.1.- Reacciones de degradación	165
4.7.2.2.- Pruebas de toxicidad	168
4.7.2.3.- Intermedios de reacción	169
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>171</b>
<b>5.- CONCLUSIONES</b>	<b>173</b>
<b>6.- APORTACIONES CIENTÍFICAS</b>	<b>177</b>