

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2009/10

Trabajo de Fin de Carrera

**DESARROLLO DE ELECTRODOS PARA
DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA DE
AGUAS**

Autor: Vaquero González, Fernando

Directores: Marugán Aguado, Javier

Palma del Val, Jesús

Colaboradora: Pablos Carro, Cristina



El presente trabajo de investigación titulado “DESARROLLO DE ELECTRODOS PARA DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS” constituye la Memoria que presenta D. Fernando Vaquero González correspondiente a la asignatura TRABAJO FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los Laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de D. Javier Marugán Aguado y D. Jesús Palma del Val.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 28 de junio de 2010.

Fdo: D. Javier Marugán Aguado

Fdo: D. Jesús Palma del Val

Agradecimientos

Quiero dar mi más sincero agradecimiento a mis directores, Javier Marugán y Jesús Palma, por haberme dirigido este proyecto de fin de carrera. Por todas las atenciones, por el tiempo que han perdido conmigo, y sobre todo por su apoyo.

También me gustaría destacar la paciencia que ha tenido conmigo Cristina Pablos, sufridora constante de mis preguntas para la resolución de los distintos problemas surgidos a lo largo del proyecto.

A mi madre y hermanos, por su apoyo y constante confianza en mí durante todos estos años. En especial a mi hermana Gemma, por estar siempre ahí y orientarme en las decisiones más difíciles.

A todos mis compañeros y amigos de la universidad, sobre todo a Erika, Rubén y Leticia, porque sin todos vosotros, vuestros resúmenes, vuestros consejos, y vuestra ayuda seguro que no estaría escribiendo estas líneas.

A todos mis amigos de siempre, Víctor, Mario, Toño, Cricra,... y a todos los demás que siempre estáis ahí y nunca dudasteis de que sería capaz.

A todas mis compañeras del CAT, Beatriz, Gemma, Marisa y Nuria por hacerme las horas en el laboratorio mucho más llevaderas. En especial, quería agradecerle a Beatriz la ayuda prestada en el laboratorio durante la investigación.

A todos vosotros, GRACIAS.

A mi madre y mi hermana Gemma.

ÍNDICE

1	RESUMEN	1
2	INTRODUCCIÓN	3
2.1	ABASTECIMIENTO DE AGUA: PANORAMA MUNDIAL	3
2.2	MARCO LEGAL SOBRE REUTILIZACIÓN DE AGUAS DEPURADAS.....	3
2.3	TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES DE DESINFECCIÓN DE AGUAS.	4
2.4	TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN.	5
2.5	FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	5
2.5.1	<i>Fundamento.....</i>	5
2.5.2	<i>Fotocatalizadores.....</i>	6
2.5.3	<i>Fotocatalizadores inmovilizados.....</i>	7
2.6	DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS.....	8
2.7	FOTOELECTROCATÁLISIS.....	9
2.7.1	<i>Fundamento.....</i>	9
2.7.2	<i>La celda fotoelectrocatalítica.....</i>	10
2.7.3	<i>Fotocorriente.....</i>	11
2.7.4	<i>Aplicaciones.</i>	12
3	OBJETIVOS	13
4	METODOLOGÍA.....	14
4.1	PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO.	14
4.2	CELDA FOTOELECTROCATÁLÍTICA.	15
4.3	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA.	17
4.4	REACCIONES FOTOCATALÍTICAS Y FOTOELECTROCATÁLÍTICAS.....	18
4.4.1	<i>Reacciones de Desinfección Bacteriana.</i>	18

4.4.2	<i>Reacciones de Degradación de Contaminantes</i>	22
4.5	MEDIOS DE REACCIÓN EMPLEADOS.....	24
4.6	ACTINOMETRÍAS.....	25
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
5.1	CÁLCULO DE LA POTENCIA DE IRRADIACIÓN.....	26
5.2	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO.....	27
5.2.1	<i>Electrodo de trabajo Ti calcinado</i>	27
5.2.2	<i>Electrodo de trabajo Ti/TiO₂</i>	30
5.2.3	<i>Electrodo de trabajo ITO 100 Ω/TiO₂</i>	32
5.2.4	<i>Electrodo de trabajo ITO 10 Ω/TiO₂</i>	34
5.2.5	<i>Comparativa electroquímica de los electrodos de trabajo</i>	35
5.3	REACCIONES CON EL ELECTRODO Ti CALCINADO.....	38
5.3.1	<i>Oxidación de compuestos químicos</i>	38
5.3.2	<i>Desinfección Bacteriana</i>	43
5.4	REACCIONES CON EL ELECTRODO Ti/TiO ₂	48
5.4.1	<i>Oxidación de compuestos químicos</i>	48
5.4.2	<i>Desinfección bacteriana</i>	50
5.5	REACCIONES CON EL ELECTRODO ITO 100 Ω/TiO ₂	51
5.5.1	<i>Oxidación de compuestos químicos</i>	51
5.5.2	<i>Desinfección bacteriana</i>	54
5.6	REACCIONES CON EL ELECTRODO ITO 10 Ω/TiO ₂	56
5.6.1	<i>Oxidación de compuestos químicos</i>	56
5.6.2	<i>Desinfección bacteriana</i>	58
5.7	COMPARATIVA DE LOS DISTINTOS ELECTRODOS DE TRABAJO.....	60
5.7.1	<i>Oxidación de compuestos químicos</i>	60
5.7.2	<i>Desinfección bacteriana</i>	62
5.8	ESTUDIO DE DESACTIVACIÓN.....	64

6	CONCLUSIONES	66
7	BIBLIOGRAFÍA	68
	ANEXO I. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE TRABAJO A UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 100 MV·S⁻¹.....	71
➤	ELECTRODO DE TRABAJO Ti CALCINADO.....	71
➤	ELECTRODO DE TRABAJO Ti/TiO ₂	71
➤	ELECTRODO DE TRABAJO ITO 100 Ω/TiO ₂	72
➤	ELECTRODO DE TRABAJO ITO 10 Ω/TiO ₂	72
	ANEXO II. AMPEROMETRÍAS DE LAS REACCIONES PEC.	73
➤	ELECTRODO DE TRABAJO Ti CALCINADO.....	73
➤	ELECTRODO DE TRABAJO Ti/TiO ₂	74
➤	ELECTRODO DE TRABAJO ITO 100 Ω/TiO ₂	75
➤	ELECTRODO DE TRABAJO ITO 10 Ω/TiO ₂	76

1. RESUMEN

I RESUMEN

La contaminación de las aguas por microorganismos patógenos constituye uno de los problemas más importantes de la sociedad actual. La presencia de estos microorganismos en el agua genera, la mayoría de las veces, problemas agudos de salud, lo que junto a unas regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de desinfección de aguas. Los métodos convencionales presentan importantes inconvenientes como son la generación de subproductos tóxicos y la utilización de grandes cantidades de reactivos químicos. Por este motivo, cada vez más crecientemente se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación, destacando la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 por ser un proceso fotoquímico no selectivo y poder emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente de energía, unas condiciones de operación favorables y que no produce subproductos peligrosos ni residuos.

El empleo de catalizadores inmovilizados sobre un soporte provee una alternativa para suprimir la etapa de separación necesaria en los procesos fotocatalíticos con catalizador en suspensión, a costa de una reducción en el rendimiento del sistema. Una de las estrategias de mejora de la eficiencia fotocatalítica cuando se emplean catalizadores soportados consiste en la aplicación de potenciales eléctricos, con la finalidad de separar las reacciones anódicas y catódicas, reduciéndose drásticamente la recombinación electrón-hueco. A este proceso se le conoce como fotoelectrocatalisis o fotocatalisis asistida por potencial.

En el presente trabajo de investigación se han preparado diferentes tipos de electrodos fotocatalíticos, realizándose su caracterización electroquímica y evaluando su eficiencia fotocatalítica con el fin de estudiar la relación entre actividad y características electroquímicas. Además, se estudió la eficacia del proceso fotoelectrocatalítico en comparación con el proceso fotocatalítico, y utilizando los distintos electrodos preparados se determinaron las diferencias existentes entre las reacciones de oxidación de compuesto químicos y las de inactivación bacteriana, así como el efecto de la composición química del agua y la posible desactivación de los electrodos como consecuencia de su reutilización.

Los electrodos estudiados se diferencian en el soporte, empleándose titanio metal o vidrio conductor, y la fuente de TiO_2 , que puede ser por calcinación del soporte metálico o por recubrimiento del soporte con TiO_2 Degussa P25 mediante un proceso de recubrimiento por inmersión (electrodos particulados). Como resultado de la caracterización electroquímica de los electrodos se determina que un aumento de la radiación incidente se traduce en un aumento directo de la fotocorriente generada en el circuito externo; y que los potenciales a los que pueden trabajar de forma segura los electrodos dependen tanto del soporte como del método de preparación. Además, se concluyó que para los

electrodos particulados la fotocorriente registrada aumenta significativamente por la presencia de un compuesto orgánico como el metanol en el medio, mientras que no se observa ninguna variación importante para los electrodos preparados por calcinación.

En general, se observó que los resultados alcanzados en los procesos fotoelectrocatalíticos son superiores a los de los procesos fotocatalíticos correspondientes, lo que indica que la aplicación de un pequeño potencial ciertamente parece reducir la recombinación del par electrón-hueco, reflejado en un incremento de la velocidades de degradación de compuestos orgánicos e inactivación bacteriana.

Al realizar una comparación de las reacciones fotoelectrocatalíticas de degradación de compuestos orgánicos para los distintos electrodos de trabajo se pudo determinar una relación directa entre la actividad del catalizador y la fotocorriente registrada, sin embargo, en los procesos de desinfección dicha relación no se daba, no registrándose un mayor valor de fotocorriente para una mayor actividad fotocatalítica del catalizador.

Entre los procesos de degradación de contaminantes orgánicos y de desinfección bacteriana son muchas las diferencias existentes que impiden relacionar ambos procesos. Esto implica que no es posible utilizar un contaminante orgánico de fácil estudio para evaluar la actividad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica de los distintos electrodos. Esta diferencia de comportamiento puede ser consecuencia de la menor accesibilidad de las bacterias hacia el interior del catalizador dado el tamaño de estas, por lo que la actividad catalítica se reduce. Mientras que en las reacciones de degradación del compuesto orgánico, las moléculas del compuesto y sus subproductos tienen un pequeño tamaño que les permite atravesar la película de catalizador sin dificultad y llegar a los centros activos.

La presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos en bajas concentraciones en el agua hace que aparezca una competencia entre estas sustancias y el compuesto o bacteria a eliminar por las especies oxidantes, reduciéndose la velocidad de degradación o inactivación. Por el contrario, en electrolitos de concentración salina elevada el efecto es el opuesto, aumentando la actividad catalítica como consecuencia de la elevada conductividad del medio, a pesar de la existencia de cierta competencia entre los iones inorgánicos de la sal y el compuesto o bacteria a degradar por los radicales hidroxilo. Por lo que, la composición química del agua influye de forma importante en los procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos, reduciendo o aumentando la eficiencia de los mismos.

Finalmente, se realizó un estudio de la desactivación de los electrodos tras varios ciclos de reutilización, en el que se determinó que en los tratamientos fotocatalíticos de desinfección bacteriana no existe pérdida de actividad del catalizador. Por el contrario, en los procesos de degradación de compuestos químicos se observó una disminución de la actividad del catalizador, siendo la principal causa de la desactivación de los electrodos el bloqueo de los sitios activos del catalizador por moléculas del compuesto químico, sus intermedios u otras especies residuales.

2. INTRODUCCIÓN

2 INTRODUCCIÓN

2.1 ABASTECIMIENTO DE AGUA: PANORAMA MUNDIAL.

La protección y conservación de los recursos naturales constituye hoy en día una de las principales preocupaciones sociales. Entre estos recursos se destaca en primer lugar el agua como un bien preciado y escaso, lo que conduce a su adecuado uso y reciclaje, debido a que las normas legales imponen criterios cada vez más estrictos para obtener una mayor y mejor depuración de las aguas que están contaminadas.

El agua es indispensable para la vida y es necesario poner a disposición de los consumidores un abastecimiento satisfactorio (suficiente, inocuo y accesible), haciendo todo lo posible para obtener la mejor calidad que la tecnología permita. El acceso a agua potable y a medios adecuados de saneamiento está ligado directamente a la salud humana y al desarrollo. Más de mil millones de personas en el mundo carecen de acceso a un suministro fijo de agua para consumo y hay 2,4 mil millones de personas, más de un tercio de la población mundial, que no tiene acceso a un saneamiento adecuado. En los países en desarrollo, se estima que el 80 % de las enfermedades y más de un tercio de las muertes están asociadas a la utilización y consumo de aguas contaminadas. La hepatitis infecciosa, el cólera, la disentería y la fiebre tifoidea son ejemplos de enfermedades de transmisión hídrica, que representa un serio problema de salud pública (Guimarães y col., 2004). Con el suministro adecuado de agua potable y de saneamiento, la incidencia de contraer enfermedades y consiguiente muerte podrían reducirse hasta un 75 %.

2.2 MARCO LEGAL SOBRE REUTILIZACIÓN DE AGUAS DEPURADAS.

Un elemento clave para reducir el problema de la escasez de agua en los países desarrollados en los que la demanda de agua suele ser superior a los recursos existentes es la utilización de aguas con una calidad inferior que el agua potable para usos que no comprometan la salud de las personas y el medio ambiente.

Según la Directiva del Consejo Europeo 98/83/CE de 3 de noviembre de 1998 sobre la calidad del agua destinada a consumo humano y su trasposición en España en el Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el valor límite de concentración de bacterias *E.coli* en agua potable es 0 UFC/100 mL.

La necesidad que promueve la Directiva del Consejo Europeo 91/271/CEE de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas de obtener un agua depurada con una buena calidad en el vertido, puede relacionarse con las características que pudieran exigir ciertos usos aguas abajo. Existen casos donde el agua depurada solo con un tratamiento adicional de desinfección, puede ser adecuada para algunos usos de reutilización. En otros muchos casos se hace necesario un

tratamiento adicional más completo. En definitiva, la Directiva 91/271/CEE facilita la reutilización, no por ser un objetivo de la misma sino por crear un ámbito de mejora de la calidad de los efluentes depurados y un incremento del volumen de los mismos.

En un país como España con grandes desequilibrios territoriales en cuanto a balance hídrico y con una demanda y consumo de agua cada vez mayor, resulta necesario maximizar las posibilidades de reutilizar los recursos de agua dulce. La utilización de un determinado volumen de aguas regeneradas por unos usos concretos, permite liberar agua para otros usos que requieren una mayor calidad de la misma.

España cuenta con el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, respondiéndose así a la necesidad de contar con una regulación reglamentaria anteriormente anunciada en la Ley de las Aguas de 2001. Se trata de aumentar la disponibilidad de los recursos hídricos, permitiendo disponer del agua residual depurada, como recurso alternativo en determinados sectores y lograr así, un incremento de un treinta y cinco por ciento en el uso de agua regenerada en los próximos años (Corrochano,2008).

Con la serie de medidas introducidas por el Real Decreto 1620/2007, se establece el marco necesario para la reutilización de aguas residuales en unas condiciones que garanticen la salud de la población y del medio ambiente en general.

2.3 TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES DE DESINFECCIÓN DE AGUAS.

Debido a que la presencia de microorganismos patógenos en el agua genera, la mayoría de las veces, problemas agudos de salud, se da mucho énfasis en la desinfección del agua, una vez que ésta es químicamente apta para el consumo humano (Leal, 2005).

La desinfección consiste en la destrucción selectiva de los organismos que causan enfermedades. Su efectividad se juzga por la capacidad de controlar a los organismos indicadores que son las bacterias coliformes totales y fecales. Estos organismos son inocuos al ser humano, pero su presencia indica que organismos patógenos pueden estar presentes o haber sobrevivido al proceso de desinfección (Apella y Araujo, 2005).

Existen diferentes procesos para realizar la desinfección de un agua residual, ya sea por medio de agentes químicos, agentes físicos, radiación o medios mecánicos (Metcalf y Eddy, 2002). De todos ellos, los procesos basados en el uso de agentes químicos como el cloro y sus derivados o el ozono son los de mayor implantación comercial.

La mayoría de los agentes desinfectantes son especies fuertemente oxidantes o generan especies oxidantes como productos intermedios que reaccionan con compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua. Estos compuestos provocan la inactivación de los microorganismos por medio de reacciones químicas con los componentes celulares o con la estructura molecular.

2.4 TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN.

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento del agua (Litter, 2005).

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento convencionales. Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos no son suficientes para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley o por el uso posterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo al uso de las Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO's, PAO's) (Domènech y col., 2004).

Las TAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de eliminar contaminantes por oxidación, ya que generan especies transitorias con elevado poder oxidante, fundamentalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Litter, 2005).

Entre las TAO's más prometedoras se encuentra la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 como catalizador, que es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. El interés despertado se debe a diversas razones, entre ellas que a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, constituyendo un claro ejemplo de tecnología sostenible (Blanco y col., 2004a). Sin olvidar que las condiciones de operación en las que se lleva a cabo dicha técnica son favorables puesto que se requiere trabajar tanto a presión como a temperatura ambiente y a pH natural, sin la necesidad de aportar reactivos adicionales aparte del aire.

2.5 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

2.5.1 *Fundamento.*

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha (SC). En la región interfacial existente entre las dos fases (sólido excitado y solución) tienen lugar las reacciones simultáneas de oxidación y reducción para la destrucción de los contaminantes (Domènech y col., 2004).

Los fotocatalizadores poseen una configuración electrónica de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos "permitidos"; cada uno de estos intervalos es una "banda de energía prohibida" o *bandgap* (Eg). Las bandas que limitan el *bandgap* de

interés son la banda de valencia (BV), de menor energía y donde se encuentran electrones en estados no excitados del semiconductor, y la banda de conducción (BC), de mayor energía (Candal y col., 2004a). La absorción de fotones de energía igual o mayor que E_g ($h\nu \geq E_g$) por el fotocatalizador, promueve electrones (e^-) de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco (h^+) en la banda de valencia. Los pares e^-h^+ fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, recombinan rápidamente liberando el exceso de energía principalmente como calor y en algunos casos, con emisión de fotones.

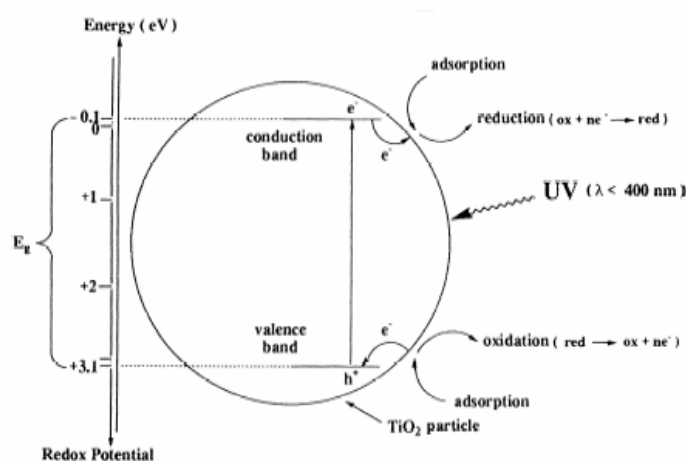


Figura 2.1. Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de TiO_2 (Herrmann, 1999).

La eficiencia del proceso se encuentra regida por la minimización de la recombinación electrón-hueco, así como por la potenciación de la transferencia electrónica en la interfase semiconductor-electrolito para capturar los electrones y/o huecos generados. La recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula, y puede ser suprimida en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos presentes en la fase fluida y adsorbidos en la superficie del fotocatalizador, generándose reacciones de oxidación y reducción simultáneas. Las especiesceptoras serán aquellas que presenten un déficit de electrones y las que se reduzcan por la captación de los electrones de la BC. Por otra parte, las especies donantes, con un exceso de electrones, se oxidan cediendo electrones a la BV. Las especies formadas que reaccionan para formar productos intermedios y finales, son de vida corta, lo que obliga a que los pasos importantes del proceso fotocatalítico ocurran en la interfase sólido semiconductor-solución (Herrmann, 1999).

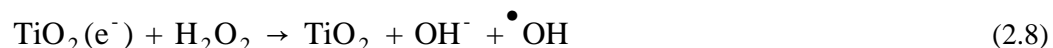
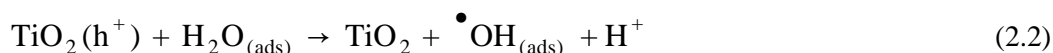
2.5.2 *Fotocatalizadores.*

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como fotocatalizadores, principalmente óxidos y sulfuros, como por ejemplo: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de éstos puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre

($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) (Herrmann, 1999; Domènech y col., 2004).

El TiO_2 producido por la compañía Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador no soportado más común en aplicaciones ambientales por su elevada actividad fotocatalítica (Blanco y col., 2004a; Domènech y col., 2004; Candal y col., 2004a).

Cuando un semiconductor como el TiO_2 se encuentra en suspensión en una disolución acuosa y es irradiado con luz UVA, se producen reacciones de oxidación a partir del agua, generando radicales hidroxilo (ecuación 2.2), y reacciones de reducción a partir del oxígeno molecular (ecuación 2.3-2.8) formando otras especies oxigenadas reactivas, como iones superóxido (ecuación 2.3) y su forma protonada (ecuación 2.5), que pueden conducir a la formación de peróxido de hidrógeno (ecuación 2.6), y éste también, a la formación de más radicales hidroxilos (ecuación 2.7 y 2.8) (Rincón y Pulgarín, 2004b).



2.5.3 *Fotocatalizadores inmovilizados.*

El uso de TiO_2 en suspensión es eficaz ya que proporciona elevado rendimiento, puesto que se dispone de mayor área superficial para la reacción, las suspensiones son sencillas de preparar y no requieren medidas especiales para su mantenimiento. Pero su uso en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación, aumentando el tiempo, la complejidad y el coste del tratamiento (Candal y col., 2004b; Mills y Lee, 2004). La etapa de separación puede eliminarse, a costa de una reducción en el rendimiento del sistema, utilizando TiO_2 soportado sobre un soporte sólido, como puede ser vidrio, diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales (Blanco y col., 2004b).

Además, la superficie del fotocatalizador se activa sólo si se ilumina, por lo que en suspensión es difícil irradiar a todas las partículas, ya que las más alejadas de las fuentes de luz están protegidas de la radiación. Por lo tanto, una limitación es la profundidad de penetración de la luz. En los sistemas en los que el catalizador está soportado, es posible obtener una configuración en la cual todas las partículas de catalizador estén iluminadas. Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos (Candal y col., 2004b):

- El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables.
- El soporte debe ser inerte al medio de reacción.
- Debe conseguirse una muy buena adherencia del TiO_2 al soporte; condición es crítica en el caso de purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua es importante.
- Debe garantizarse que la interacción del soporte con el catalizador sea beneficiosa, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
- La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado, asegurando que no tienen lugar fenómenos de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador.

En los sistemas que trabajan con el TiO_2 inmovilizado, el parámetro a determinar es el espesor óptimo de la capa de catalizador. El área interfacial es proporcional al espesor del catalizador cuando la capa es porosa, lo que se traduce en una mejora de la oxidación fotocatalítica al aumentar el espesor de la capa. Sin embargo, la resistencia interna a la transferencia de masa para los contaminantes y las especies fotogenerados (par electrón-hueco) también se incrementa con el espesor, lo que aumenta la posibilidad de recombinación del par y reduce la eficiencia (Dingwang y Ajay, 1999).

A pesar de ello, la necesidad de eliminar los costes de post-tratamiento para el caso de catalizadores en suspensión, hace fundamental la continuación de líneas de investigación en la aplicación y mejora de catalizadores inmovilizados para su aplicación comercial (Herrmann, 1999).

2.6 DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS.

Muchos estudios han demostrado la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea para la desinfección de una gran diversidad de microorganismos, así como para la degradación de una amplia variedad de compuestos orgánicos (Parsons y Byrne, 2004; Mills y Lee, 2004).

Al estudiar la actividad fotocatalítica del proceso se deben tener en cuenta las posibles diferencias existentes entre compuestos orgánicos y microorganismos. Las eficiencias obtenidas en las reacciones de degradación no siempre coinciden con los resultados obtenidos en las reacciones de desinfección, debido en gran parte a la diferencia de tamaños existentes. Además, cuando se trata de

microorganismos existe una dificultad añadida, ya que en muchos casos se desconoce el metabolismo interno y los procesos de interacción con el medio externo de los mismos (Blanco y col., 2004a).

El microorganismo utilizado en la mayoría de los estudios es la bacteria *Escherichia coli*, microorganismo indicador de contaminación fecal. Se trata de una bacteria Gram negativa, cuyo tamaño es del orden de micras. (Rincón y Pulgarín, 2003; Apella y Araujo, 2005).

Al poseer la bacteria *E.coli* una pared celular cargada negativamente, las reacciones de inactivación bacteriana deben llevarse a cabo a pH inferior a 6,5 ya que valores de pH superiores modifican la carga superficial del TiO_2 , transformándola en negativa. Si esto ocurre, el acercamiento entre microorganismo y catalizador estaría desfavorecido (Gumy y col., 2006). Otros factores, como tipo y tamaño de microorganismo y catalizador o la composición química de la disolución también afectan a esta interacción, y por tanto influyen en la velocidad de desinfección.

En desinfección, los principales inconvenientes de la fotocatalisis heterogénea están asociados a la lenta cinética del proceso y a la falta de efecto residual, aunque este último puede ser eliminado con la adición de pequeñas dosis de cloro (Fernández, 2004; Rincón y Pulgarín, 2005).

El proceso fotocatalítico consta de distintas fases de reacciones químicas que generan especies reactivas (radical hidroxilo, peróxido de hidrógeno, superóxido, electrón de la banda de conducción y hueco de la banda de valencia) que pueden provocar daños mortales sobre diversos microorganismos. Los radicales hidroxilo son altamente reactivos y por tanto tienen una corta vida media. En cambio, los iones superóxido presentan una vida más larga pero, debido a su carga negativa, no pueden penetrar la membrana celular. Una vez generadas ambas especies en la superficie del catalizador, interaccionan con la pared externa del microorganismo, a no ser que la partícula de TiO_2 haya entrado en la célula debido a su menor tamaño (Fernández, 2004).

Los mecanismos de inactivación celular no se conocen demasiado. Lo más aceptado es que la membrana externa es el primer sitio de ataque de los radicales OH^\bullet , dando lugar a una oxidación de los lípidos insaturados de la misma. Este ataque conduce a la destrucción de la membrana externa, pérdida de permeabilidad y ataque a componentes internos citoplasmáticos como la coenzima A, clave en la respiración, o el ADN y ARN, contribuyendo a la muerte celular (Fernández, 2005).

2.7 FOTOELECTROCATÁLISIS.

2.7.1 Fundamento.

El empleo de catalizadores soportados sobre un sustrato provee una alternativa para suprimir la etapa de separación necesaria en los procesos fotocatalíticos con catalizador en suspensión (Candal y col, 2004b). Pero en este caso, además de las reacciones superficiales y de transferencia de carga, el transporte de materia hacia, en el caso de los reactivos, o desde, en el de los productos, la superficie del semiconductor puede limitar la velocidad de fotodegradación. Esta limitación difusional pone en

evidencia la baja eficiencia cuántica para la generación de radicales en la superficie del semiconductor que es aproximadamente del 4 % (Bilmes y col., 2004; Egerton y col., 2006a). El origen del bajo rendimiento cuántico es principalmente la alta velocidad de recombinación entre electrones y huecos con respecto a la transferencia de carga a aceptores en solución.

Una vía para aumentar la eficiencia cuántica y por lo tanto, para optimizar el funcionamiento del fotocatalizador soportado, es minimizar la recombinación de pares e^-h^+ fotogenerados y aumentar la velocidad de transferencia de electrones y de huecos a sus respectivos aceptores. Minimizar la recombinación implica aumentar la disponibilidad de portadores de carga para los procesos de oxidación y reducción que ocurren en sitios de la superficie espacialmente diferenciados.

Una de las estrategias más seguidas para reducir de forma drástica la recombinación electrón-hueco es la basada en la aplicación de potenciales eléctricos (Domènech y col., 2004). Conceptualmente, la aplicación de un campo eléctrico aumenta la separación espacial de portadores de carga, de forma tal que los electrones sean conducidos por un circuito externo y la reacción de reducción ocurra en otro electrodo (figura 2.2). Así, la reacción de reducción, que normalmente limita el proceso, tiene lugar con un menor sobrepotencial (energía de activación menor), y como consecuencia de ello la velocidad de fotooxidación aumenta.

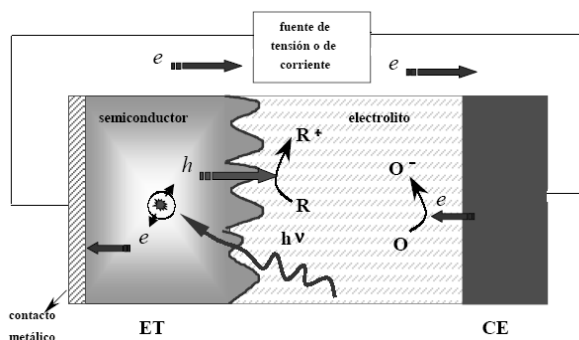


Figura 2.2. Transporte de carga en una celda fotoelectroquímica. ET: electrodo de trabajo (semiconductor); CE: contraelectrodo (metal) (Bilmes y col., 2004).

2.7.2 La celda fotoelectrocatalítica.

Una celda fotoelectrocatalítica busca combinar las ventajas de la fotocatalisis y la electrocatalisis, usando un semiconductor iluminado como ánodo y un electrodo apropiado como cátodo, para acelerar ambas semirreacciones. La diferencia de potencial aplicada además inhibe la recombinación de los portadores de carga, que se concentran en dos electrodos distintos. Este dispositivo, al encontrarse superpuesto a dos fenómenos de catálisis diferentes, requiere de dos fuentes de energía: luz y energía eléctrica.

Uno de los aspectos de mayor importancia en una celda fotoelectroquímica es establecer un buen contacto eléctrico, preferiblemente óhmico, entre el semiconductor y el metal. Al iluminar el

electrodo de trabajo, se genera un flujo adicional de electrones a través del circuito externo, o fotocorriente, debido al incremento en la concentración de electrones en la banda de conducción.

El paso de corriente por el circuito modifica el potencial de cada uno de los electrodos, por lo que un dispositivo adecuado es una celda de tres electrodos. En este tipo de celda se mantiene fijo el potencial del electrodo de trabajo (ET) con respecto a un electrodo de referencia (ER) de alta impedancia y circula corriente entre ET y CE (figura 2.3) (Bilmes y col., 2004). El control del potencial se lleva a cabo mediante un potencióstato que contiene una fuente y un circuito de realimentación que da la lectura de corriente. La celda de tres electrodos puede operar fijándose la corriente entre ET y CE, de forma que se mida la diferencia de potencial entre ET y ER, pero para ello el dispositivo empleado ha de ser un galvanostato.

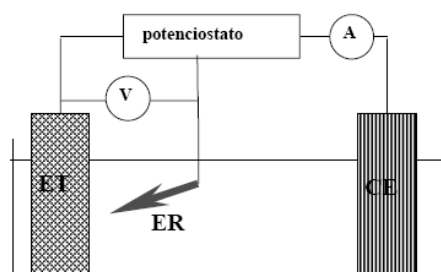


Figura 2.3. Circuito con celda de tres electrodos. ET: electrodo de trabajo (semiconductor); CE: contraelectrodo (metal); ER: electrodo de referencia (Bilmes y col., 2004).

La fotoelectrocatalisis tiene como principal objetivo proporcionar un camino de menor energía de activación para la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor/electrolito y, en cierto modo, se busca minimizar la disipación de la energía de excitación y de recuperar la máxima energía eléctrica o química. Este objetivo requiere que la transferencia de h^+ a través de la interfase sea efectiva, que el transporte de e^- a través del semiconductor sea rápido y que los contactos semiconductor/metal y semiconductor/electrolito no impongan barreras adicionales de energía (Bilmes y col., 2004).

2.7.3 *Fotocorriente.*

En una celda fotoelectroquímica, la transferencia de carga a través de la interfase semiconductor/electrolito produce una corriente, I . Sin iluminación, la transferencia de carga ocurre sólo cuando la energía de los niveles ocupados por portadores mayoritarios alcanza la de los estados desocupados en la solución. En el caso de un semiconductor tipo n , como es el TiO_2 , esta corriente es proporcional a la velocidad de transferencia de electrones a una especie oxidada en la solución.

Bajo iluminación, la densidad de huecos (portadores minoritarios) en la superficie aumenta significativamente, mientras que la de electrones permanece prácticamente constante. En los casos en los que la superficie presenta un exceso de carga positiva (agotada de electrones), los huecos son impulsados hacia el electrolito y los electrones hacia el seno del sólido. Si no hubiera recombinación,

por cada fotón absorbido se obtiene un electrón y un hueco, y la corriente bajo iluminación, conocida como fotocorriente (I_{ph}), es el producto de la carga generada por cada fotón por el flujo fotónico. Como la luz se atenúa al penetrar en el sólido, disminuye la cantidad de pares electrón-hueco a medida que aumenta la distancia hacia la superficie sobre la que incide la luz.

En las celdas fotoelectroquímicas, siempre que no existan reacciones directas entre el oxidante y la materia orgánica, la fotocorriente proporciona una medida de la velocidad de reacción, ya que por cada hueco que se transfiere circula un electrón por el circuito. Aunque debe tenerse en cuenta que algunos intermediarios pueden inyectar electrones en la banda de conducción del semiconductor (Bilmes y col., 2004). La transferencia de huecos a especies adsorbidas en la superficie del catalizador o en solución, junto con la inyección de carga en el sistema conduce a un incremento de la fotocorriente. Por el contrario, la recombinación de pares electrón-hueco lleva asociada una disminución de I_{ph} . De esta forma, un punto controvertido es la relación entre la fotocorriente y la velocidad de fotodegradación. La solución de este problema incluye necesariamente conocer el mecanismo de la reacción, y por lo tanto la determinación de compuestos intermedios, para determinar la longitud de oxidación de cada hueco fotogenerado.

La medición de la eficiencia en la conversión de fotones incidentes a fotocorriente (*Incident Photon to Current Efficiency*, IPCE) permite evaluar indirectamente la capacidad de oxidación fotocatalítica, asociada con la cantidad de huecos que se generan en el semiconductor por cada fotón de energía $h\nu > E_g$ que llega a la superficie. La IPCE se puede definir como el número de electrones generados en el circuito externo divididos por el número de fotones incidentes, y se presenta como una función de la longitud de onda de excitación (Vinodgopal y col., 1995; Bilmes y col., 2004; Byrne y col., 2002).

$$IPCE = \frac{1240 \times (\text{densidad de fotocorriente} [A/m^2])}{(\text{longitud de onda} [nm] \times \text{Flujo fotónico} [W/m^2])} \quad (2.9)$$

2.7.4 Aplicaciones.

La fotoelectrocatalisis ha sido aplicada con éxito en diversos estudios, entre ellos la degradación de compuestos orgánicos, donde su eficacia ha sido demostrada en estudios de investigación básica, y la desinfección de aguas que contienen la bacteria *E.coli*, realizada a escala de laboratorio (Egerton y col., 2006b; Hoffmann y col., 1995; Butterfield y col., 1997).

El potencial de la tecnología para destruir contaminantes orgánicos y la desinfección de aguas es evidente. Sin embargo, son muchos los problemas básicos y de diseño que aún quedan por resolver para llegar a una tecnología madura, de ahí que los desarrollos en escala piloto sean mucho más restringidos.

3. *OBJETIVOS*

3 OBJETIVOS

Los principales objetivos planteados en este trabajo de investigación son:

- Preparar diferentes tipos de electrodos fotocatalíticos utilizando diferentes soportes y fuentes de TiO₂.
- Realizar la caracterización electroquímica de los electrodos preparados, con el propósito de determinar la relación entre la cantidad de radiación incidente y la intensidad de corriente generada en el circuito externo.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los diferentes electrodos preparados, tratando de buscar la correlación entre actividad y características electroquímicas.
- Evaluar la eficacia del proceso fotoelectrocatalítico en comparación con el proceso fotocatalítico.
- Determinar las diferencias y similitudes entre los procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos de desinfección y oxidación de compuestos orgánicos.
- Estudiar la influencia de la composición química del agua en la eficacia de ambos procesos.
- Estudiar la desactivación de los electrodos tras varios ciclos de reutilización.

4. METODOLOGÍA

4 METODOLOGÍA

4.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO.

Durante el trabajo de investigación se han empleado 4 ET distintos, que se diferencian en el tipo de soporte utilizado para inmovilizar el catalizador y en el método de preparación. Los soportes utilizados son de dos tipos: titanio metal y vidrio conductor. Y los métodos de preparación son igualmente dos: calcinación del soporte y recubrimiento del soporte por la técnica de recubrimiento por inmersión.

El vidrio conductor, consistente en una película de SnO₂ dopada de indio (III) (*Indium Tin Oxide*, ITO) o con fluoruro, se utiliza mucho como soporte en aplicaciones electroquímicas. El éxito de este soporte se basa en la gran adherencia entre el TiO₂ y el vidrio, que se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico; y a su transparencia a la luz.

El titanio resulta un buen soporte para aplicaciones fotoelectrocatalíticas, por tratarse de un metal resistente a la corrosión electroquímica. Empleando este metal como soporte se preparan dos electrodos de trabajo diferentes, uno por cada técnica antes mencionada.

La calcinación del soporte de titanio tiene la finalidad de conseguir una película de TiO₂ que cubra por completo la superficie del soporte. El método de preparación consiste en una calcinación a 700 °C con una rampa de temperatura de 50 °C·min⁻¹ durante un tiempo de 30 minutos. A este electrodo se le nombra como **Ti calcinado**.

La técnica de recubrimiento por inmersión requiere que previamente se cree una suspensión ácida de catalizador. En este caso la suspensión consiste en 150 g·L⁻¹ de TiO₂ P25 de la compañía Degussa en agua desionizada (MilliQ, de conductividad 18,2 MΩ·cm), ajustado su valor de pH a 1,5 utilizando HNO₃. En primer lugar, se limpia el soporte con jabón y agua, después con agua desionizada y acetona y por último de nuevo con agua desionizada. Una vez limpio, se sumerge el soporte en la suspensión, se mantiene inmerso durante un tiempo, y se extrae a velocidad controlada (figura 4.1). Este proceso es asistido por un equipo Bunganrd Elektronik RDC-15, que consiste en un brazo mecánico que mantiene la velocidad de ascenso del soporte en 0,65 mm·s⁻¹. Se forma así una película compuesta por partículas adheridas a la superficie. Tras el proceso de recubrimiento, el soporte se introduce en una estufa a temperatura de 100 °C durante 24 horas para eliminar los restos de solvente. Finalmente, la película se fija con un proceso de calcinación a 450 °C durante 2 horas con una rampa de temperatura de 5 °C·min⁻¹, que conduce a la sinterización de las partículas entre ellas y con el soporte (van Grieken y col., 2009). En los electrodos preparados por este método se repitió el procedimiento en dos ocasiones, consiguiéndose un total de tres recubrimientos. En estudios previos

se llevo a cabo la optimización del número de recubrimientos, determinándose que el soporte con tres películas de TiO_2 es el que mejor actividad fotocatalítica posee (Martínez, 2008). De esta forma, se obtiene sobre el soporte una capa particulada de TiO_2 con un espesor total para los tres recubrimientos de $1,279 \mu\text{m}$.

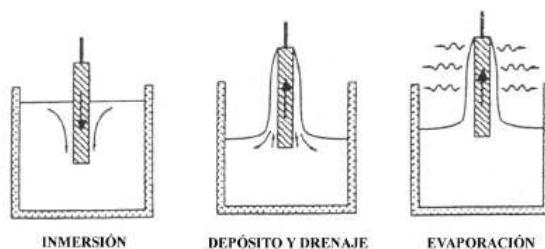


Figura 4.1. Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión (Candal y col., 2004b).

Mediante la técnica de recubrimiento por inmersión se preparan 3 electrodos de trabajo. El primero es una lámina de Ti recubierto de TiO_2 , y se le nombra como electrodo **Ti/TiO₂**. Los dos electrodos restantes tienen en común el tipo de soporte, vidrio conductor ITO, pero se diferencian en su resistencia a la corriente eléctrica. Al de mayor resistividad, $100 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, se le nombra como **ITO 100 Ω /TiO₂**, y de forma análoga, al de menor resistividad, $10 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, como **ITO 10 Ω / TiO₂**.

4.2 CELDA FOTOELECTROCATALÍTICA.

La instalación experimental empleada en las reacciones fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas de desinfección y degradación de contaminantes orgánicos se puede observar en la figura 4.2. Además, en la figura 4.3 se observa un esquema detallado de cómo se ensamblan los distintos elementos de la celda fotoelectrocatalítica.

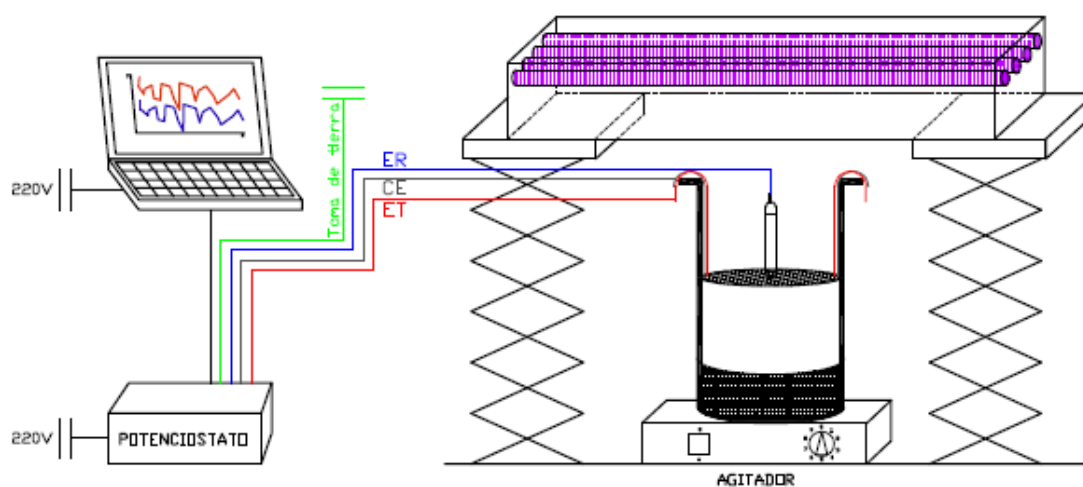


Figura 4.2. Esquema de la instalación experimental para el desarrollo de las reacciones fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas de desinfección de *E.coli* y degradación de azul de metileno.

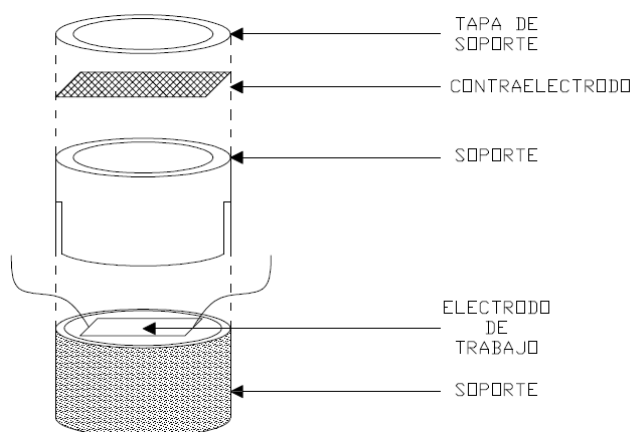


Figura 4.3. Esquema detallado del ensamblaje de los distintos elementos de la celda fotoelectrocatalítica.

La instalación consta de los siguientes elementos:

- **Celda fotoelectrocatalítica.** Se trata de una celda de tres electrodos, constituida a su vez por los siguientes elementos:
 - **Vasija.** Recipiente cilíndrico de vidrio *Pyrex* con una capacidad de 600 mL utilizado para contener el medio de reacción.
 - **Electrodo de trabajo (ET).** Placa cuadrada de 25 cm² de superficie que actúa como fotoánodo en la celda fotoelectrocatalítica. Consiste en un soporte conductor sobre el que se inmoviliza el catalizador. Dispone de dos cables de titanio soldados en vértices opuestos que sirven para conectar el electrodo al potencióstato. Su disposición en la celda es horizontal y a su vez perpendicular a la radiación. En la investigación se utilizan 4 electrodos de trabajo, distintos en el tipo de soporte y el modo de preparación.
 - **Contraelectrodo (CE).** Electrodo auxiliar, que actúa en la celda como cátodo, donde tiene lugar la reducción de O₂. El contraelectrodo es una malla circular de níquel, que al colocarse sobre su soporte cubre por completo la sección transversal de la vasija. La malla dispone de un pequeño orificio por el que se introduce el ER para que este se ubique entre el ET y el CE.
 - **Electrodo de referencia (ER).** Se caracteriza por tener un valor de potencial constante y conocido, lo que permite conocer a que potencial ocurre el proceso de oxidación estudiado. El ER utilizado en la investigación es un electrodo de plata / cloruro de plata (Ag/AgCl) tipo RE-1B. Está formado por un hilo de Ag sobre el cual se deposita AgCl, generalmente por vía electroquímica, en una solución de NaCl.
 - **Soporte de contraelectrodo y electrodo de trabajo.** Piezas cilíndricas y huecas de *teflón* que encajan de forma perfecta una en otra, y que sirven para soportar el ET y el CE.

- **Sistema de iluminación.** Sistema formado por 4 lámparas fluorescentes de luz negra (*Philips* TL 6W) con diseño tubular. Emiten radiación UVA con un espectro de emisión en un intervalo de entre 340 y 400 nm (datos suministrados por la compañía *Philips*).
- **Sistema de agitación.** Agitador magnético que asegura la homogeneización de la suspensión y la difusión del oxígeno necesario para llevar a cabo los experimentos.
- **Potenciostato/Galvanostato.** En todos los experimentos de la investigación se utiliza en modo potenciostato. Un potenciostato es un dispositivo eléctrico capaz de mantener el potencial del electrodo de trabajo constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en el contraelectrodo. El equipo utilizado es un potenciostato/galvanostato modelo Eco-Chemie μ AUTOLAB Type III.
- **Catalizador.** Como catalizador se utiliza TiO_2 P25, proporcionado por la compañía *Degussa*, inmovilizado sobre diferentes soportes.

4.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Para la caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo, se utilizó una técnica cuantitativa de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, conocida como Voltametría Cíclica (*Cyclic Voltammetry, CV*) o Voltamperometría. Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, y permite caracterizar el sistema electroquímico mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos obteniéndose un importante conjunto de información. El registro de la respuesta a la perturbación, la corriente, en función del potencial aplicado se denomina voltamperograma. En cualquier momento se puede modificar tanto la velocidad de barrido como el límite superior y/o inferior del mismo y el número de ciclos (Bard y Faulkner, 2001; Gosser, 1993).

Las velocidades de barrido que se han utilizado en las voltametrías cíclicas realizadas en la investigación han sido 100 y 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, y los límites del barrido de potencial en un principio de -0,2 y 1,2 V. Dichos límites se tomaron con la finalidad de evitar la corrosión del electrodo, eligiéndose el límite positivo con el propósito de evitar la posible oxidación del mismo y el inferior para evitar su reducción. Además, con este límite de barrido se evitan posibles reacciones puramente electroquímicas del agua, como puede ser a potenciales elevados su electrólisis (Baram y col., 2009; Egerton y col., 2006).

En cuanto al número de ciclos, variaba en función del tiempo que tardara el electrodo en mostrar una respuesta estable y reproducible, de forma que el ciclo anterior y el posterior fueran prácticamente iguales. En la investigación, dicho número varió entre 2 y 15 ciclos. Sólo se

representará la voltametría cíclica correspondiente al último ciclo de barrido, que es la que muestra el sistema en una situación reproducible. Además, para ampliar la caracterización electroquímica se estudió la influencia de un compuesto orgánico como es el metanol, realizándose las voltametrías cíclicas con dos disoluciones distintas, siendo la primera una disolución 0,1 M de Na₂SO₄, y la segunda, una disolución 0,1 M de Na₂SO₄ y 1 M de CH₃OH.

4.4 REACCIONES FOTOCATALÍTICAS Y FOTOELECTROCATALÍTICAS.

Durante la investigación se llevaron a cabo dos tipos de reacciones: reacciones de desinfección bacteriana y reacciones de degradación de contaminantes.

4.4.1 *Reacciones de Desinfección Bacteriana.*

4.4.1.1 Esterilización del material.

Para la esterilización de todo el material se utilizaron dos autoclaves, manual para recipientes con líquidos (medios de cultivo) y residuos sólidos en bolsas de seguridad, y programable para material sólido y botellas con agua desionizada. Para trabajar en una atmósfera esterilizada, el trabajo experimental se realizó dentro de una cabina de seguridad biológica modelo BIO-II-A. Además, para evitar cualquier contaminación exterior, el material no esterilizado, al igual que las manos protegidas con guantes de laboratorio, se rociaban con etanol al 70 % de pureza antes de introducirlo en la cabina.

4.4.1.2 Preparación de medios de cultivo y cultivo madre.

La cepa bacteriana utilizada durante toda la investigación fue *Escherichia coli* CECT 4624, derivada de la cepa K-12 facilitada por la Colección Española de Cultivos Tipo. Para el crecimiento apropiado de este microorganismo se utilizó el medio de cultivo *Luria Broth* (LB) según Miller cuya preparación es la siguiente:

- Medio cultivo líquido: Para su preparación se disolvían 5 g del mismo en 200 mL de agua desionizada y se introducía en el autoclave manual.
- Medio de cultivo sólido: Para su preparación se suspendían 40 g del mismo en 1 L de agua desionizada y se introducía en el autoclave manual. A continuación, se vertía sobre placas Petri que se cerraban tras la solidificación del medio.

Para preparar el cultivo madre utilizado durante toda la investigación, se preparaba una suspensión bacteriana a partir de la cepa rehidratada. Se introducían en un matraz de 100 mL de capacidad 20 mL de medio de cultivo líquido *Luria Broth* (LB) y se le añadían 100 µL de la disolución bacteriana antes mencionada. A continuación, se cultivaba en una estufa a 37 °C durante 24 h, manteniendo una agitación constante mediante un agitador orbital.

4.4.1.3 Procedimiento de reacción.

Para llevar a cabo las reacciones de desinfección bacteriana son necesarios tres días, en los que se llevaron a cabo las diferentes operaciones que a continuación se exponen:

– **Día 1:** Preparación del cultivo bacteriano.

Se introducen 20 mL de medio de cultivo líquido en un Erlenmeyer de 100 mL. A continuación, se añaden 100 μ L del cultivo madre y se tapa el matraz con una lámina de *Parafilm* para evitar su contaminación y garantizar condiciones adecuadas de oxígeno, y se incuba en una estufa a 37°C durante 24 h con una agitación constante de 100 r.p.m..

– **Día 2:** Reacción fotocatalítica/fotoelectrocatalítica.

Los pasos a seguir para llevar a cabo la reacción son los siguientes:

- Medida de la densidad óptica: Mediante una correlación establecida entre el número de bacterias viables y la absorbancia del cultivo, se comprueba que éste ha crecido correctamente, para ello, se mide su absorbancia a 600 nm en un espectrofotómetro.
- Centrifugación: Se pipetea 5 mL del cultivo bacteriano preparado el día 1 a un tubo de centrifuga, al que se le somete a un proceso de centrifugación a 3.500 r.p.m. durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo, se separa la fase sobrenadante por decantación y se resuspenden las bacteria en 5 mL de agua desionizada previamente autoclavada.
- Montaje de la celda fotoelectrocatalítica: Se colocan el CE y el ET en sus soportes y se encajan ambos soportes, sacando los cables del ET por los orificios dispuestos para ello. Una vez montado el conjunto, se introduce en la vasija junto a un imán agitador. Después, se añade el medio de reacción correspondiente, de volumen 400 mL, y se coloca la celda sobre el sistema de agitación. Con la ayuda de un brazo soporte se coloca el ER en la celda, situándose mediante el orificio existente en la malla entre el CE y el ET.
- Dilución: El tubo de centrifuga se agita en un agitador orbital y se pipetea 0,4 mL de su contenido en la celda que contiene el medio de reacción. De esta forma, se obtiene una concentración bacteriana de partida 10^6 UFC (Unidades Formadoras de Colonias)·mL⁻¹.
- Comienzo de la reacción de desinfección: Una vez montada la celda y preparada la suspensión bacteriana de 10^6 UFC·mL⁻¹, se procede a iniciar la reacción de desinfección. Para ello se siguen los siguientes pasos:
 - Se activa el agitador magnético durante los 10 minutos previos al inicio de la reacción para asegurar la correcta homogeneización de la mezcla y facilitar la aclimatación de las bacterias al medio.

-
- Se cubre la celda fotoelectrocatalítica con una manta negra para evitar la entrada incontrolada de radiación del laboratorio.
 - Durante este tiempo, se encienden las 4 lámparas para que se calienten y se proporcione un flujo de fotones constante.
 - Si se trata de una reacción de fotoelectrocatalisis es necesario realizar la conexión de los 3 electrodos de la celda con el potenciostato. Para ello, se utilizan pinzas que se enganchan a cada uno de los electrodos, en el caso del ET a uno de los cables que tiene soldados a su superficie. Tras ello, se enciende el potenciostato y el ordenador con la aplicación que se encarga de controlar el funcionamiento del potenciostato y monitorizar los resultados obtenidos. Tras ello, se fija en la aplicación el potencial de trabajo, que para todas las reacciones de este tipo durante la investigación fue de 1V.
 - Transcurridos los 10 minutos, se procede a la toma de la primera muestra de la reacción que marca la concentración inicial de bacterias en nuestro sistema. A continuación, se coloca el sistema de 4 lámparas UVA encima de la celda con la ayuda de dos soportes, uno a cada lado de la celda. Si es una reacción de fotoelectrocatalisis se pone en marcha el potenciostato y se comienza la reacción.
- Toma de muestras: Se toman muestras manuales en intervalos de tiempo previamente establecidos mediante una jeringa que permite alcanzar el centro del recipiente de la celda. El contenido de la jeringa se deposita en un tubo Eppendorf. Tras cada muestra la jeringa se enjuaga con etanol al 70% y seguidamente con agua desionizada.
 - Diluciones seriadas: Cada muestra tomada se coloca en un tubo Eppendorf y se la identifica d_0 . A continuación, con una micropipeta, se toman 100 μL de dicha muestra y se transfieren a otro tubo Eppendorf, al que se le habían adicionado previamente 900 μL de agua estéril. De esta forma, se diluye la muestra un orden de magnitud hasta alcanzar una concentración máxima de $10^5 \text{ UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$. Este paso se repite dos veces más, alcanzando en el primer paso $10^4 \text{ UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$ y en el último paso una concentración máxima final de $10^3 \text{ UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$. Las muestras se identifican como d_1 , d_2 y d_3 respectivamente.
 - Siembra de las muestras: Para la siembra de las muestras se utilizan placas Petri con medio de cultivo líquido LB. Se toman los tubos Eppendorf y se agitan con ayuda de un agitador orbital, para conseguir la homogeneización de las muestras. A continuación, con una micropipeta electrónica se toman 80 μL de la muestra que se repartirán sobre las placas en forma de 8 gotas de 10 μL cada una. La cantidad de UFC contenidas en cada dilución es de 10^4 , 10^3 , 10^2 , 10^1 UFC respectivamente. De esta forma, se reduce la cantidad de bacterias lo suficiente para realizar de forma visual el conteo bacteriano (figura 4.4). Ya que el progreso
-

de la inactivación es desconocido, se siembran para un mismo tiempo varias muestras con diferente concentración máxima inicial con el fin de asegurar el conteo en alguna de las diluciones. En los tiempos en que la inactivación bacteriana es elevada y la cantidad de bacterias presentes mínima para poder detectar la presencia de alguna UFC, se siembran las muestras d_{-1} y d_{-2} . De la muestra d_{-1} se pipetea 8 gotas de $100\ \mu\text{L}$, y de la muestra d_{-2} se pipetea 1 gota de $1\ \text{mL}$, obteniendo para cada gota 10^5 y 10^6 UFC respectivamente.

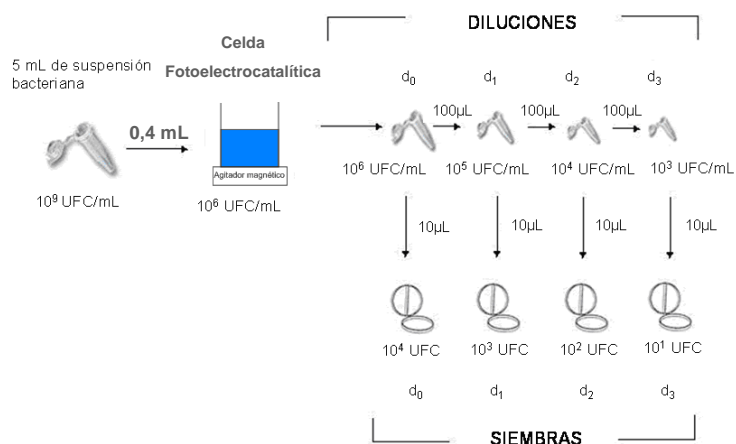


Figura 4.4. Modelo de diluciones seriadas.

- Fin de la reacción: Una vez que las placas sembradas se han secado, se tapan y se introducen en la estufa a $37\ ^\circ\text{C}$ para su incubación durante 24 h.
- Parada, limpieza y desinstalación de la celda: Una vez finalizada la reacción, se apagan y se retiran las lámparas, y en las reacciones fotoelectrocatalíticas, se desactiva el potencióstato y se quitan las pinzas de los electrodos. Para la limpieza, se vacía la celda y se rocía con etanol al 70 % para eliminar la contaminación bacteriana restante. Tras ello, se enjuaga con agua y se limpia con agua desionizada, prestando especial atención a los electrodos.

– **Día 3: Conteo de colonias.**

Transcurridas las 24 h de incubación de las placas Petri en la estufa, se procede al recuento manual de bacterias viables con ayuda de una lupa (figura 4.5).

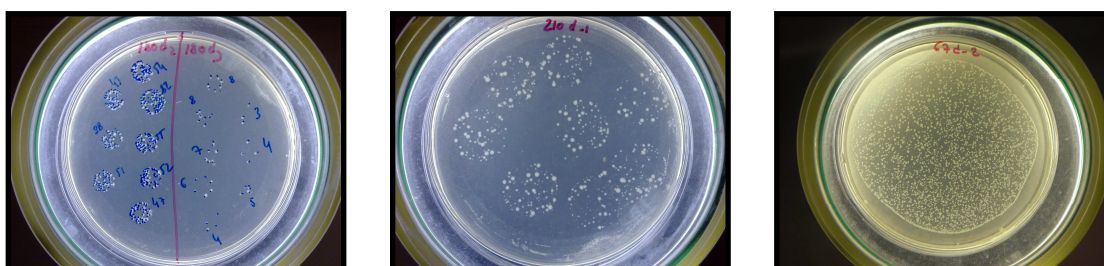


Figura 4.5. Conteo de colonias de *Escherichia coli*. Izquierda: conteo en d_3 y d_2 para un mismo tiempo; centro: conteo en d_1 ; derecha: colonias que no se pueden contar en d_2 .

4.4.1.4 Tratamiento estadístico de los datos.

El trabajo con microorganismos vivos como *E.coli* es complicado porque los resultados experimentales que se obtienen son poco reproducibles en comparación con los que se obtienen en la oxidación de compuestos químicos, donde las diferencias son mínimas.

Para poder tener valores representativos de los experimentos de desinfección es necesario calcular un valor promedio puesto que cada gota sembrada en la misma placa no da lugar a un número constante de UFC, como puede observarse en la figura 4.5. El valor promedio se acompaña del intervalo de confianza al 95 %. El intervalo de error considerado es:

$$\% \text{ Error} = \frac{\text{IC}(95\%)}{C_{\text{promedio}}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Error} = \frac{C_{\text{promedio}} \cdot \% \text{ Error}}{C_{0\text{promedio}}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Estos errores aparecerán reflejados en las barras de error de los diferentes gráficos recogidos en la memoria.

4.4.2 Reacciones de Degradación de Contaminantes.

Con la finalidad de poder diferenciar los aspectos biológicos de los aspectos puramente fotocatalíticos se realizaron experimentos de degradación de azul de metileno (*Methylene blue*, MB).

4.4.2.1 Procedimiento de reacción.

Se trata de un proceso sencillo del que se obtenían resultados el mismo día en que se realizaba la reacción. El procedimiento experimental seguido se detalla a continuación:

- Preparación de las disoluciones de MB: Se pesa en la balanza analítica la cantidad de 0,032 g de MB, necesaria para alcanzar una concentración de 10^{-4} M en un volumen de 1 L. Durante la investigación se utilizaron dos disoluciones concentradas de MB distintas dependiendo del medio de reacción que se vaya a usar en cada experimento. La primera es una disolución 10^{-4} M de MB en un volumen de 1L de agua desionizada MilliQ, empleada en las reacciones cuyo electrolito es agua desionizada o agua residual sintética. La segunda es una disolución de 10^{-4} M de MB en un volumen de 1L de Na_2SO_4 0,1 M, y se emplea en las reacciones que tienen como electrolito Na_2SO_4 0,1 M.
- Montaje de la celda fotoelectrocatalítica: Tiene lugar de la misma forma que se ha explicado en el apartado 4.4.1.3.
- Preparación de la suspensión de reacción: Se toman 80 mL de la disolución concentrada apropiada y se trasvasan a la celda fotoelectrocatalítica. Después, se añade el volumen restante, 320 mL, de agua desionizada o de Na_2SO_4 0,1 M o de agua residual sintética,

dependiendo de la reacción que se fuera a llevar a cabo, obteniéndose así un medio de reacción con una concentración final de MB de 20 μM .

- Comienzo de la reacción de degradación: Se realizan los mismos pasos que se indican en el punto 4.4.1.3. referente a las reacciones de desinfección. La primera muestra que se tomaba de la reacción indicaba la concentración inicial de MB del sistema.
- Toma de las muestras: De igual forma que se describe en el apartado 4.4.1.3. El contenido de la jeringa se deposita en una celdilla óptica de cuarzo. Tanto la celdilla como la jeringa se limpian con agua desionizada.
- Parada, limpieza y desinstalación de la celda: Se realiza de la misma forma que se describió para las reacciones de desinfección en el punto 4.4.1.3, salvo en un aspecto de la limpieza. En vez de emplearse etanol al 70 % se utiliza ácido nítrico diluido al 10 % para la limpieza inicial de la celda fotoelectrocatalítica, ya que este compuesto arrastra todo resto de MB. Antes de limpiarse la celda, se procedía a desmontarla ya que el ET no podía ponerse en contacto con el ácido nítrico en ningún momento, limpiándose éste solo con agua y agua desionizada.

4.4.2.2 Análisis de los datos.

El método analítico empleado para determinar la concentración de MB en cada instante de la reacción fue la espectroscopía de absorción UV/Visible. Esta técnica se basa en la relación que existe entre la concentración de una especie absorbente en disolución con la atenuación del haz de luz que incide sobre la misma. Cuando la absorción tiene lugar en el intervalo de luz visible se produce una disminución de color al ser el MB un colorante (figura 4.6).

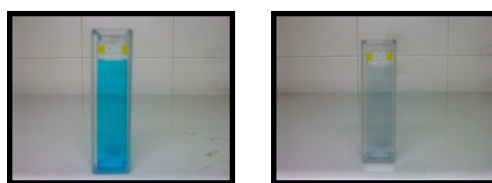


Figura 4.6. Disminución de la concentración de MB, reflejado en su disminución de color.

El valor de la longitud de onda (λ) al que se deben realizar las medidas de absorbancia se determina a través del espectro (representación de la atenuación de la intensidad del haz incidente frente a la longitud de onda) del MB (figura 4.7.a). Se eligió la λ correspondiente a su máximo de absorción de luz visible, 664 nm, para evitar desviaciones instrumentales.

Conocidos los datos de absorbancia, por medio de la Ley de Lambert- Beer, se hallan las concentraciones de MB. Por lo que, primero se realiza un calibrado del espectrofotómetro. Para ello, se elabora una recta de calibrado (figura 4.7.b) a partir de disoluciones de concentración creciente y conocida de la especie a analizar y se ajustan los resultados por el método de mínimos cuadrados.

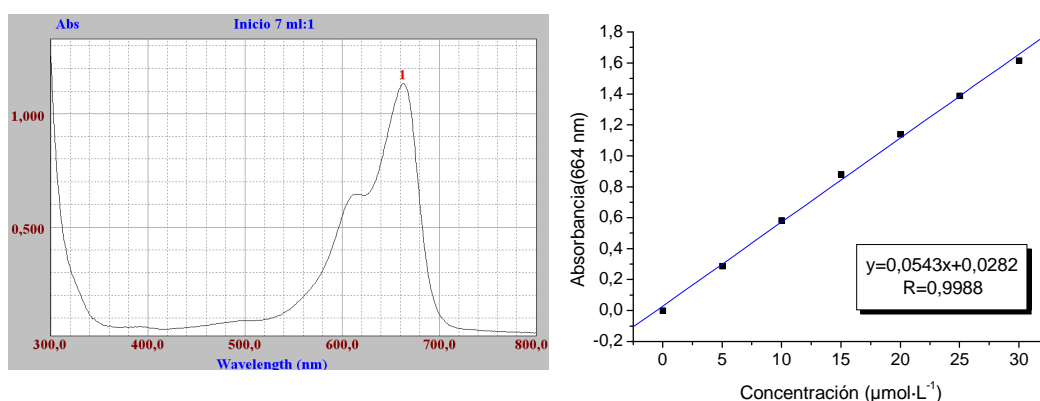


Figura 4.7. a) Espectro de absorción del MB. b) Recta de calibrado del MB.

4.5 MEDIOS DE REACCIÓN EMPLEADOS.

Con la finalidad de estudiar la influencia de la composición química del agua en la desinfección de microorganismos y degradación de compuestos orgánicos, durante la investigación se emplearon tres medios de reacción distintos:

1. Agua desionizada MilliQ de conductividad 18,2 MΩ·cm. Los experimentos realizados con este tipo de agua simulan condiciones ideales, ya que en este medio no existen otras especies que compitan por las especies oxidantes.
2. Disolución 0,1 M de Na₂SO₄ en agua desionizada MilliQ. Para su preparación se disuelven 14,204 g·L⁻¹ de Na₂SO₄ en agua desionizada MilliQ.
3. Agua sintética que simula el efluente de una estación depuradora de aguas residuales urbanas (EDAR). La tabla 4.1 muestra la composición media de las aguas residuales sintéticas de la corriente de entrada de una depuradora de acuerdo a un estándar de la OCDE. Como el efluente que se va a utilizar simula la salida de la EDAR, se diluye hasta un valor de carbono orgánico total de 15 mg·L⁻¹.

Tabla 4.1. Composición de un efluente de depuradora, según el estándar de la OCDE (Test-Aerobic Sewage Treatment 303A, 1999) para el estudio de sistemas de tratamiento de aguas por lodos activados.

Sustancia	Concentración (mg·L ⁻¹)
Peptona	160
Extracto de carne	110
Urea	30
K ₂ HPO ₄	28
NaCl	7
CaCl ₂ ·2H ₂ O	4
Mg ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	2

4.6 ACTINOMETRÍAS.

Las actinometrías son experimentos basados en el seguimiento de una reacción fotoquímica cuyo rendimiento cuántico es bien conocido. En este trabajo de investigación, el estudio se realizó a través del ferrioxalato potásico. La conversión de la reacción de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es proporcional al número de fotones incidentes, conocido el rendimiento cuántico, se puede calcular la cantidad de fotones incidentes para cada una de los sistemas de iluminación empleados (1, 2, 3 ó 4 lámparas). Por tanto, es necesario conocer la concentración de Fe^{2+} para cada opción de iluminación, utilizando para ello una curva de calibrado de Fe^{2+} , y así determinar el número de fotones incidentes.

Para realizar las reacciones actinométricas se tienen que seguir los siguientes pasos:

- Montaje de la celda: Se realiza como se ha descrito en el apartado 4.4.1.3. Mantener la celda a oscuras para asegurar que la radiación incidente proviene exclusivamente de las lámparas.
- Preparación de las disoluciones: La disolución de 400 mL que se introduce en la celda está constituida por: 0,908 g de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0,588 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 40 mL de H_2SO_4 1N y agua desionizada hasta el volumen total.
- Reacción actinométrica: Dependiendo del sistema de iluminación utilizado en la reacción se encienden el número de lámparas correspondientes y se las deja calentar 10 minutos para alcanzar la máxima intensidad de radiación UV. Transcurrido este tiempo, comienza la reacción tomándose muestras a los tiempos: 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos.
- Análisis de las muestras:, Para ello, a 0,25 mL de cada muestra se le añaden 2,5 mL de buffer, 6,25 mL de H_2O y 1 mL de fenantrolina y pasados 30 minutos se mide la absorbancia de cada muestra a 510 nm. A través de la medida indirecta de la absorbancia se puede calcular la concentración de Fe^{2+} formado con la recta de calibrado de Fe^{2+} recogida en la figura 4.8. Conocida la absorbancia y el rendimiento cuántico, cuyo valor es 1,21 para el Fe^{2+} , se calcula el caudal de radiación incidente para cada sistema de iluminación.

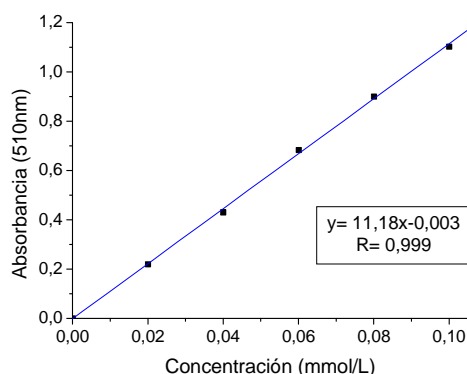


Figura 4.8. Calibrado de Fe^{2+} .

5. *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CÁLCULO DE LA POTENCIA DE IRRADIACIÓN.

Durante la investigación se realizó un estudio actinométrico para determinar el caudal de radiación que incide en la celda en función del número de lámparas encendidas: 1, 2, 3 ó 4, ya que esta variable se utiliza para la caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo. Sin embargo, durante la investigación todos los experimentos de reacción en los que se utiliza radiación ultravioleta se llevaron a cabo con un sistema de iluminación de 4 lámparas, es decir, una misma potencia de irradiación.

Se realizaron medidas actinométricas para todos los sistemas de iluminación empleados siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.6. Una vez medida la absorbancia de la muestra, se calcula la concentración de la misma mediante la recta de calibrado del Fe^{2+} y conociendo el rendimiento cuántico, 1,21, se obtiene la cantidad de fotones incidentes en nuestro sistema ($\text{mE}\cdot\text{L}^{-1}$) para cada tiempo de reacción. Representando dicha cantidad de fotones frente al tiempo de reacción actinométrica se obtiene una recta cuya pendiente es el caudal de radiación incidente ($\text{mE}\cdot\text{min}^{-1}$).

En la figura 5.1, se representan los diferentes caudales de radiación obtenidos para cada uno de los sistemas de iluminación empleados (1, 2, 3 ó 4 lámparas):

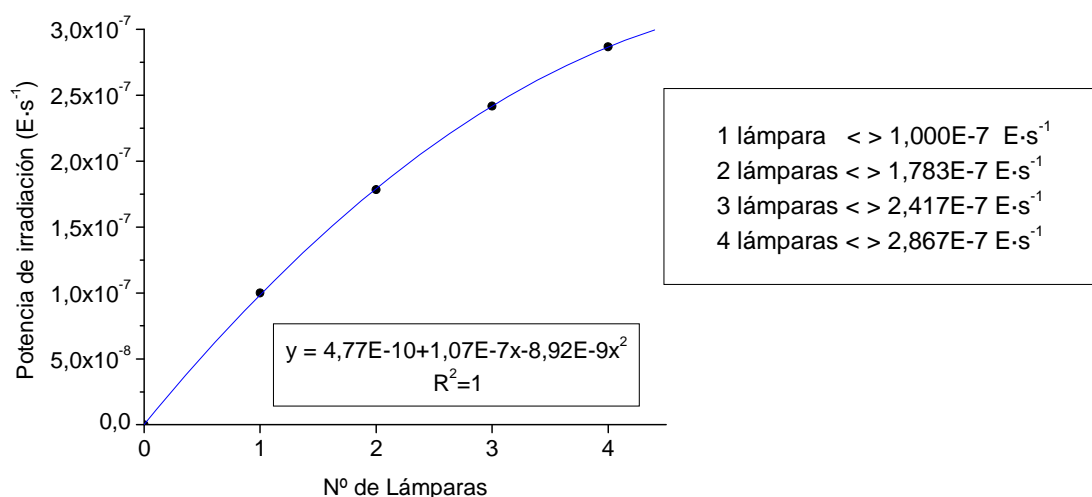


Figura 5.1. Potencia de irradiación según el número de lámparas utilizado.

Se observa que existe una relación cuadrática creciente entre el caudal de radiación incidente en la celda y el número de lámparas utilizadas, ya que cuanto mayor es el número de lámparas, mayor es la potencia de irradiación emitida en conjunto por las mismas.

5.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO.

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización electroquímica de los distintos electrodos de trabajo empleados a lo largo de la investigación en los procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos de desinfección bacteriana y degradación de contaminantes orgánicos.

La caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo se realiza según el procedimiento explicado en el apartado 4.3. Se emplean distintas potencias de irradiación, determinadas previamente en el apartado 5.1, además de diferentes electrolitos y velocidad de barrido.

5.2.1 Electrodo de trabajo Ti calcinado.

Este electrodo de trabajo tiene como soporte Ti metal y su método de preparación es la calcinación, como se explicó anteriormente en el apartado 4.1. Su caracterización electroquímica, a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, variando el caudal de radiación y para los dos electrolitos se recogen en la figura 5.2.

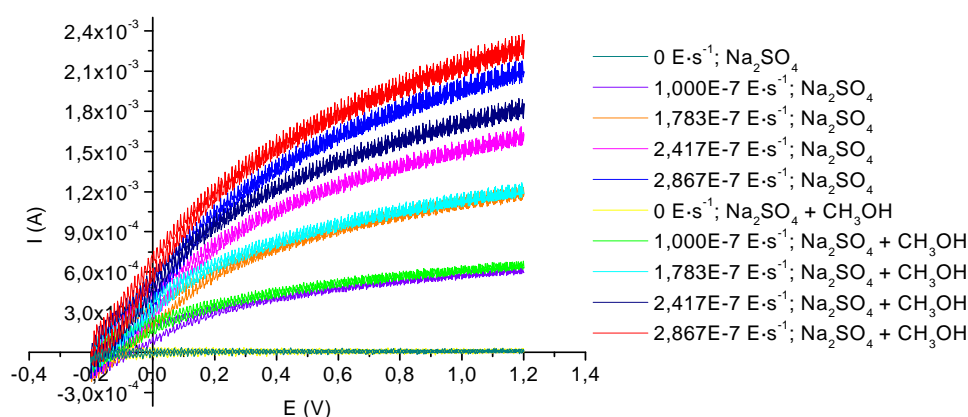


Figura 5.2. Caracterización electroquímica del ET Ti Calcinado a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la figura se puede observar que la intensidad está relacionada con la radiación incidente puesto que cuanto mayor es ésta mayor es el valor de la fotocorriente registrada. Este comportamiento se debe a que una menor incidencia de la intensidad de la luz sobre la suspensión conlleva a un menor número de fotones en el interior de la celda. La energía de estos fotones es la encargada de promover electrones de la banda de valencia a la de conducción, generándose especies reactivas en la superficie del catalizador. Cuanto menor sea la potencia de irradiación, menor será la cantidad de electrones que pasen a la banda de conducción del catalizador, y por tanto menos electrones circularán por el circuito siendo menor la intensidad que se registre.

Puede observarse, como para una misma potencia de irradiación, la fotocorriente registrada para la suspensión de $0,1 \text{ M}$ de Na_2SO_4 y 1 M de CH_3OH es un poco mayor que para la suspensión de sólo Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$. Este incremento en la fotocorriente medida en presencia de metanol puede

atribuirse a que dicho compuesto actúa como captador de huecos, evitando así en cierta medida la recombinación del par electrón-hueco y favoreciendo la transferencia de carga (Marugán y col., 2009).

Otro aspecto de interés para la caracterización de un electrodo es la tendencia del voltamperograma registrado. Como ya se mencionó, el límite superior del barrido de potencial se fijó en 1,2 V y como límite inferior se usó -0,2 V, valores adecuados para poder estudiar la tendencia del voltamperograma y a su vez evitar la posible corrosión del electrodo de trabajo y reacciones electroquímicas indeseadas como la electrólisis del agua (Baram y col., 2009).

Para todo valor de potencial dentro de los límites de barrido empleados, un aumento de potencial implica un aumento de fotocorriente, lo que indica que la aplicación de un potencial reduce la recombinación del par electrón-hueco. En los voltamperogramas obtenidos se puede distinguir un punto de inflexión, en el que se produce un cambio de pendiente. En una primera zona, a menores potenciales, la pendiente es pronunciada, indicando que la aplicación del potencial conlleva una gran reducción de la recombinación. Por el contrario, en la otra zona de menor pendiente, a potenciales mayores, la reducción de la recombinación es inferior. La tendencia de los voltamperogramas coincide con la observada por otros autores para este tipo de ET (Harper y col., 2001; Christensen y col., 2003).

A medida que aumenta el caudal de radiación dicho punto de inflexión se desplaza hacia mayores valores de potencial, aumentando la zona de reducción de la recombinación e^-h^+ . Por tanto, para mayores caudales de radiación, mayor es el rango de potenciales de trabajo para los que un pequeño incremento de potencial implica un aumento apreciable de la fotocorriente registrada.

Para ampliar la caracterización del electrodo Ti Calcinado, se realizaron voltametrías cíclicas en las mismas condiciones que las recogidas en la figura 5.2, pero a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El resultado se puede ver en la figura 5.3.

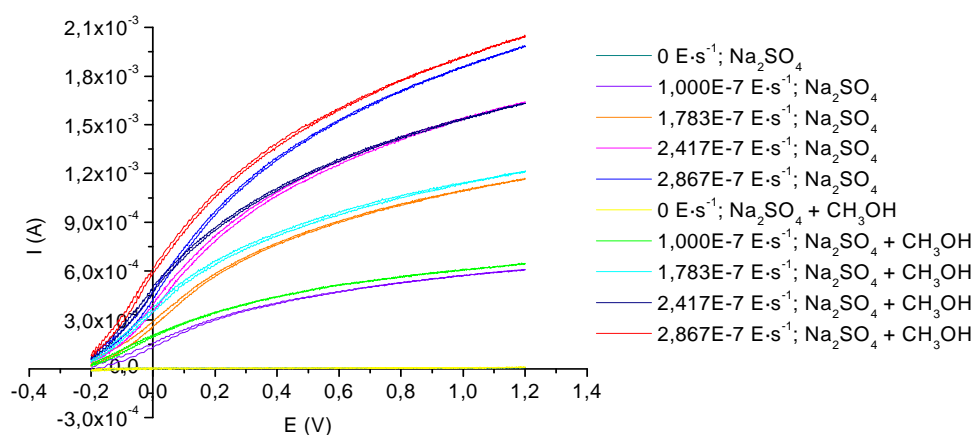


Figura 5.3. Caracterización electroquímica del ET Ti Calcinado a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Toda la información obtenida a partir de la figura 5.2 es equivalente a la que se obtiene de la figura 5.3, debido a que los voltamperogramas registrados son similares con la salvedad de que al realizarse la voltametría cíclica a una velocidad de barrido inferior el ruido presente disminuye.

Esta disminución del ruido hace que cualquier tipo de lectura de la figura sea más precisa y sencilla, resultando por tanto, más adecuado emplear estas voltametrías cíclicas que las obtenidas a mayor velocidad de barrido. Además, a velocidades de barrido elevadas el transporte de materia puede ser un factor limitante de la intensidad. Debido a todo ello, en la caracterización de los 3 electrodos de trabajo restantes, sólo se presentará la figura que recoge las voltametrías cíclicas a la menor velocidad de barrido. No obstante, las figuras correspondientes a una mayor velocidad de barrido se recogerán como material adicional en el Anexo I.

Un parámetro importante para la caracterización electroquímica del ET es el Potencial de Corriente Cero (PCC), definido como el potencial para el cual no existe circulación de corriente por el circuito, de forma que para cualquier potencial de trabajo superior al PCC se registra una determinada intensidad de corriente. Su valor se puede calcular a partir de las voltametrías cíclicas mediante el corte de éstas con el eje de potenciales. En la investigación se obtendrá el PCC correspondiente a la mayor potencia de irradiación, ya que las reacciones se realizaron con dicha potencia.

En ninguna de las dos figuras anteriores es posible determinar con exactitud el valor del Potencial de Corriente Cero para el ET en el caso de mayor caudal de radiación. Por esta razón, se realiza un estudio adicional para cada uno de los ET para la experiencia de mayor potencia de irradiación ampliando el límite de barrido de potencial lo necesario para poder registrar el valor de PCC de cada uno de los ET. Por tanto, el PCC se obtiene ampliando el límite inferior, pero si se amplía el límite superior, se puede determinar el valor hasta el cual puede aumentarse el potencial aplicado sin que se produzca la oxidación del ET y la electrólisis del agua, tomándose como límite de seguridad un máximo de 3 V.

Es importante la ampliación del límite de barrido en ambos sentidos, para evitar la pasivación del electrodo de trabajo. Por tanto, al ampliar el límite inferior, provocando la posible reducción del electrodo, es necesario a la vez ampliar el límite superior del barrido para que se produzca la oxidación del electrodo y impedir así que el electrodo se pasive.

Para el electrodo Ti Calcinado el barrido de potencial empleado va desde -0,5 V hasta 3 V, y el valor de PCC determinado para él es de -0,212 V en la disolución de Na_2SO_4 y -0,118 V en la disolución de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$, como puede verse en la figura 5.4. Estos valores de PCC son de gran interés ya que conocerlos implica saber a partir de que potencial existe un registro de fotocorriente debida a la circulación de electrones desde el ET hasta el CE. Para este tipo de electrodo, un potencial mayor de -0,2 V aproximadamente implica existencia de fotocorriente, y como puede verse en la figura valores inferiores a este potencial llevan a la reducción del electrodo.

La tendencia del voltamperograma es similar a la obtenida con el intervalo de barrido menor, observándose que a partir del PCC, existe una primera zona en la que pequeños aumentos de potencial implican grandes incrementos de intensidad, indicando que la polarización del electrodo debe ser baja

para aumentar la fotocorriente. Además, la presencia de metanol implica una pequeña variación del valor del PCC, llevándolo hacia valores mayores, aunque teniendo en cuenta que la diferencia es mínima, no se debe considerar un aspecto relevante. Se llegó al límite de seguridad del electrodo, 3V, sin alcanzar por completo la zona correspondiente a la oxidación del mismo.

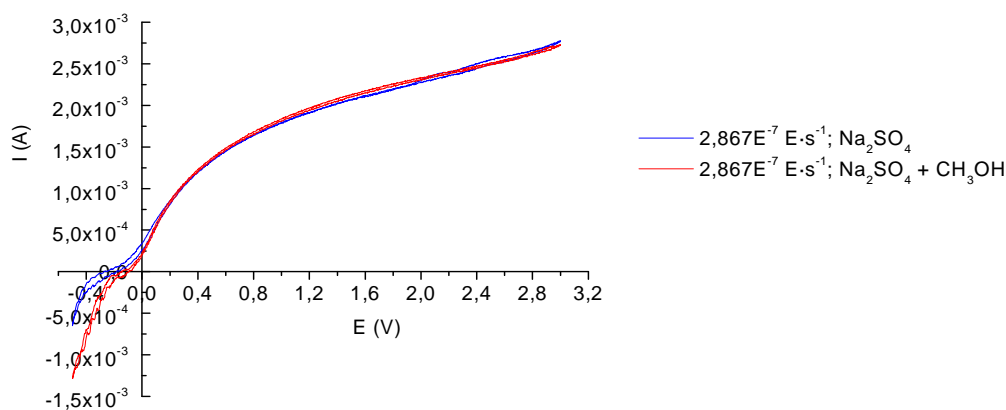


Figura 5.4. Determinación del Potencial de Corriente Cero. ET Ti Calcinado (veloc. de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

5.2.2 Electrodo de trabajo Ti/TiO₂.

El electrodo de trabajo Ti/TiO₂ posee el mismo soporte que el Ti Calcinado caracterizado anteriormente, pero el método de preparación es distinto, ya que éste se prepara con uno de los métodos más usuales de fijación de catalizador, la técnica de recubrimiento por inmersión, explicada en el apartado 4.1. Al igual que para el ET Ti Calcinado, para su caracterización electroquímica se realizaron voltametrías cíclicas a dos velocidades de barrido, 100 y 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, variando la potencia de irradiación y en dos suspensiones de Na₂SO₄ 0,1 M, una de ellas con 1 M de CH₃OH.

En la figura 5.5 se pueden observar los voltamperogramas obtenidos para la velocidad de barrido de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, recogiendo en el Anexo I los correspondientes a la velocidad de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

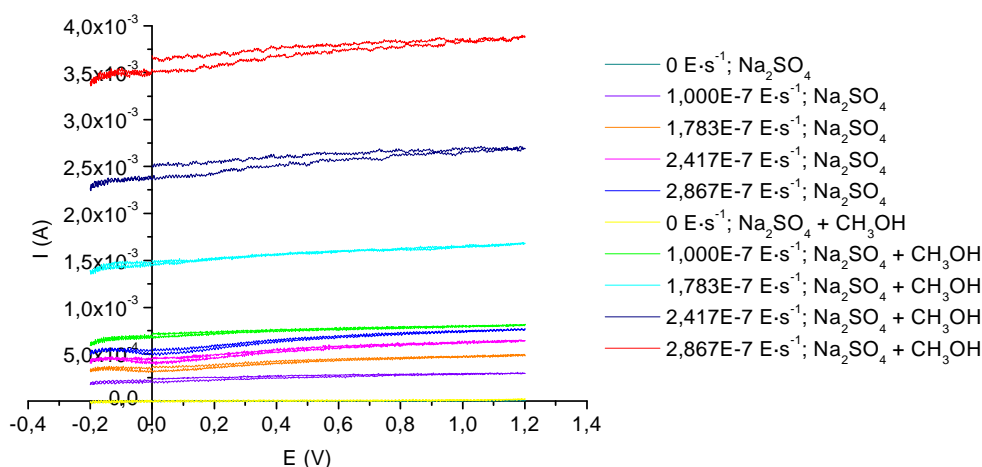


Figura 5.5. Caracterización electroquímica del ET Ti/TiO₂ a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la figura se observa que existe una relación directa entre la intensidad y la potencia de irradiación, puesto que cuanto mayor es ésta mayor es el valor de la fotocorriente registrado, al igual que se determinó para el electrodo Ti Calcinado. Un menor caudal de radiación implica que en el interior de la celda el número de fotones es menor, y por tanto, los electrones promovidos de la BV a la BC igualmente es inferior, registrándose una menor fotocorriente y generándose menor número de especies reactivas en la superficie del catalizador. Además, se observa que al comparar diferentes potencias de irradiación para un mismo medio, los incrementos de intensidad se mantienen más o menos constantes, lo que permite estimar para potencias de irradiación distintas a las estudiadas la fotocorriente que se registraría en cada medio.

Uno de los aspectos más relevantes de la caracterización de este electrodo de trabajo es que para un mismo caudal de radiación, en todo momento la fotocorriente registrada para la suspensión de 0,1 M de Na_2SO_4 y 1 M de CH_3OH es bastante mayor que para la suspensión de sólo Na_2SO_4 0,1 M. Como se comentó anteriormente, este incremento en la fotocorriente registrada en presencia de metanol se puede deber a la actuación de dicho compuesto como inhibidor de la recombinación $e^- - h^+$.

En la figura se observa como para todo valor de potencial, dentro de los límites de barrido empleados, un aumento de potencial implica un incremento mínimo de la fotocorriente registrada. Lo que indica que no se puede reducir más la recombinación de los pares electrón-hueco aunque se aumente el potencial aplicado. Por tanto, con este electrodo es posible trabajar a menores potenciales, dentro del límite de barrido, sin que esto implique un gran cambio en los valores de fotocorriente.

Para la determinación del PCC, se realiza un estudio adicional para el Ti/TiO_2 para la experiencia de mayor potencia de irradiación en el que se amplía el límite de barrido de potencial lo necesario para poder registrar el valor de PCC. Para el electrodo Ti/TiO_2 el barrido de potencial depende del electrolito empleado, siendo para la disolución de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$ desde -0,6 V hasta 3 V, y para la disolución de Na_2SO_4 desde -0,4 V hasta 2 V, como puede verse en la figura 5.6. Estos límites son distintos porque en función del electrolito cambian los potenciales de oxidación-reducción del electrodo y de la electrólisis del agua.

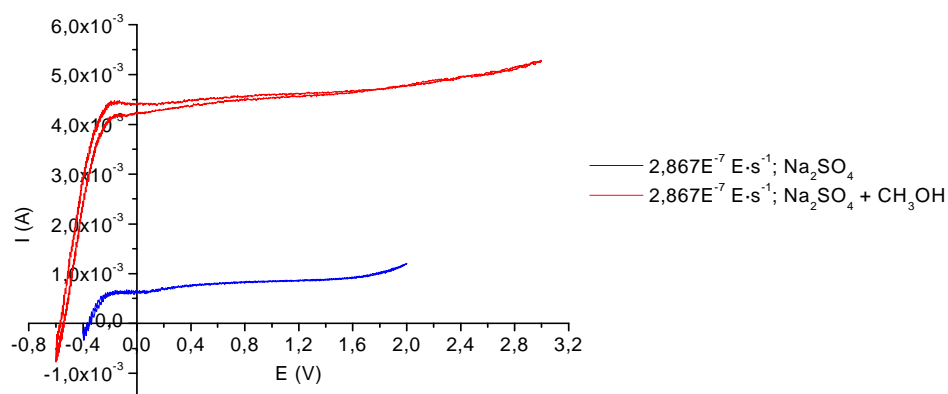


Figura 5.6. Determinación del Potencial de Corriente Cero. ET Ti/TiO_2 (veloc. de barrido $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

El valor de PCC determinado para el electrodo es de $-0,346$ V para la disolución de Na_2SO_4 y $-0,554$ V para la disolución de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$. El metanol en este tipo de electrodo posee una gran influencia evitando la recombinación de los pares electrón-hueco y por tanto aumentando la intensidad de corriente. Como consecuencia de ello, el valor de PCC es algo menor cuando dicho compuesto se encuentra presente en el electrolito, ya que el metanol hace que el valor de potencial necesario para que comience a haber circulación de electrones en el circuito disminuya. A partir del PCC, existe una zona en la que pequeños aumentos de potencial implican grandes incrementos de fotocorriente, lo que indica que la polarización necesaria es baja. A partir de potenciales cercanos a los $-0,1$ V, aparece una nueva zona en la que aumentos de potencial implican mínimos aumentos de intensidad.

5.2.3 Electrodo de trabajo ITO $100 \Omega/\text{TiO}_2$.

Para la preparación de este electrodo de trabajo se utilizó como soporte vidrio conductor ITO de resistividad eléctrica $100 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$, y como método de fijación del TiO_2 , el proceso de recubrimiento por inmersión. Los aspectos sobre su preparación fueron detallados anteriormente en el apartado 4.1.

La caracterización electroquímica del electrodo se lleva a cabo, al igual que para los otros electrodos, a través de voltametrías cíclicas a dos velocidades de barrido, 100 y $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, variando la potencia de irradiación y en dos suspensiones de Na_2SO_4 $0,1$ M, una de ellas con 1 M de CH_3OH . En la figura 5.7 se recogen los voltamperogramas obtenidos para la velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

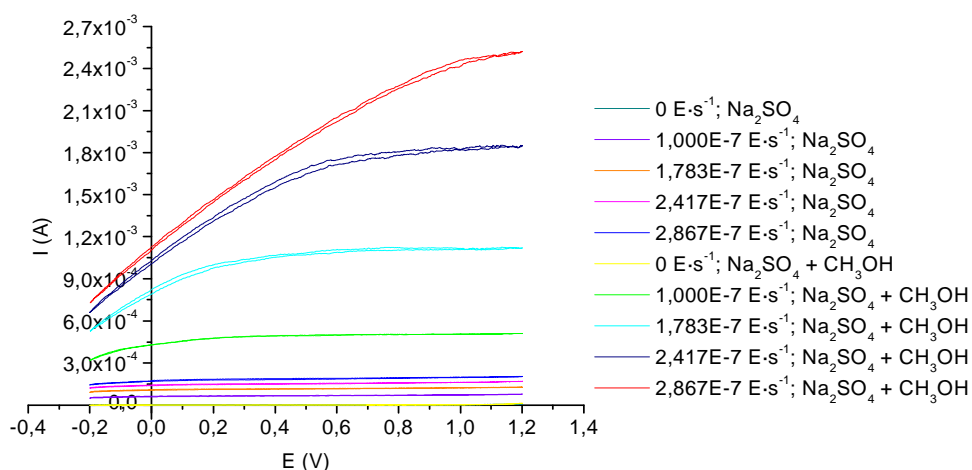


Figura 5.7. Caracterización electroquímica del ET ITO $100 \Omega/\text{TiO}_2$ a velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para este electrodo vuelve a corroborarse la existencia de una relación directa entre la radiación incidente y la fotocorriente. Además, puede verse como para una misma potencia de irradiación, la fotocorriente registrada para la disolución $0,1$ M de Na_2SO_4 y 1 M de CH_3OH es bastante mayor que la registrada para la disolución de Na_2SO_4 $0,1$ M sin metanol, al igual que ocurriría en cierta medida en los electrodos caracterizados hasta el momento. Esto es debido a la acción del metanol como atrapador de huecos y la consecuente disminución sobre la recombinación del par $\text{e}^- \cdot \text{h}^+$.

Al comparar los voltamperogramas de igual potencia de irradiación y electrolitos distintos, se puede ver como el incremento de intensidad debido a la presencia del metanol es mayor a medida que aumenta la radiación incidente, y a su vez mayor a mayores potenciales.

Como se comentó anteriormente, otro aspecto de interés es la tendencia del voltamperograma registrado. En la figura 5.7 se observan dos tendencias completamente diferentes dependiendo del medio en el que se realiza la voltametría cíclica. Por un lado, los voltamperogramas de las voltametrías cíclicas realizadas en Na_2SO_4 , los cuales tienen una tendencia más o menos lineal y horizontal que implica que el valor de fotocorriente es prácticamente constante independientemente del potencial aplicado. Y por otro lado, los voltamperogramas de las voltametrías cíclicas realizadas en $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$, en los que se puede distinguir un punto de inflexión, que divide el mismo en dos zonas: una primera zona de mayor pendiente en la que la aplicación de potencial implica una reducción de la recombinación y otra zona de mínima o nula pendiente, en la que independientemente del potencial aplicado no se puede reducir más la recombinación. Además, en estos últimos, al aumentar el caudal de radiación el punto de inflexión se desplaza hacia mayores valores de potencial, creciendo la zona en la que se reduce la recombinación. Esto implica que, para mayores caudales, mayor es el rango de potenciales de trabajo para los que un pequeño incremento de potencial supone un aumento apreciable de la fotocorriente.

Al igual que para los otros electrodos, con la finalidad de obtener el valor del PCC se realiza un estudio adicional ampliando el límite de barrido de potencial, recogido en la figura 5.8.

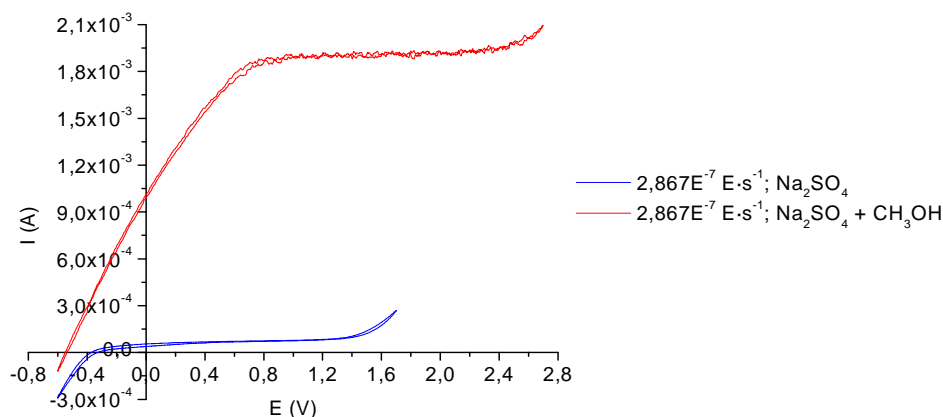


Figura 5.8. Determinación del Potencial de Corriente Cero. ET ITO $100 \Omega/\text{TiO}_2$ (veloc. barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Para el electrodo ITO $100 \Omega/\text{TiO}_2$ el barrido de potencial depende de la disolución utilizada, siendo para la disolución con metanol desde $-0,6 \text{ V}$ hasta $2,7 \text{ V}$, y para la disolución de Na_2SO_4 desde $-0,6 \text{ V}$ hasta $1,7 \text{ V}$. Esta diferencia en los límites de barrido se debe a que, dependiendo del medio, los potenciales a los que se reduce/oxida el ET son diferentes. El valor de PCC determinado es de $-0,349 \text{ V}$ para la disolución de Na_2SO_4 y $-0,543 \text{ V}$ para la disolución de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$.

La figura 5.8 muestra nuevamente, como un compuesto orgánico como el metanol, en electrodos con superficie particulada, posee una gran influencia evitando la recombinación de los pares electrón-hueco y como consecuencia aumentando la intensidad de corriente. Debido a ello, el valor de PCC es algo menor cuando dicho compuesto se encuentra presente en la disolución. A valores de potencial por encima del PCC, existe una zona en la que pequeños aumentos de potencial implican grandes incrementos de fotocorriente, lo que muestra que la polarización necesaria es baja. A esta zona le sigue, como se vio anteriormente, un tramo en el cual la fotocorriente es constante independientemente del potencial aplicado al sistema.

5.2.4 Electrodo de trabajo ITO 10 Ω /TiO₂.

La preparación de este electrodo de trabajo es idéntica a la del ITO 100 Ω /TiO₂, con la única diferencia de que el soporte empleado para su preparación es vidrio conductor ITO de resistividad eléctrica 10 $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$. Para la caracterización electroquímica del electrodo se realizaron, al igual que para los otros electrodos, una serie de voltametrías cíclicas. En la figura 5.9 se recogen los voltamperogramas obtenidos para la velocidad de barrido de 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

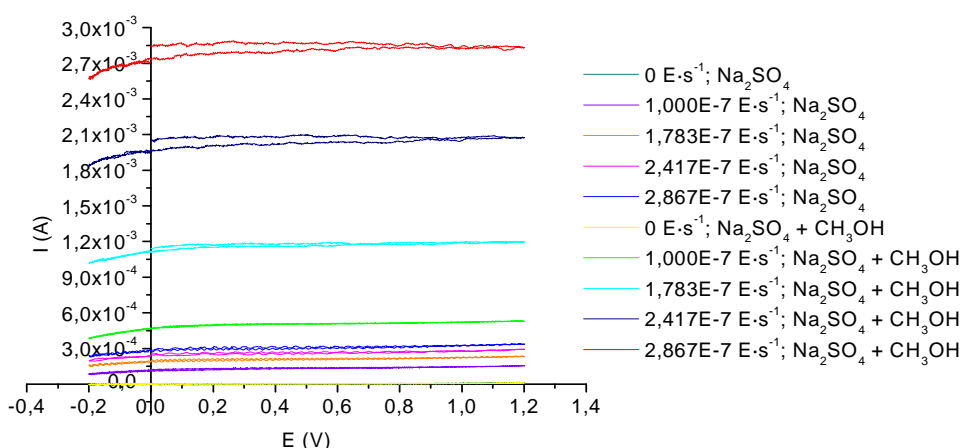


Figura 5.9. Caracterización electroquímica del ET ITO 10 Ω /TiO₂ a velocidad de barrido de 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

De nuevo, para este electrodo, se observa una relación directa entre el radiación incidente y la fotocorriente registrada, al igual que en presencia de metanol se ven favorecidos los procesos de transferencia de carga frente a los de recombinación de las especies fotogeneradas. Si se comparan los voltamperogramas de igual potencia de irradiación pero diferente electrolito, se distingue un incremento de fotocorriente debido a la presencia del metanol, y éste es mayor a medida que aumenta el caudal de radiación, permaneciendo aproximadamente constante para cualquier potencial.

Además, se observa que para cualquier valor de potencial aplicado, dentro de los límites de barrido empleados, un aumento de potencial implica un incremento mínimo o nulo de fotocorriente. Esto indica que no es posible una mayor reducción de la recombinación de pares e^-h^+ por incrementos del potencial aplicado. Sin embargo, para potenciales menores a -0,2 V o mayores a 1,2 V, los

incrementos de fotocorriente con respecto a la variación de potencial son bastante mayores, debido a la reducción u oxidación del electrodo respectivamente, como puede verse en la figura 5.10. En esta figura, se recoge un estudio adicional para la experiencia de mayor caudal de radiación en el cual se amplía el límite de barrido lo necesario para poder registrar el valor de PCC para el ITO 10 Ω /TiO₂.

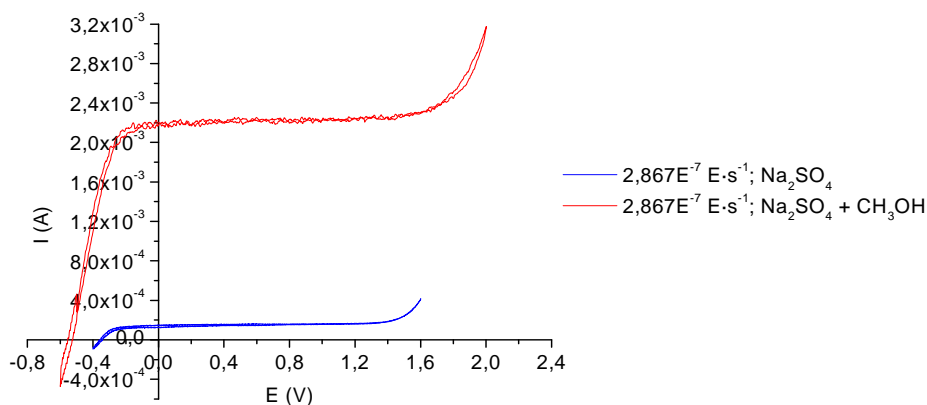


Figura 5.10. Determinación del Potencial de Corriente Cero. ET ITO 10 Ω /TiO₂ (veloc. barrido 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

Puede verse como al tratarse de un electrodo con superficie particulada, el metanol ejerce gran influencia evitando la recombinación del par $e^- - h^+$, y consecuencia de ello, se registran aumentos de intensidad. Los límites de barrido de potencial se tomaron diferentes en función de la disolución empleada, ya que los potenciales de oxidación y reducción del electrodo varían según el medio.

El valor de PCC determinado para el electrodo es de $-0,349 \text{ V}$ para la disolución de Na_2SO_4 y $-0,539 \text{ V}$ para la disolución de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$, notándose que la presencia de metanol hace que el valor de PCC sea algo menor. A potenciales superiores al PCC, existe una zona en la que pequeños aumentos de potencial implican grandes incrementos de fotocorriente. A esta zona le sigue un tramo en el cual la fotocorriente es constante independientemente del potencial aplicado.

5.2.5 Comparativa electroquímica de los electrodos de trabajo.

Teniendo en cuenta el método de preparación y el soporte de cada uno de los 4 electrodos de trabajo, estos se pueden dividir en dos grupos: aquellos que poseen una capa superficial particulada de TiO₂, que son el Ti/TiO₂, ITO 100 Ω /TiO₂ y el ITO 10 Ω /TiO₂; y en otro grupo el electrodo restante, Ti Calcinado, que posee una capa casi monocristalina de TiO₂ sobre su soporte metálico.

Los electrodos preparados mediante recubrimiento por inmersión tienen una mayor superficie específica debido a la disposición de las partículas de TiO₂ sobre el soporte. Por este método, otros autores han llegado a depositar películas basadas en nanopartículas de TiO₂ con incrementos en áreas superficiales de aproximadamente 300 veces en películas de 3 μm de espesor (Rodríguez y col., 2005). Por el contrario, el electrodo preparado por calcinación tiene una superficie específica mucho menor al tratarse de una simple capa monocristalina, con algunas posibles rugosidades. Las películas preparadas

por oxidación térmica del soporte consiguen una masa de TiO_2 adecuada para lograr actividad fotoelectrocatalítica sólo tras un tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas (Candal y col., 2004b).

En todos los electrodos se determinó durante su caracterización una relación directa entre el caudal de radiación incidente y la fotocorriente. Para realizar la comparativa atendiendo a distintos aspectos de su caracterización, se recurre a la figura 5.11, en la que se recogen los voltamperogramas de los distintos electrodos correspondientes a la mayor potencia de irradiación, menor velocidad de barrido y para ambos electrolitos. De esta forma es posible determinar la influencia de los diferentes soportes, de los métodos de preparación y de la presencia de metanol en los distintos electrodos.

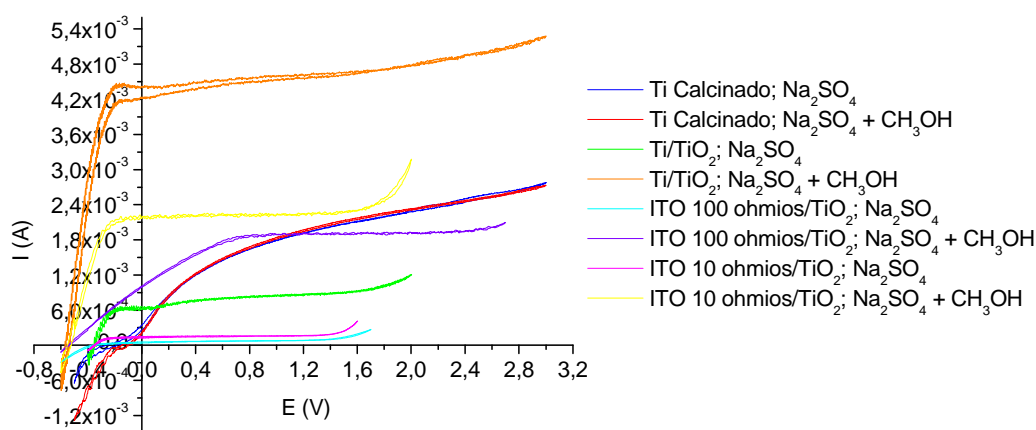


Figura 5.11. Comparación de voltametrías cíclicas de los diferentes ET con potencia de irradiación de $2,867 \cdot 10^{-7} \text{ E} \cdot \text{s}^{-1}$ y velocidad de barrido $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Existe una clara influencia del metanol en los electrodos con superficie particulada favoreciendo los procesos de transferencia de carga y evitando los de recombinación de los pares electrón-hueco. Así, los valores de fotocorriente registrados para estos electrodos en presencia de metanol son muy superiores a los registrados cuando dicho compuesto no forma parte de la disolución. Por el contrario, en el Ti Calcinado, la influencia del metanol es casi nula, registrándose valores de fotocorriente similares en ambas disoluciones.

El electrodo que experimenta con diferencia un mayor incremento de fotocorriente en presencia de metanol es el Ti/TiO_2 , seguido de los dos electrodos con soporte ITO, los cuales presentan aproximadamente la misma variación de intensidad en presencia del compuesto orgánico. El incremento de fotocorriente registrado para el electrodo Ti/TiO_2 , frente al experimentado por el resto de electrodos, puede ser resultado de la combinación de dos efectos. Por una parte, una interacción sustrato-película causante de cambios en la estructura electrónica y cristalina del TiO_2 , y por otro lado, una elevada conductividad por parte del electrodo, característica debida al tipo de soporte utilizado.

En la tabla 5.1 se recogen los valores de Potencial de Corriente Cero de cada electrodo de trabajo determinados anteriormente durante sus caracterizaciones electroquímicas.

Tabla 5.1. Valores del Potencial de Corriente Cero para los distintos electrodos de trabajo.

Electrodo de trabajo	PCC (V)	PCC (V)
	Disolución: Na ₂ SO ₄	Disolución: Na ₂ SO ₄ +CH ₃ OH
<i>Ti Calcinado</i>	-0,212	-0,118
<i>Ti/TiO₂</i>	-0,346	-0,554
<i>ITO 100 Ω/ TiO₂</i>	-0,349	-0,543
<i>ITO 10 Ω/ TiO₂</i>	-0,349	-0,539

El metanol en electrodos con superficie particulada, tiene gran influencia evitando la recombinación de los pares e^-h^+ y por tanto, aumentando la fotocorriente. Debido a ello, el valor de PCC es menor cuando dicho compuesto está presente en la disolución, ya que hace que el valor de potencial necesario para que comience a haber movimiento de electrones desde el fotoánodo hasta el cátodo por el circuito disminuya. Sin embargo, al igual que ocurría con el valor de fotocorriente, en el electrodo Ti Calcinado, la presencia de metanol no cambia significativamente el PCC del electrodo.

En la tabla 5.1 puede observarse que los PCC, en ambos medios, de los 3 electrodos particulados son muy similares, lo que lleva a pensar que el valor del PCC está relacionado directamente con el método de preparación de los electrodos y no con su soporte. Lo que se corrobora al comparar los valores de PCC para los electrodos Ti/TiO₂ y Ti Calcinado.

Dependiendo del electrodo los voltamperogramas resultantes poseen una tendencia característica y diferente al resto. En el Ti Calcinado cualquier aumento del potencial aplicado supone un aumento de la fotocorriente, lo que indica que para todo potencial aplicado se reduce la recombinación. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores como Harper y col. (2001) y Christensen y col. (2003). La zona de reducción del electrodo se localiza a potenciales algo inferiores al PCC y la zona de oxidación, no se termina de alcanzar por completo cuando se aumenta el potencial aplicado hasta 3 V, límite máximo tomado por seguridad del electrodo y por la posible aparición de reacciones indeseadas, como puede ser la electrólisis del agua. Este electrodo por tanto, tiene un intervalo de potenciales de trabajo amplio.

Los dos electrodos ITO mantienen una misma tendencia, que se supone particular del tipo de soporte, caracterizada por una primera zona de aumentos de fotocorriente para pequeños aumentos del potencial aplicado, el cual reduce la recombinación del par e^-h^+ . Le sigue un tramo en el que no es posible reducir más la recombinación a pesar de realizarse aumentos en el potencial. A partir de un determinado valor de potencial se comienza a producir la oxidación del electrodo, momento en el que se comienzan a registrar de nuevo aumentos de la intensidad.

Los voltamperogramas del ITO 100 Ω/ TiO₂ se encuentran siempre por debajo de los del ITO 10 Ω/ TiO₂, debido a la mayor resistividad del primero, que hace que la transferencia de electrones se encuentre más impedida. Además, debido a esta diferencia de resistividad entre los soportes de vidrio conductor ITO, se observa que la disminución de la recombinación por la aplicación de potencial es más fuerte cuanto menor es la resistividad del soporte del electrodo, pero esto conlleva una

disminución del rango de potenciales para el que se cumple esta reducción de recombinación, pasando lo opuesto en el electrodo de mayor resistividad. Con este tipo de electrodos se podría trabajar con potenciales bajos, obteniéndose la misma fotocorriente que si se trabajara con potenciales mayores.

Con respecto al Ti/TiO₂, sus voltamperogramas son similares a los obtenidos para los electrodos ITO, con la salvedad de que llegándose al límite de 3 V no se alcanzó por completo la zona de oxidación del electrodo. En su primera zona se tiene que la reducción de la recombinación del par electrón-hueco como resultado de la aplicación de un potencial es mayor que en electrodo ITO de menor resistividad. A continuación, posee una zona, que llega hasta los 3 V, en la cual la reducción de la recombinación es mínima. En esta última zona podría encontrarse una similitud con el voltamperograma del Ti Calcinado, lo que lleva a concluir que la tendencia de las curvas no es solamente función del método de preparación o del soporte empleado, sino de ambos. Dicho electrodo, al igual que el Ti Calcinado, posee un amplio intervalo de potenciales de trabajo posibles.

5.3 REACCIONES CON EL ELECTRODO Ti CALCINADO.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la determinación de la eficacia del electrodo de trabajo Ti Calcinado en procesos fotocatalíticos/fotoelectrocatalíticos de degradación de contaminantes orgánicos y de desinfección bacteriana.

En los diferentes experimentos realizados, se han utilizado como indicadores modelo de la eficacia de los procesos de desinfección y degradación de compuestos orgánicos, un microorganismo, la bacteria *E.coli* y un colorante orgánico, el Azul de Metileno (*Methylene Blue*, MB) respectivamente.

Las reacciones que se llevaron a cabo con el ET fueron de 4 tipos: experimentos control sin catalizador, reacciones electrocatalíticas (EC), fotocatalíticas (PC) y fotoelectrocatalíticas (PEC). En dichas reacciones se emplearon tres medios de reacción distintos, explicados anteriormente en el apartado 4.5.

5.3.1 Oxidación de compuestos químicos.

5.3.1.1 Experimentos Control.

Antes de realizar ensayos con el electrodo de trabajo, se realizaron experimentos control, reacciones con irradiación pero sin catalizador, es decir, sin el ET. En este tipo de reacciones, el proceso que tiene lugar se denomina fotólisis. Dichos experimentos, al realizarse sin la presencia del ET, son independientes del mismo, lo que hace que sean comunes para los 4 electrodos de trabajo.

En primer lugar, se ha realizado un experimento control en condiciones ideales, utilizando agua desionizada, con luz UV y en ausencia del ET para poder determinar hasta que punto la degradación del compuesto orgánico es un proceso exclusivamente fotocatalítico o es adicional al proceso fotolítico. Además de la reacción de fotólisis en agua desionizada, se realizó otro experimento

control con la finalidad de determinar la influencia de la composición química del agua, utilizando para ello una suspensión 0,1 M de Na_2SO_4 . Los resultados se recogen en la figura 5.12.

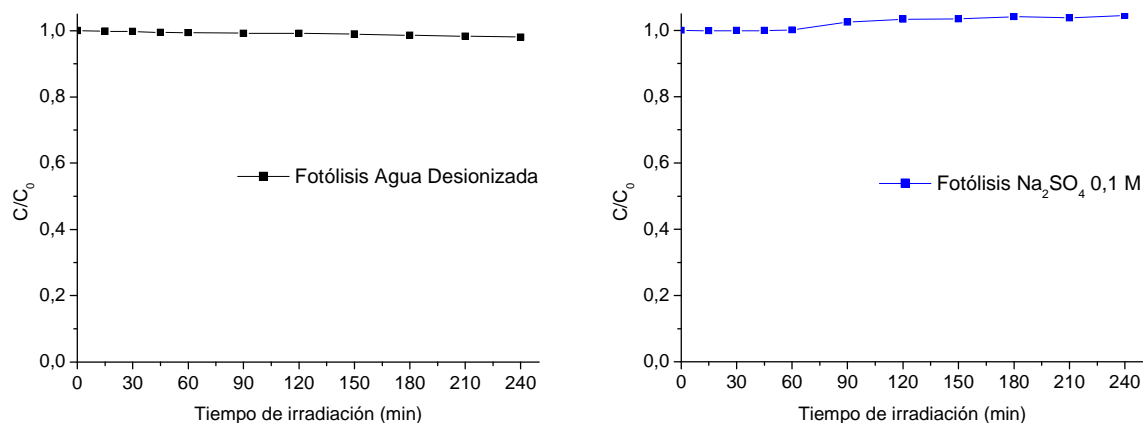


Figura 5.12. Experimentos control sobre una disolución de MB en ausencia de ET y distintos medios.

Izq.: en agua desionizada; Dcha.: en disolución 0,1 M de Na_2SO_4 .

No se muestra una degradación considerable en el MB al someterse a la luz UV, por tanto, se descarta que las degradaciones conseguidas en los experimentos fotocatalíticos se deban al efecto fotolítico.

5.3.1.2 Reacción Electrocatalítica (EC).

La reacción electrocatalítica se trata de un experimento control cuya finalidad es determinar el efecto exclusivo de la aplicación de un potencial de 1V en la degradación de MB. Dicha reacción tiene lugar con una concentración inicial conocida de MB correspondiente a 20 μM , en ausencia de luz UV, en presencia del ET y en una disolución 0,1 M de Na_2SO_4 , medio que favorece por su alta conductividad eléctrica el potencial aplicado, que es para todas las experiencias fotoelectrocatalíticas de la investigación de 1V. En la figura 5.13 se recoge el resultado obtenido.

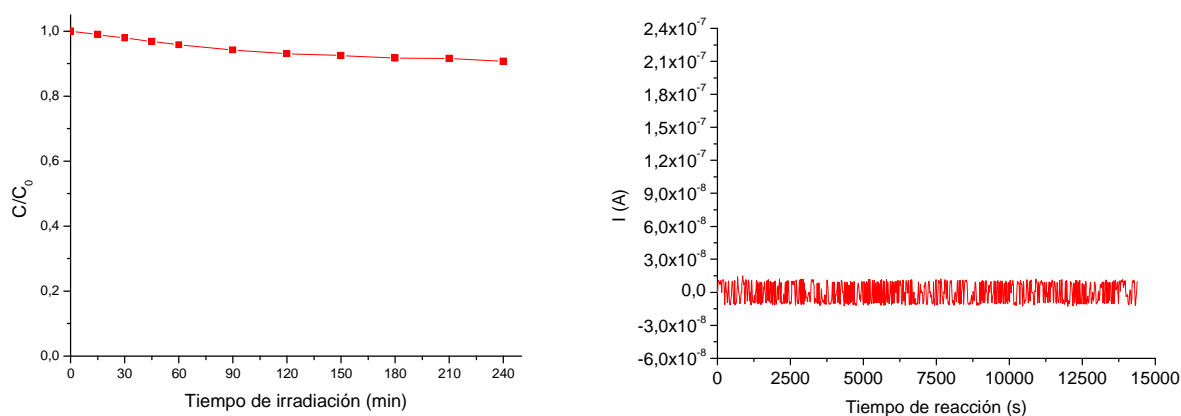


Figura 5.13. Izq.: Reacción de EC sobre una disolución de MB. Ausencia de luz UVA, ET Ti Calcinado, suspensión 0,1 M de Na_2SO_4 y potencial aplicado 1V. Dcha.: Amperometría de la EC.

En la figura 5.13 se observa que la sola aplicación de un potencial no dio lugar a una degradación apreciable de MB. Por tanto, a partir de los resultados obtenidos también en la figura 5.12, se puede concluir, que la degradación de MB en los tratamientos fotoelectrocatalíticos será debida a la interacción de la luz UVA, el catalizador soportado, el potencial aplicado y el MB, y no a la acción de la luz UV o potencial aplicado por separado.

En los experimentos en los que se aplica un potencial constante de 1V se mide como varía la intensidad en el circuito de la celda a lo largo de la reacción. Como resultado de ello se genera un registro de intensidades, que representándose frente al tiempo de reacción genera una Amperometría. En este experimento EC, la amperometría es lineal, variando en todo momento entre los mismos valores de intensidad, que son muy bajos y correspondientes al potencial aplicado durante la reacción.

5.3.1.3 Reacciones Fotocatalíticas (PC).

El uso de agua desionizada en el estudio del MB, implica una ausencia de competencia del contaminante con iones y compuestos orgánicos por las especies oxidantes fotogeneradas, que además existirá en el tratamiento de aguas residuales reales. Además, al emplear este medio no se tiene en cuenta la presencia común de iones y materia orgánica en agua, causantes de una posible desactivación de la superficie del catalizador y la disminución de la eficacia del sistema.

Por otra parte, el uso de una disolución de Na_2SO_4 0,1 M como medio de reacción, tiene la ventaja de aumentar la conductividad eléctrica del sistema, favoreciendo la transferencia de carga, pero posee el inconveniente de conllevar la aparición de cierta competencia entre el contaminante orgánico y los iones de la sal por las especies oxidantes fotogeneradas.

Y puesto que uno de los objetivos es determinar el efecto de la fotodegradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales regeneradas para poder determinar su uso posterior, se va a estudiar el proceso fotocatalítico utilizando una matriz que simula un efluente de una estación depuradora de aguas residuales urbanas cuya composición se encuentra recogida en el apartado 4.5.

Se han realizado tres experimentos de degradación fotocatalítica de MB, con una concentración inicial de 20 μM , con el ET y luz UV. En cada una se ha utilizado uno de los medios de reacción mencionados. La realización de estos experimentos se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 4.4.2. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.14.

En ninguna de las reacciones fotocatalíticas, independientemente del medio de reacción, se observa una degradación del MB considerable, por lo que se puede concluir que el electrodo Ti Calcinado no posee una apreciable actividad fotocatalítica. Como ya se comentó anteriormente, esta falta de actividad fotocatalítica en este tipo de electrodo se puede deber a que la película de TiO_2 preparada por oxidación térmica del soporte Ti, según el procedimiento dispuesto en el apartado 4.1, no produce la masa de TiO_2 suficiente como para lograr actividad fotocatalítica.

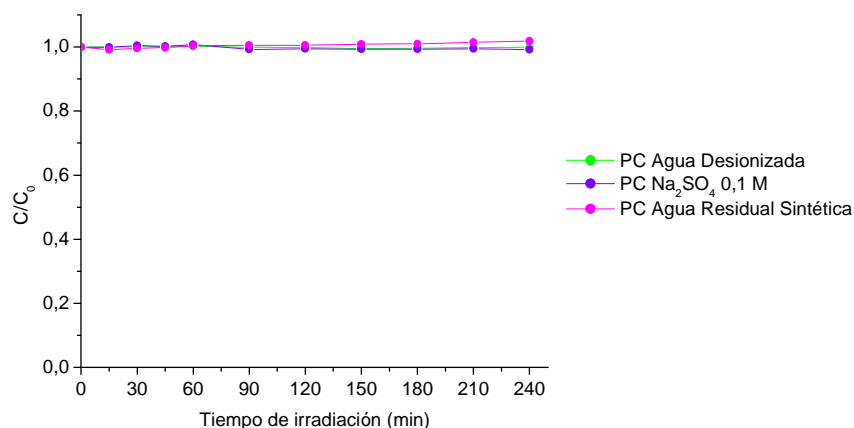


Figura 5.14. Reacciones PC de degradación de MB en distintos medios con el ET Ti Calcinado.

5.3.1.4 Reacciones Foelectrocatalíticas (PEC) y comparativa de reacciones PC y PEC.

Una de las estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico con catalizadores inmovilizados consiste en la aplicación de potenciales eléctricos, de forma que se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón-hueco.

Con la finalidad de evaluar la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico frente al fotocatalítico, en este apartado se han realizado dos experimentos de degradación de MB con una concentración inicial de $20 \mu\text{M}$, con el ET Ti Calcinado, en presencia de luz UVA, aplicación de un potencial de 1V y en medios de reacción distintos. No se empleó como medio de reacción el agua desionizada debido a su baja conductividad. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.15. Además, en la figura se recogen las amperometrías registradas durante las reacciones.

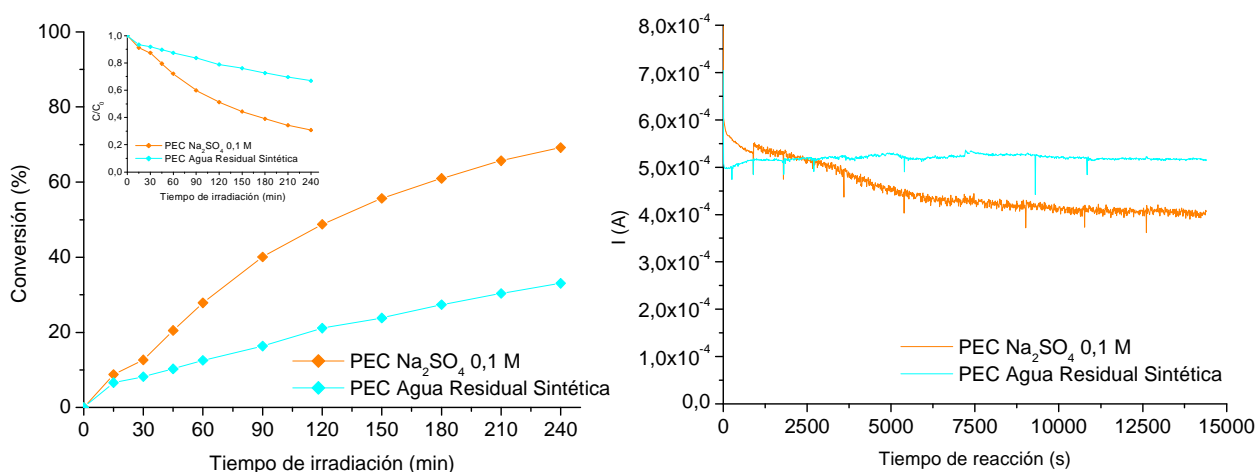


Figura 5.15. Izq.: Reacciones PEC de degradación de MB en distintos medios de reacción con el ET Ti Calcinado, expresadas en conversiones. Dcha.: Amperometrías de las PEC.

En dicha figura, para poder cuantificar la actividad del catalizador en los diferentes experimentos y realizar posteriormente una comparativa entre los mismos, se ha optado por analizar la conversión alcanzada en cada ensayo, utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Donde: C_0 es la concentración inicial de MB en la solución y C la concentración de MB en la solución en cada muestra tomada.

Se observa en la figura 5.15, que la aplicación de un potencial de 1V mejora notablemente el proceso de fotocátalisis, alcanzándose conversiones finales de MB del 70 % y 33 % en disoluciones de Na_2SO_4 y agua residual sintética, respectivamente. Esta mejora de eficacia del proceso es consecuencia directa de la aplicación del potencial, el cual inhibe la recombinación de los portadores de carga, y coincide con la observada por otros autores como Byrne y col. (2002) y Egerton y col. (2006). Si se comparan los resultados obtenidos en los diferentes medios, se puede ver como el trabajar con un medio de alta conductividad, como la disolución de Na_2SO_4 , favorece la degradación del contaminante, a pesar de la posible existencia de competencia entre los iones de la sal y el MB por las especies oxidantes. Por el contrario, cuando se utilizan efluentes de depuradora, la eficacia disminuye debido a la alta competencia que se establece por los radicales hidroxilo entre el MB y los compuestos orgánicos e inorgánicos que forman parte del efluente de depuradora.

En las reacciones fotoelectrocatalíticas, la fotocorriente, en un principio, provee una medida de la velocidad de la reacción ya que, por cada hueco que se transfiere circula un electrón por el circuito. Por esta razón, es necesario el estudio de las amperometrías de este tipo de reacciones.

En la figura 5.15 derecha, se observa que la fotocorriente registrada en ambas reacciones es similar, ligeramente superior en la PEC en agua residual, y se mantiene constante la mayor parte de la reacción. Atendiendo a los valores de fotocorriente, la reacción PEC en agua residual debería haber obtenido una mayor conversión final de MB, hecho que no se cumple. Esto puede deberse a que los compuesto inorgánicos y orgánicos que forman parte del efluente residual inyecten electrones en la banda de conducción del semiconductor, aumentando así el número de electrones que circulan por el circuito externo y por tanto el registro de fotocorriente, sin implicar esto un aumento de la actividad (Bilmes y col., 2004). Por esta razón, la fotocorriente no siempre se puede utilizar como una medida de la velocidad de la reacción.

Al comparar los resultados experimentales obtenidos para los procesos PC y los PEC, se puede concluir que el electrodo de trabajo Ti Calcinado no es apropiado para reacciones fotocatalíticas de oxidación de MB. Sin embargo, la aplicación de un potencial implica aumentos importantes de la eficacia del proceso, consiguiendo altos valores de conversión cuando se emplea como medio de reacción una suspensión 0,1 M de Na_2SO_4 , y algo menores cuando se tratan efluentes de depuradora.

5.3.2 Desinfección Bacteriana.

Con el objetivo de saber si el resultado obtenido en la oxidación de compuestos químicos es extrapolable a la desinfección bacteriana se va a realizar el mismo estudio sobre un microorganismo, escogiéndose como modelo la bacteria *E.coli*.

5.3.2.1 Experimentos Control.

Al igual que en el estudio de la oxidación del MB, antes de realizar ensayos con el electrodo de trabajo, se realizaron dos experimentos control. Estas reacciones de fotólisis al realizarse sin catalizador, es decir, sin el ET, son comunes para los 4 electrodos de trabajo.

En primer lugar, se ha realizado un experimento control con luz UV, en ausencia del ET y con una concentración inicial de *E.coli* correspondiente a 10^6 UFC·mL⁻¹ en agua desionizada, para poder determinar hasta que punto la desinfección es un proceso exclusivamente fotocatalítico o es adicional al proceso fotolítico. A continuación, se llevó a cabo una reacción de fotólisis en idénticas condiciones pero usando como medio de reacción una disolución 0,1 M de Na₂SO₄. El resultado de ambas reacciones se muestra en la figura 5.16.

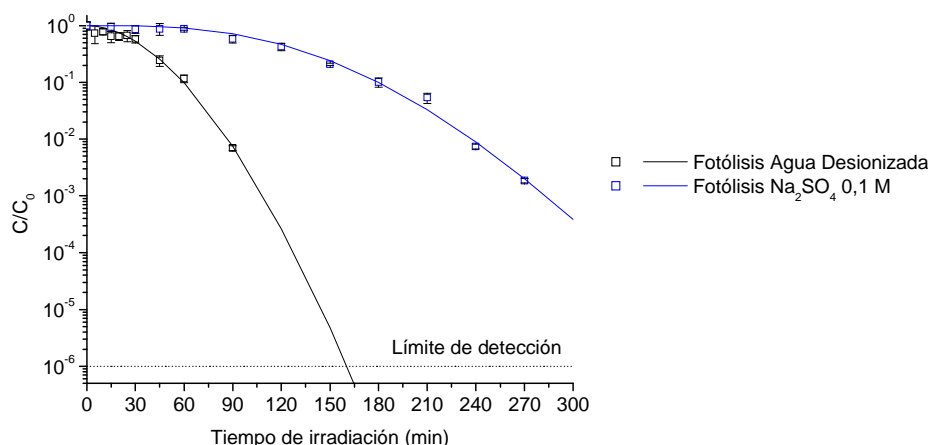


Figura 5.16. Experimentos control sobre una suspensión de *E.coli* en ausencia de ET en dos medios de reacción distintos.

En los estudio de desinfección bacteriana, para analizar los datos obtenidos, se ajustan los resultados experimentales a un modelo cinético que permita cuantificar en cierta manera la eficacia del proceso. El modelo cinético que se va a utilizar es el modelo de Hom modificado (Haas, 2002):

$$\text{Log}\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 \cdot [1 - \exp(-k_2 \cdot t)]^{k_3} \quad (5.2)$$

Los valores representados en la figura 5.16 se han obtenido mediante el tratamiento estadístico de los datos, acompañados de su error asociado, tal y como se explico en el apartado 4.4.1.4. En todas las representaciones se ha añadido una línea discontinua en le valor de 10^{-6} para hacer referencia al límite de detección.

El uso de agua desionizada puede suponer un problema con suspensiones de bacterias y otros microorganismos ya que, aunque elimina la posible interferencia de iones y compuestos orgánicos en el proceso, supone un escenario de estrés osmótico para los organismos vivos. La ausencia de especies iónicas en el agua provoca con el paso del tiempo un debilitamiento de la pared celular debido a la pérdida de iones de calcio y magnesio de su superficie. Cuando las paredes de las células se hallan resentidas, es más difícil que éstas soporten su presión osmótica interna, resultado de la diferencia de concentraciones de soluto entre el interior celular y el agua externa. Todo esto provoca un debilitamiento de la pared de las células que las hace más fáciles de atacar y dañar (Fernández, 2005).

Cuando se utiliza como medio de reacción la disolución de Na_2SO_4 , también existe estrés osmótico, pero en este caso debido a un exceso de sal. Al encontrarse la bacteria en una suspensión hipertónica, por el efecto de ósmosis, el agua sale de su interior produciéndose un debilitamiento de la bacteria y facilitando su inactivación.

Como puede verse en la figura 5.16, en ambas reacciones se observa una inactivación significativa de *E.coli*. En la reacción de agua desionizada tras hora y media de reacción se consigue una reducción de la concentración de dos órdenes de magnitud, y al realizarse un ajuste de los resultados se observa que se llega al límite de detección bacteriana tras 2 horas y media de reacción. Este resultado es semejante a los obtenidos previamente por otros autores (Robertson y col., 2005; Rincón y col., 2005; Sichel y col., 2007), que sostienen que la inactivación de *E.coli* tras 2 horas utilizando únicamente radiación UVA es de 5 órdenes de magnitud. En el caso de la reacción con Na_2SO_4 , la inactivación de *E.coli* es más lenta, obteniéndose tras 4 horas y media de irradiación una reducción de aproximadamente 3 órdenes de magnitud.

Por tanto, la radiación UVA, junto al estrés osmótico que sufren las bacterias, es capaz de reducir la concentración de *E.coli* tanto en agua desionizada como en un medio con iones inorgánicos, siendo inferior la eficacia en este segundo por la presencia de estos iones inorgánicos, pudiendo decirse que la composición química del agua influye en la velocidad del proceso fotolítico.

5.3.2.2 Reacción Electrocatalítica (EC).

En este apartado se ha realizado una reacción electrocatalítica de desinfección de *E.coli* con una concentración inicial conocida de 10^6 UFC·mL⁻¹, con el ET Ti Calcinado, en una suspensión 0,1 M de Na_2SO_4 . En la figura 5.17 se muestra el resultado obtenido.

No se observa una inactivación significativa de *E.coli* tras 4 horas de aplicación de un potencial de 1V, por lo que se descarta su efecto bactericida. Por lo que, la inactivación conseguida en las reacciones fotoelectrocatalíticas se debe a la interacción de la luz UVA, el catalizador soportado, el potencial aplicado y la bacteria, y no solo a la aplicación de un campo eléctrico. El resultado de la amperometría es lineal, mostrando muy bajos valores de intensidad, correspondientes al potencial aplicado a lo largo de toda la reacción.

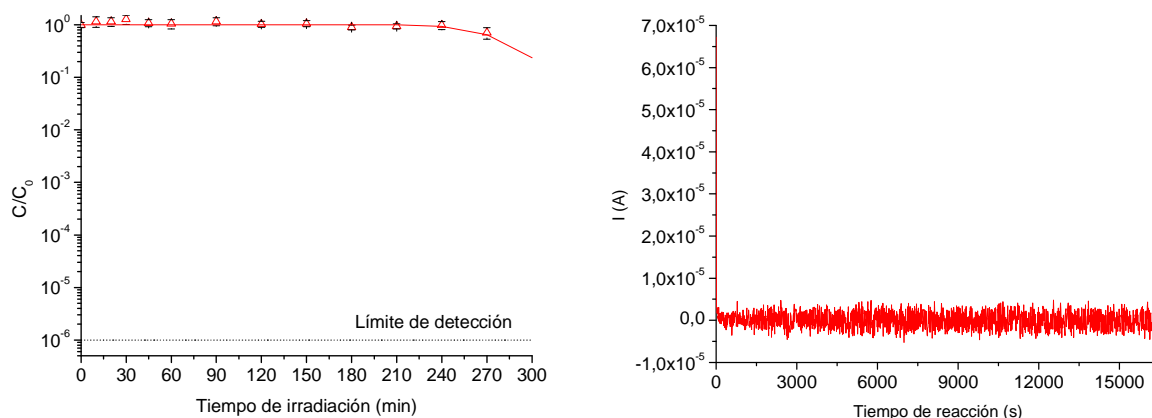


Figura 5.17. Izq.: Reacción Electrocatalítica sobre una suspensión de *E.coli*. Ausencia de luz UVA, ET Ti Calcinado, suspensión 0,1 M de Na_2SO_4 y potencial aplicado 1V. Dcha.: Amperometría de la EC.

5.3.2.3 Reacciones Fotocatalíticas (PC).

Se han realizado experimentos de desinfección fotocatalítica empleando diferentes medios de reacción con una concentración inicial de *E.coli* de 10^6 UFC·mL⁻¹, siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 4.4.1. En la figura 5.18 se recogen los resultados de las reacciones:

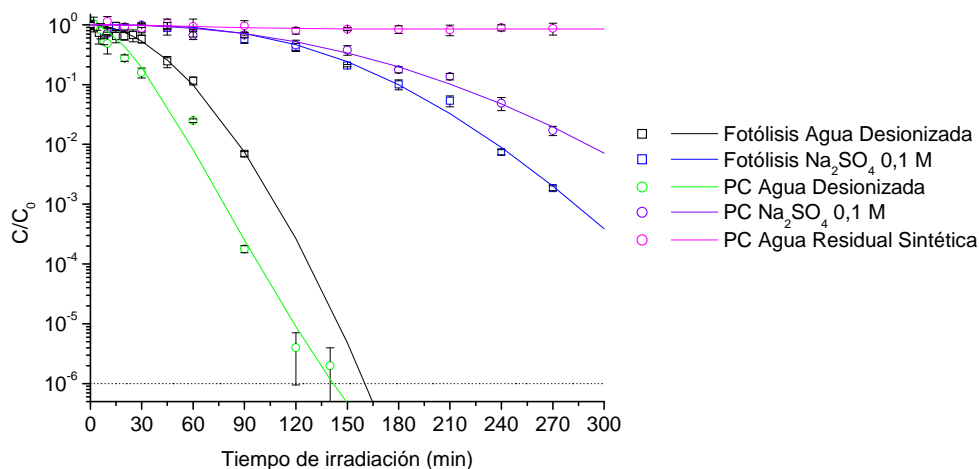


Figura 5.18. Reacciones PC de desinfección de *E.coli* en distintos medios con el ET Ti Calcinado.

Tanto en agua desionizada como en la disolución salina, la bacteria sufre estrés osmótico, ya sea por la falta de sales o por el exceso de las mismas, respectivamente. Por otro parte, la naturaleza de la sal que contiene el medio acuoso, en nuestro caso Na_2SO_4 , puede tener un efecto importante sobre la velocidad y la cinética de desinfección, igual que ocurría en la fotocatalisis de compuestos orgánicos.

Al igual que en la degradación de compuesto orgánicos, uno de los objetivos en la desinfección bacteriana es determinar el efecto de la fotocatalisis en aguas residuales, y para ello se utiliza un agua residual sintética cuya composición se encuentra recogida en el apartado 4.5.

Al comparar la PC en agua desionizada con su respectiva fotólisis, se observa un pequeño aumento de la inactivación como resultado del efecto fotocatalítico. En el caso de la PC en Na_2SO_4 , el efecto es el contrario, produciéndose una pequeña disminución de la acción desinfectante en comparación con su fotólisis correspondiente. Al ser mínima la diferencia entre ambas curvas, ésta puede deberse a errores asociados al trabajo con microorganismos.

Comparando la curva de inactivación de *E.coli* en el agua residual o incluso en presencia de la sal, con lo ocurrido en agua desionizada, se observa el efecto del contenido orgánico e inorgánico en la desinfección en una disminución de la tasa de inactivación. Este comportamiento se puede deber a una competencia entre las bacterias y los compuestos orgánicos e inorgánicos por las especies oxidantes, o porque dichos compuestos sirven de nutrientes a las bacterias.

5.3.2.4 Reacciones Fotoelectrocatalíticas (PEC).

Con el propósito de estudiar una mejora de la eficiencia del proceso fotocatalítico de desinfección, se realizaron dos reacciones PEC de desinfección con una concentración inicial de 10^6 UFC·mL⁻¹, con el ET Ti Calcinado, en presencia de luz UV, aplicación de un potencial de 1V y en electrolitos distintos. Los resultados de las reacciones de PEC se recogen en la figura 5.19.

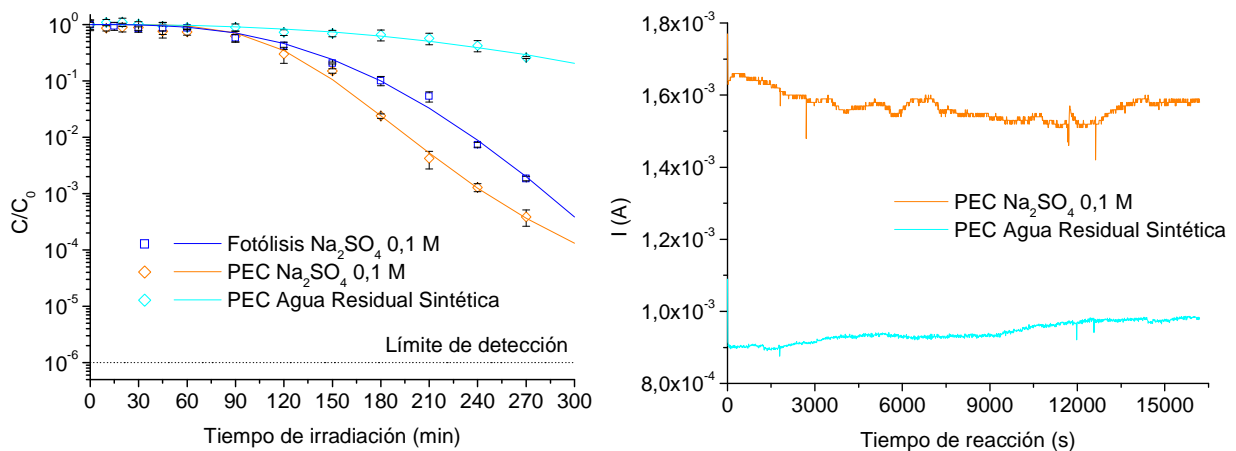


Figura 5.19. Izq.: Reacciones PEC de desinfección de *E.coli* en distintos medios con el ET Ti Calcinado.

Dcha.: Amperometrías de las reacciones de PEC de desinfección de *E.coli*.

Se observa en la figura, como la aplicación de un potencial mejora en cierta medida el proceso de fotocatalisis en presencia de una sal como es el Na_2SO_4 , obteniéndose tras 4 horas de reacción una reducción de 3,5 órdenes de magnitud. Si se compara este resultado con el obtenido en ausencia de catalizador, se puede ver que el TiO_2 del ET aumenta la acción desinfectante de la luz, acelerando el proceso, siendo la fase inicial mas corta debido al aumento de especies oxidantes que dañan la membrana celular. Por el contrario, en el caso del agua residual, se observa una muy leve mejora con respecto al proceso simplemente fotocatalítico.

En la figura 5.19 se observan las amperometrías de ambas reacciones PEC, y si se comparan los resultados obtenidos en los diferentes medios, se puede ver como el trabajar con un medio de alta conductividad, como la disolución de Na_2SO_4 , incrementa los valores de fotocorriente registrados. Pero cuando se utilizan efluentes de depuradora la fotocorriente registrada es inferior, debido posiblemente a los compuestos orgánicos e inorgánicos que forman parte del efluente de depuradora. Además, en este caso se podría usar la fotocorriente como una medida de la velocidad de inactivación bacteriana, ya que se cumple que a mayor grado de inactivación mayor fotocorriente y viceversa.

5.3.2.5 Comparativa de reacciones PC y PEC.

La comparación de los resultados experimentales obtenidos en reacciones de PC y PEC, con el electrodo de trabajo Ti Calcinado, en diferentes medios de reacción se recogen en la figura 5.20.

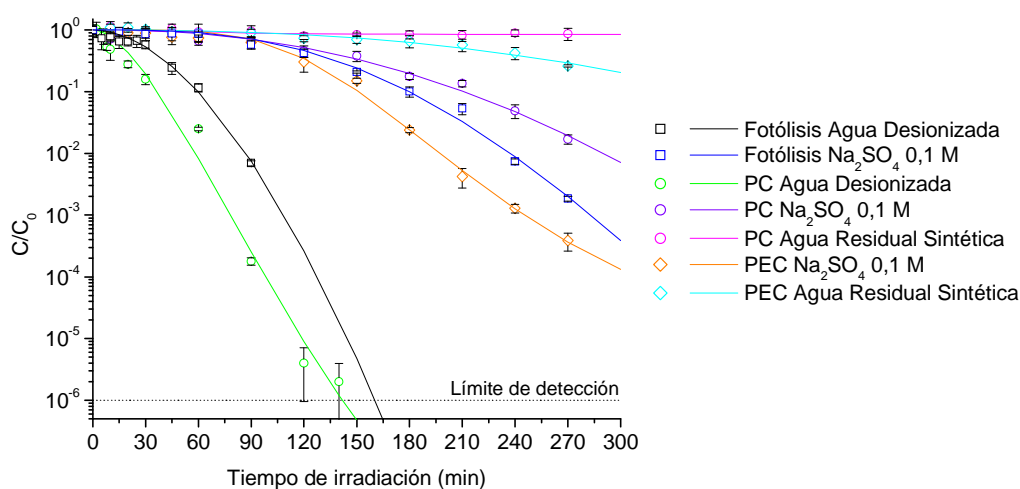


Figura 5.20. Comparación de las reacciones PC y PEC de desinfección de *E.coli* en diferentes medios de reacción para el ET Ti Calcinado.

En términos generales, el uso del electrodo Ti Calcinado en los procesos fotocatalíticos de desinfección no supone una aceleración significativa del proceso, al igual que ocurría en la degradación del MB. Por el contrario, en los procesos fotoelectrocatalíticos se observa un pequeño incremento de la inactivación de *E.coli* como consecuencia del potencial aplicado. Dicho incremento de actividad fotocatalítica es muy inferior al observado en el proceso PEC de degradación de MB.

Con esto se puede concluir que para el ET Ti Calcinado los resultados obtenidos en oxidación de compuestos químicos no son extrapolables para desinfección, debido a la diferencia de comportamiento en los procesos fotoelectrocatalíticos. Aunque en ambos casos, la aplicación de un potencial implica una mejora del proceso fotocatalítico.

5.4 REACCIONES CON EL ELECTRODO Ti/TiO₂.

El objetivo de este apartado es determinar la eficiencia del ET Ti/TiO₂ en procesos PC/PEC de degradación de contaminantes orgánicos y de desinfección bacteriana. El procedimiento seguido para el estudio de este electrodo es básicamente el mismo que se siguió para Ti Calcinado.

5.4.1 Oxidación de compuestos químicos.

5.4.1.1 Reacciones Fotocatalíticas (PC).

En este apartado se realizaron 3 reacciones fotocatalíticas, cada una en un medio de reacción distinto. En una primera reacción se empleó agua desionizada para estudiar el comportamiento del ET en condiciones ideales; después se estudió la influencia de un medio con conductividad eléctrica elevada, una disolución 0,1 M de Na₂SO₄, y para terminar se estudió la influencia de la composición química del agua en el rendimiento del proceso. Los resultados se muestran en la figura 5.21.

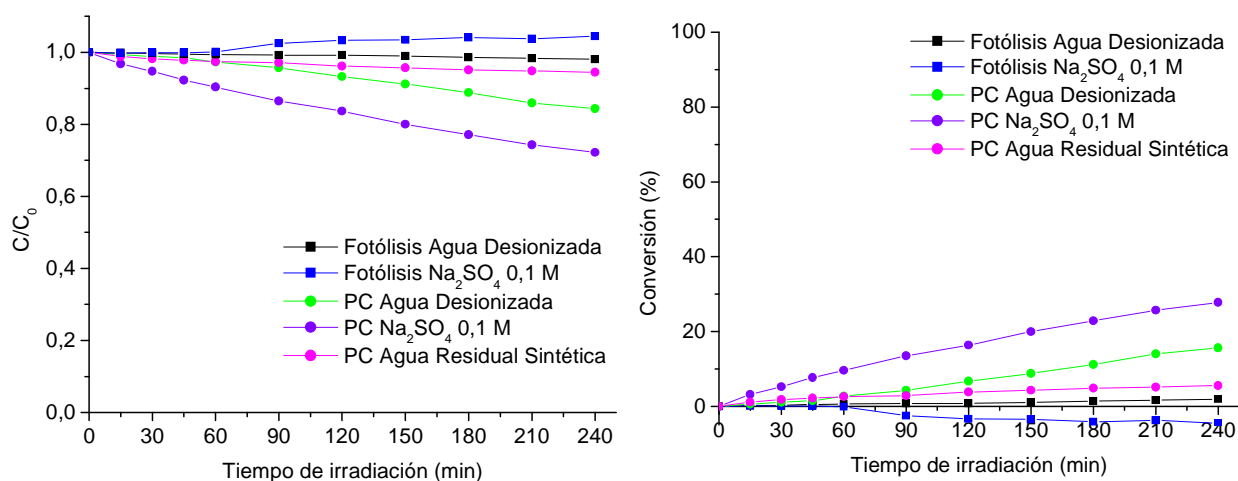


Figura 5.21. Reacciones PC de degradación de MB en distintos medios de reacción con el ET Ti/TiO₂.

Se observa que la PC en Na₂SO₄ es la reacción de mayor conversión, alcanzando un valor final del 28 % de degradación de MB, seguida de la reacción en agua desionizada con una conversión del 16 % y finalmente la PC en efluente de depuradora, que tan solo alcanza un valor del 6%.

La mayor conversión se obtiene en el medio de alta conductividad debido posiblemente a que los iones de la sal aumentan la velocidad de transferencia de electrones y de huecos a sus respectivos aceptores, a pesar de la posible existencia de competencia entre estos iones y el MB por las especies oxidantes. El resultado en agua desionizada se debe a que este medio representa condiciones ideales, no existiendo ningún tipo de competencia por las especies fotogeneradas. Por el contrario, cuando se utilizan efluentes de depuradora, la eficacia disminuye debido a la alta competencia que se establece por los radicales hidroxilo entre el MB y los compuestos orgánicos e inorgánicos del efluente de depuradora, disminuyendo la cantidad de radicales hidroxilo disponibles para oxidar el contaminante.

5.4.1.2 Reacciones Fotoelectrocatalíticas (PEC) y comparativa de reacciones PC y PEC.

Para evaluar la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico frente al fotocatalítico se han realizado dos experimentos de degradación de MB en presencia de luz UV, aplicación de un potencial de 1V y en medios de reacción distintos. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.22.

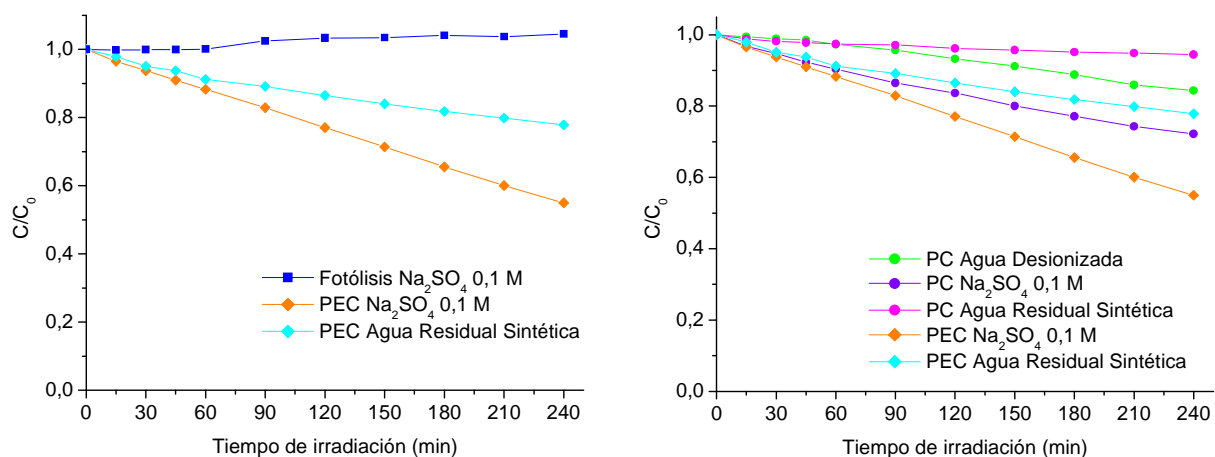


Figura 5.22. Izq.: Reacciones PEC de degradación de MB en distintos medios de reacción con el ET Ti/TiO₂. Dcha.: Comparación de las reacciones PC y PEC de degradación de MB para el ET Ti/TiO₂.

Al igual que ocurría en el electrodo Ti Calcinado, la aplicación de un potencial mejora el proceso fotocatalítico, lográndose conversiones finales de MB en las reacciones PEC del 46 y 23 % en disoluciones de Na₂SO₄ y agua residual sintética, respectivamente. La mejora del proceso se debe a la reducción de la recombinación electrón-hueco. El experimento en Na₂SO₄ se ve favorecido por la elevada conductividad del medio a pesar de posibles fenómenos de competencia, explicados anteriormente. Estos fenómenos de competencia entre los compuestos que forman parte del medio de reacción y el MB por las especies fotogeneradas son los responsables de un menor rendimiento de la reacción PEC en aguas residuales sintéticas.

Las amperometrías obtenidas en las reacciones PEC, incluidas en el anexo II por no suministrar información adicional, son lineales a lo largo de toda la reacción, decayendo ligeramente a medida que transcurre la reacción como consecuencia de la formación de productos intermedios que pueden ejercer la desactivación del electrodo mediante el bloqueo de los sitios activos del catalizador.

La comparación de los resultados experimentales obtenidos en reacciones de PC y PEC en la degradación del MB en diferentes medios de reacción se recoge en la figura 5.22. En ella, se observa que en los procesos fotocatalíticos el rendimiento de degradación de MB depende fuertemente de la composición del medio, siendo el medio más favorable la disolución de Na₂SO₄. Lo mismo ocurre en los procesos fotoelectrocatalíticos, para los que se obtiene un aumento del rendimiento en comparación con sus experimentos fotocatalíticos análogos, consecuencia del potencial aplicado.

5.4.2 Desinfección bacteriana.

5.4.2.1 Reacciones Fotocatalíticas (PC).

Se han realizado experimentos de desinfección fotocatalítica empleando diferentes medios de reacción con una concentración inicial de *E.coli* de 10^6 UFC·mL⁻¹, siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 4.4.1. Los resultados se recogen en la figura 5.23.

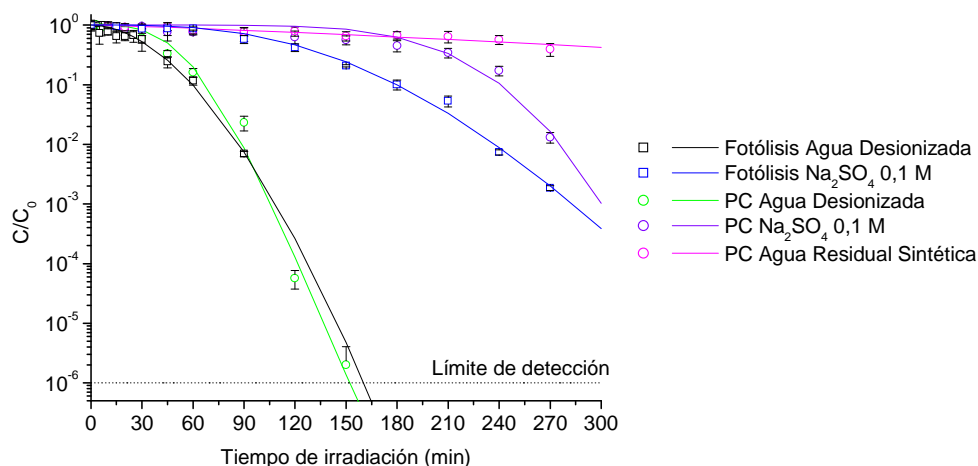


Figura 5.23. Reacciones PC de desinfección de *E.coli* en distintos medios de reacción con el ET Ti/TiO₂.

En dicha figura se observa que la PC en agua desionizada es similar a la respectiva fotólisis, lo que indica que el TiO₂ inmovilizado en el ET no aumenta la acción bactericida de la luz UV. Lo mismo ocurre en el caso de la PC en Na₂SO₄, pero en ella además, se produce una pequeña disminución de la acción desinfectante en comparación con su fotólisis correspondiente, lo que puede deberse a errores asociados al trabajo con microorganismos. En la PC en agua residual sintética no se observa prácticamente desinfección bacteriana. Comparando las curvas de inactivación de *E.coli* obtenidas, se observa el efecto del contenido orgánico e inorgánico en la desinfección causante de una disminución de la tasa de inactivación.

5.4.2.2 Reacciones Fotoelectrocatalíticas (PEC) y comparativa de reacciones PC y PEC.

En la figura 5.24 se recogen los resultados obtenidos en las reacciones PEC de desinfección realizadas con el ET Ti/TiO₂, además de las reacciones PC y de fotólisis para este electrodo.

En este electrodo de trabajo, al igual que ocurría en el Ti Calcinado, la aplicación de un potencial en presencia de una sal como es el Na₂SO₄ mejora el rendimiento fotocatalítico. De tal forma que, en 4 horas y media de reacción, se consigue una reducción de 4 órdenes de magnitud. Al comparar este resultado con el de su correspondiente fotólisis, se ve que la presencia de TiO₂, soportado en el ET, aumenta la acción desinfectante de la luz, acelerando el proceso. Por el contrario, la PEC en agua residual no presenta resultados de desinfección bacteriana, lo que indica que la eficiencia del proceso PEC cuando se tratan este tipo de aguas es nula.

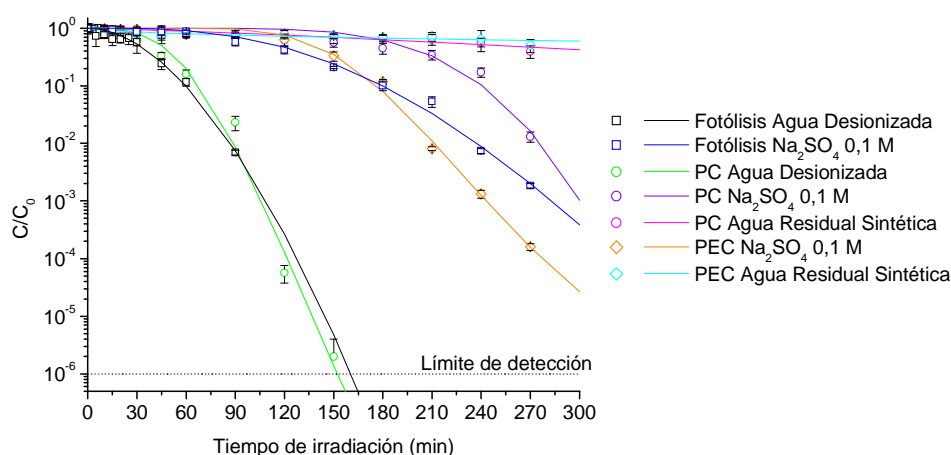


Figura 5.24. Comparación de las reacciones PC y PEC de desinfección de *E.coli* en diferentes medios de reacción para el ET Ti/TiO₂.

Las amperometrías de ambas reacciones PEC, recogidas en el anexo II, muestran un comportamiento lineal y constante a lo largo de la reacción. Además se observa, que el trabajar con un medio de alta conductividad, como la disolución de Na₂SO₄, incrementa los valores de fotocorriente registrados, en este caso los triplica con respecto a la fotocorriente de la PEC en agua residual.

A la vista de los resultados se puede decir que el uso del electrodo Ti/TiO₂ en los procesos PC no supone una mejora de la acción bactericida de la luz UV, al contrario de lo determinado en la degradación de MB. Por otro lado, en los procesos fotoelectrocatalíticos solo se observa una pequeña mejora del proceso cuando este se realiza en una disolución concentrada de Na₂SO₄, mientras que en la oxidación del MB la mejora era factible en todos los medios. Además, dicho incremento de actividad fotocatalítica es muy inferior al observado en el proceso PEC de degradación de MB.

Por tanto, cuando se emplea el ET Ti/TiO₂ los resultados de degradación de MB no son extrapolables a desinfección, debido a la diferencia de comportamientos en los procesos PC y PEC.

5.5 REACCIONES CON EL ELECTRODO ITO 100 Ω/TiO₂.

Al igual que para los anteriores electrodos, la finalidad de este apartado es determinar la eficiencia del ET ITO 100 Ω/TiO₂ en procesos fotocatalíticos/fotoelectrocatalíticos de degradación de contaminantes orgánicos y de desinfección bacteriana.

5.5.1 Oxidación de compuestos químicos.

5.5.1.1 Reacción Electrocatalítica (EC).

El resultado obtenido en la reacción EC de degradación de MB, con el ET ITO 100 Ω/TiO₂ en una suspensión 0,1 M de Na₂SO₄ es el mostrado en la figura 5.25.

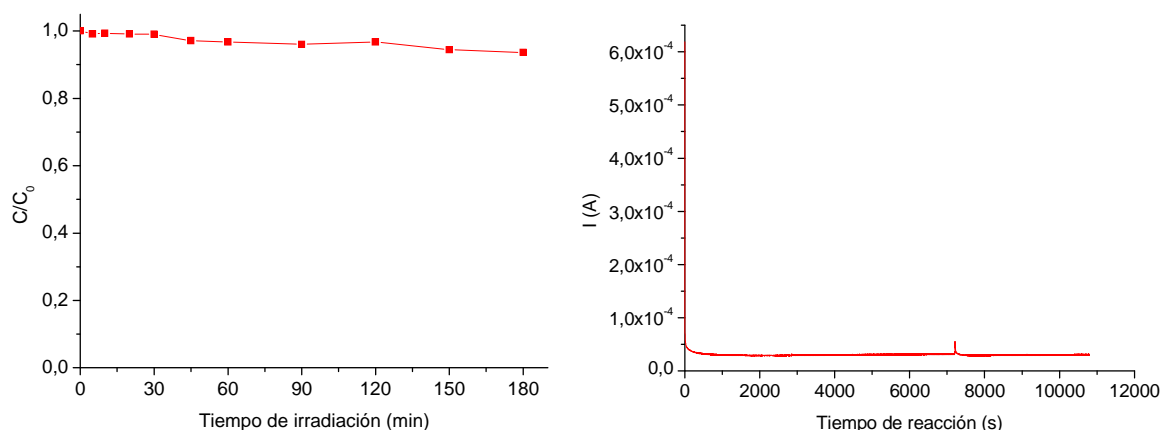


Figura 5.25. Izq.: Reacción de Electrocatálisis sobre una disolución de MB. Ausencia de luz UV, ET ITO 100 Ω /TiO₂, suspensión 0,1 M de Na₂SO₄ y potencial aplicado 1V. Dcha.: Amperometría de la EC.

Se observa que la sola aplicación de un potencial no dio lugar a una degradación apreciable de MB, descartándose que las degradaciones conseguidas en los experimentos PEC se deban al potencial aplicado. La amperometría es lineal, variando en todo momento entre los mismos valores de intensidad, que son muy bajos y correspondientes al potencial aplicado durante la reacción.

5.5.1.2 Reacciones Fotocatalíticas (PC).

En la figura 5.26 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de desinfección fotocatalítica llevados a cabo con el ET ITO 100 Ω /TiO₂ y empleando diferentes medios de reacción.

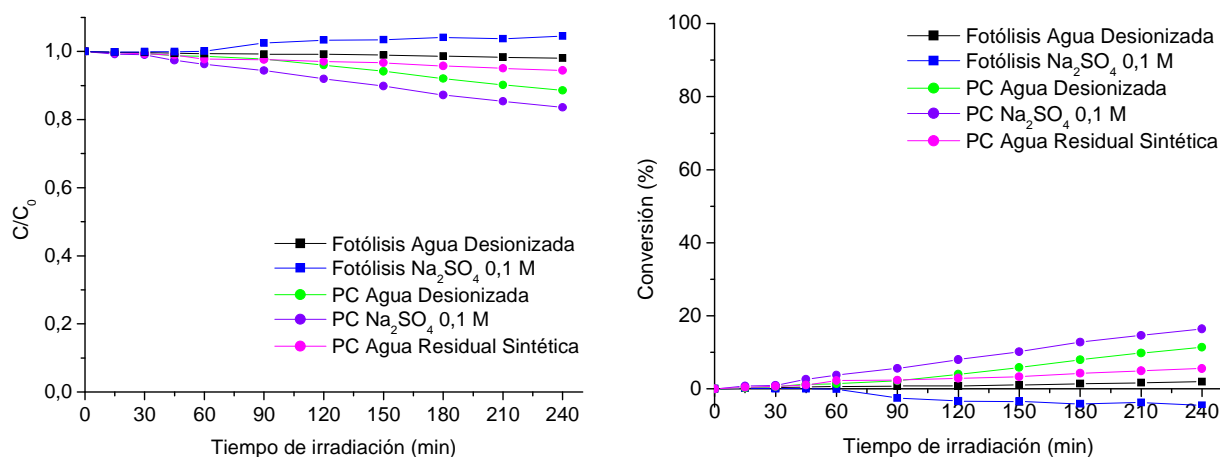


Figura 5.26. Reacciones PC de degradación de MB en distintos medios con el ET ITO 100 Ω /TiO₂.

Los resultados del proceso fotocatalítico muestran la misma tendencia que se vio en el electrodo Ti/TiO₂, siendo la PC en Na₂SO₄ la reacción que mayor conversión alcanza, con un 17 % de degradación de MB, seguida de la PC en agua desionizada con un 11 % y finalmente la PC en el agua residual sintética con tan solo un 6 %. Por tanto, el por qué de estos resultados es la misma que se dio anteriormente para las reacciones PC del ET Ti/TiO₂ en el apartado 5.4.1.1.

5.5.1.3 Reacciones Fotoelectrocatalíticas (PEC) y comparativa de reacciones PC y PEC.

En la figura 5.27 se recogen los resultados obtenidos en los experimentos fotoelectrocatalíticos, junto con los fotolíticos y fotocatalíticos, de degradación de MB realizados en diferentes electrolitos con el ET ITO 100 Ω /TiO₂, luz UV y la aplicación de un potencial de 1V.

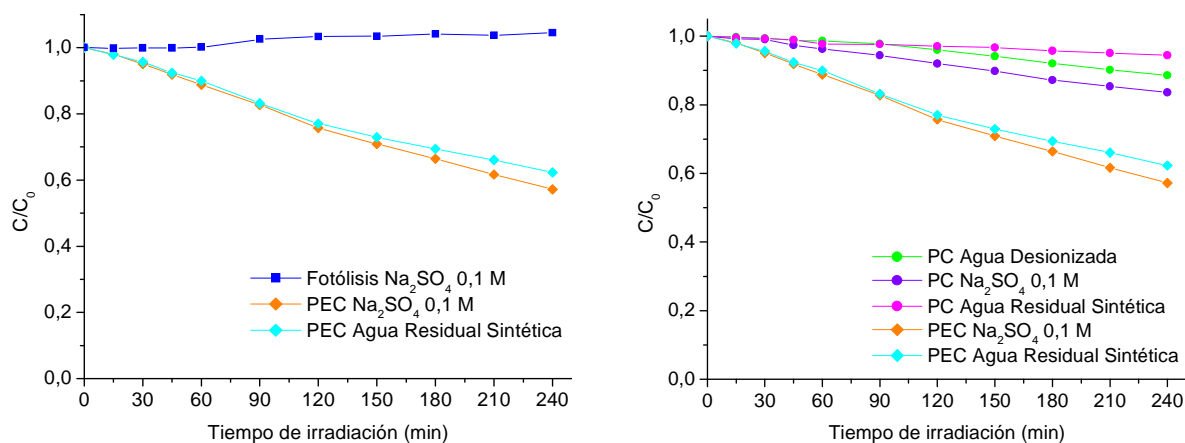


Figura 5.27. Izq.: Reacciones PEC de degradación de MB en distintos medios con el ET ITO 100 Ω /TiO₂. Dcha.: Comparación de las reacciones PC y PEC de degradación de MB para el ET ITO 100 Ω /TiO₂.

En los resultados puede verse como la aplicación de un potencial de 1V mejora notablemente la eficacia de los procesos fotocatalíticos, pasando a obtenerse unas conversiones del 43 y 38 % para la PEC en Na₂SO₄ y en agua residual, respectivamente. Como se comentó en varias ocasiones, la mejora del proceso se debe a la reducción de la recombinación e⁻-h⁺. Además, se observa como la degradación del MB en ambos medios es similar durante las dos primeras horas de reacción, momento en el cual la velocidad de reacción de la PEC en agua residual sintética decae ligeramente. Este fenómeno puede deberse a que comenzarían a formarse productos intermedios como consecuencia de la degradación del MB, los cuales competirían, junto con las sustancias orgánicas e inorgánicas que forman parte del agua residual y el MB, por los radicales hidroxilo.

Las amperometrías obtenidas son lineales a lo largo de toda la reacción, decayendo ligeramente a medida que transcurre la reacción como consecuencia de la formación de productos intermedios a causa de la degradación del MB, los cuales pueden ejercer un proceso de desactivación del electrodo mediante el bloqueo de los sitios activos del catalizador.

Utilizando el electrodo ITO 100 Ω /TiO₂ los procesos fotocatalíticos poseen un rendimiento de degradación de MB muy bajo y que depende de la composición química del agua a tratar. Sin embargo, en los procesos fotoelectrocatalíticos el rendimiento es bastante mayor en comparación con los procesos fotocatalíticos equivalentes, como consecuencia del potencial aplicado. Además, en éstos la composición química del agua no tiene gran influencia, aspecto de gran interés ya que facilita la extrapolación de resultados a aguas residuales reales.

5.5.2 Desinfección bacteriana.

5.5.2.1 Reacción Electrocatalítica (EC).

En la figura 5.28 se puede ver el resultado obtenido en la reacción EC de desinfección con el ET ITO 100 Ω /TiO₂ en una suspensión 0,1 M de Na₂SO₄.

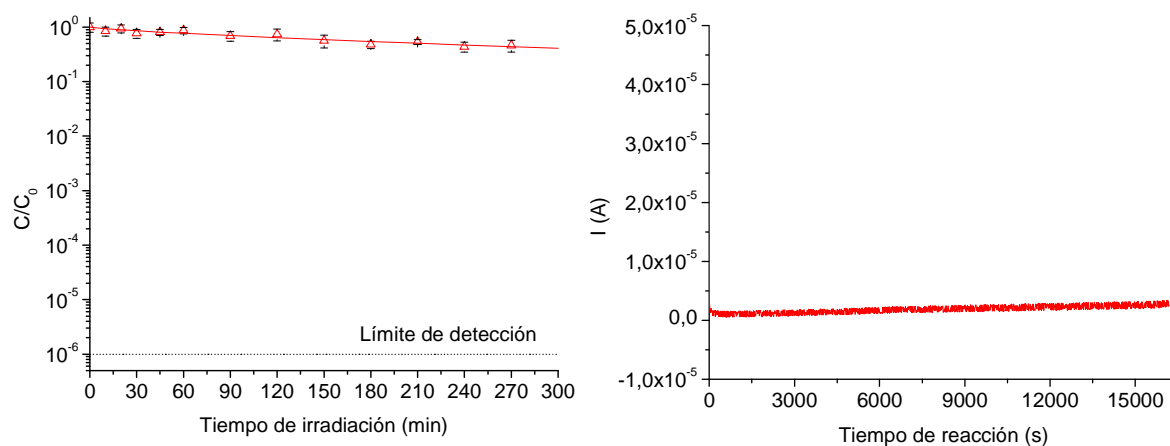


Figura 5.28. Izq.: Reacción Electrocatalítica sobre una suspensión de *E.coli*. Ausencia de luz UV, ET ITO 100 Ω /TiO₂, suspensión 0,1 M de Na₂SO₄ y potencial aplicado 1V. Dcha.: Amperometría de la EC.

Al igual que en el resto de reacciones EC de la investigación, tras la aplicación de un potencial durante 4 horas no se observa una inactivación significativa de *E.coli*, descartándose su efecto bactericida. El resultado de la amperometría es lineal, mostrando muy bajos valores de intensidad.

5.5.2.2 Reacciones Fotocatalíticas (PC).

Los resultados obtenidos tras los experimentos de desinfección fotocatalítica de *E.coli* con el ITO 100 Ω /TiO₂ y empleando diferentes medios de reacción se recogen en la figura 5.29.

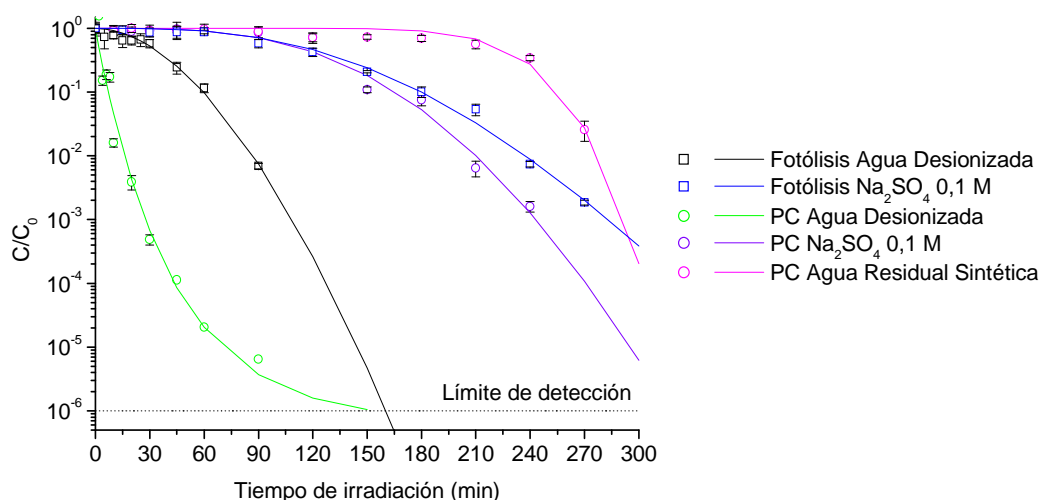


Figura 5.29. Reacciones PC de desinfección de *E.coli* en distintos medios con el ET ITO 100 Ω /TiO₂.

Se observa que la PC en agua desionizada a los 90 minutos de reacción consigue una inactivación de 5 órdenes de magnitud, mientras que en el proceso fotolítico para el mismo tiempo se redujo la concentración de bacterias en tan solo 2 órdenes. En cuanto a la PC en Na_2SO_4 , se puede ver un aumento del rendimiento en comparación con su respectiva fotólisis, alcanzándose a las 4 horas de reacción un descenso de casi 3 órdenes de magnitud. Y por último, en el experimento realizado en agua residual no se comienza a observar inactivación bacteriana hasta prácticamente las 4 horas de reacción, momento a partir del cual se produce una caída logarítmica.

Viendo los resultados, se puede concluir que gracias al catalizador soportado en el ET ITO $100 \text{ } \Omega/\text{TiO}_2$ se detecta una aceleración del proceso de inactivación; y que el contenido en materia orgánica e inorgánica del agua afecta en la velocidad del proceso fotocatalítico y por tanto en el tiempo necesario para alcanzar una determinada inactivación.

5.5.2.3 Reacciones Foelectrocatalíticas (PEC) y comparativa de reacciones PC y PEC.

Al igual que con el resto de electrodos, se realizaron dos reacciones fotoelectrocatalíticas de desinfección para estudiar la posible mejora de la eficiencia del proceso fotocatalítico. Los resultados de las reacciones de PEC, junto al resto de reacciones de desinfección, se recogen en la figura 5.30.

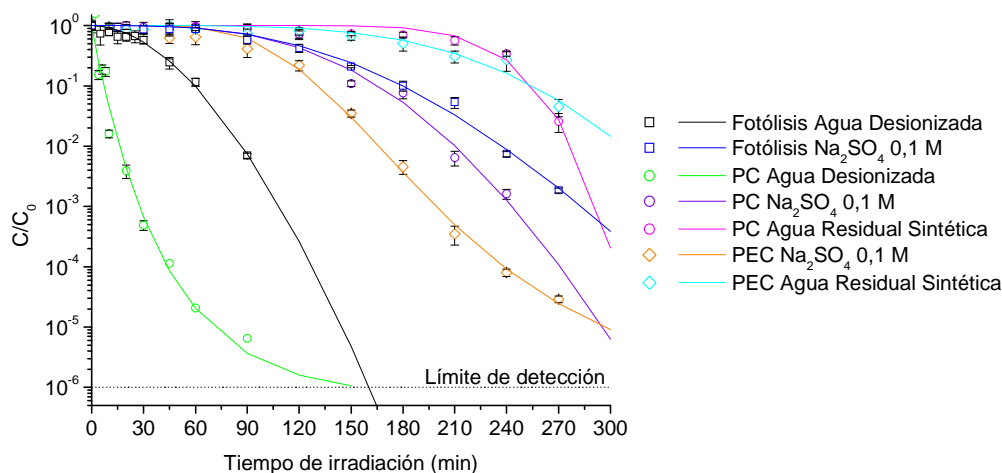


Figura 5.30. Comparación de las reacciones PC y PEC de desinfección de *E.coli* en diferentes medios de reacción para el ET ITO $100 \text{ } \Omega/\text{TiO}_2$.

Observando los resultados, se aprecia que la aplicación de un potencial cuando el electrolito es una sal, como es el caso del Na_2SO_4 , aumenta la actividad del proceso. Debido a ello, en la PEC en Na_2SO_4 tras 4 horas y media de reacción se logra una reducción de 4,6 órdenes de magnitud. Este aumento de actividad puede ser consecuencia de una mejora en la interacción de la bacteria, cargada negativamente, con la superficie del electrodo, cargada positivamente. En cambio, la PEC en agua residual presenta resultados de desinfección bacteriana muy similares a los obtenidos anteriormente en la reacción de fotocatalisis con dicho medio, lo que indica que la aplicación del potencial no implica una mejora significativa del proceso.

Las amperometrías de ambas reacciones PEC (Anexo II) muestran un comportamiento lineal y constante a lo largo de la reacción. En este caso, el trabajar con un electrolito altamente conductor, no implica un aumento de la fotocorriente registrada, siendo muy similar incluso inferior a la observada para la PEC en agua residual. La posible razón de que la fotocorriente registrada para la reacción de menor actividad sea mayor, es que los compuestos orgánicos e inorgánicos que forman parte del agua residual inyecten electrones en la banda de conducción del catalizador, aumentando el número de electrones que circulan por el circuito por cada hueco transferido.

En los procesos fotocatalíticos el uso del electrodo ITO 100 Ω /TiO₂ supone, en términos generales, un aumento de la inactivación de *E.coli*. Los mejores resultados se obtiene cuando la reacción tiene lugar en agua desionizada, a consecuencia de la combinación del estrés osmótico sufrido por las bacterias y el aumento de acción bactericida de la luz UV como resultado de la presencia del ET. Al emplearse Na₂SO₄ 0,1 M como electrolito se produce una disminución del rendimiento con respecto a la PC en agua desionizada, debido a que éste puede adsorberse en la superficie del catalizador, obstaculizando la interacción entre las bacterias y la superficie del TiO₂, o más probablemente a que se reduce el estrés osmótico sufrido por las bacterias en agua pura, aumentando la resistencia al tratamiento. El proceso fotocatalítico en agua residual es el que peor resultado presenta, no mostrando inactivación bacteriana hasta los tiempos finales de reacción, poniendo de manifiesto la fuerte influencia de la composición química del agua en este electrodo.

Con respecto al proceso fotoelectrocatalítico en Na₂SO₄, se observa una aparente mejora con respecto a la fotólisis y PC correspondientes. El fundamento de dicha mejora es la aplicación de potencial, que evita en cierta medida la recombinación electrón-hueco. Por el contrario, el proceso PEC en agua residual no muestra ningún aumento de actividad con respecto a la PC en el mismo medio, lo que corrobora la baja eficiencia de este electrodo en el tratamiento de aguas residuales.

A la vista de los resultados, se puede concluir que los resultados de degradación de MB no son extrapolables a desinfección, debido a la diferencia de comportamientos en los procesos PC y PEC.

5.6 REACCIONES CON EL ELECTRODO ITO 10 Ω /TiO₂.

En este apartado se realiza un estudio del electrodo ITO 10 Ω /TiO₂ cuya finalidad es determinar la eficiencia del ET en los procesos fotocatalíticos/fotoelectrocatalíticos de degradación de contaminantes orgánicos y de desinfección bacteriana.

5.6.1 Oxidación de compuestos químicos.

5.6.1.1 Reacciones Fotocatalíticas (PC).

Los resultados obtenidos en las reacciones PC de degradación de MB, con el ET ITO 10 Ω /TiO₂ empleando distintos electrolitos son los mostrados en la figura 5.31.

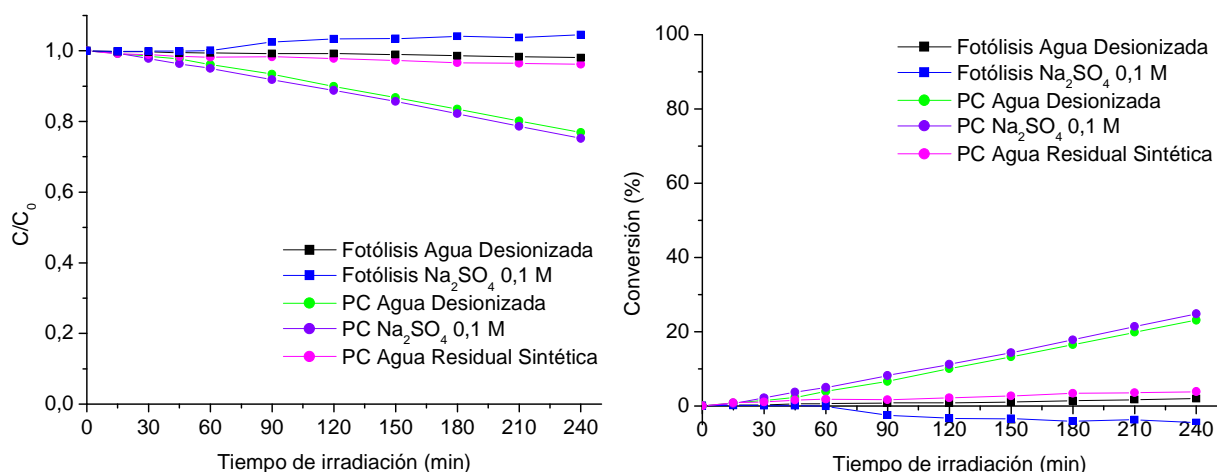


Figura 5.31. Reacciones PC de degradación de MB en distintos medios con el ET ITO 10 Ω /TiO₂.

Se observa que los procesos fotocatalíticos siguen la misma tendencia vista en el resto de los electrodos, alcanzándose la mayor conversión en la PC en Na_2SO_4 , con un 25 % de degradación de MB, debido a la elevada conductividad del medio, seguida muy de cerca por la PC en agua desionizada con un 23 %, consecuencia de la ausencia de especies que compitan con el colorante por los radicales hidroxilo. La PC en agua residual presenta muy poca conversión, menos del 4 %, por lo que el proceso fotocatalítico con este electrodo no es adecuado para el tratamiento de estas aguas.

5.6.1.2 Reacciones Fotoelectrocatalíticas (PEC) y comparativa de reacciones PC y PEC.

Para estudiar la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico se han realizado dos experimentos de degradación de MB en presencia de luz UV, aplicación de un potencial de 1V y en medios de reacción distintos. En la figura 5.32 se lleva a cabo una comparativa de los resultados obtenidos en las reacciones PC y PEC de degradación de MB para evaluar la mejora producida por la aplicación de un potencial.

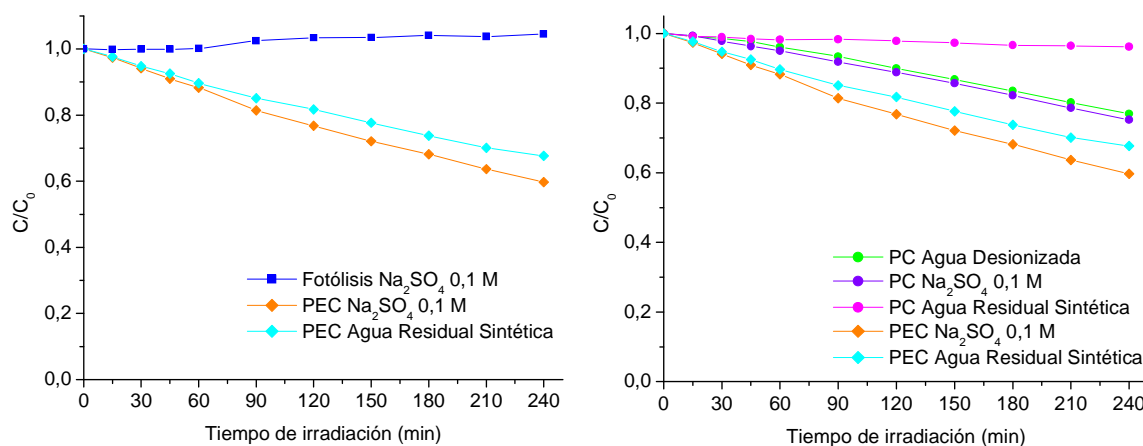


Figura 5.32. Izq.: Reacciones PEC de degradación de MB en distintos medios con el ET ITO 10 Ω /TiO₂.

Dcha.: Comparación de las reacciones PC y PEC de degradación de MB para el ET ITO 10 Ω /TiO₂.

En la figura se puede observar como el comportamiento que siguen las curvas de degradación de MB es muy similar al visto anteriormente en el electrodo ITO 100 Ω /TiO₂, siendo lógico ya que los electrodos son iguales salvo por la resistencia eléctrica del soporte. La aplicación de potencial mejora el rendimiento de los procesos fotocatalíticos por la reducción de la recombinación e^-h^+ , pasando a obtenerse conversiones del 40,2 y 32,3 % para la PC en Na₂SO₄ y en agua residual, respectivamente.

Para este electrodo, las amperometrías obtenidas (anexo II) son lineales y constantes a lo largo de toda la reacción, registrándose valores de fotocorriente muy bajos y similares para los dos electrolitos empleados. Al obtenerse similares registros de fotocorriente y conversiones de MB, en los distintos electrolitos, se podría usar la fotocorriente como medida de la velocidad de degradación.

Se observa que los procesos fotocatalíticos obtienen resultados de degradación de MB bajos, pero mayores a los alcanzados en el resto de ET. Además, se observa una fuerte dependencia de la composición del agua, reduciendo la velocidad del proceso drásticamente. Existe una ligera mejora de la eficiencia del proceso fotocatalítico por la aplicación de un potencial, siendo inferior a la registrada en cualquiera de los ET estudiados. Además, en la PEC la composición química del agua posee una menor influencia, siendo el resultado más relevante la sustancial mejora de eficiencia obtenida en la degradación de MB en aguas residuales a consecuencia del potencial aplicado.

5.6.2 Desinfección bacteriana.

5.6.2.1 Reacciones Fotocatalíticas (PC).

Los resultados obtenidos tras los experimentos de desinfección fotocatalítica de *E.coli* con el ITO 10 Ω /TiO₂ y empleando diferentes medios de reacción se recogen en la figura 5.33.

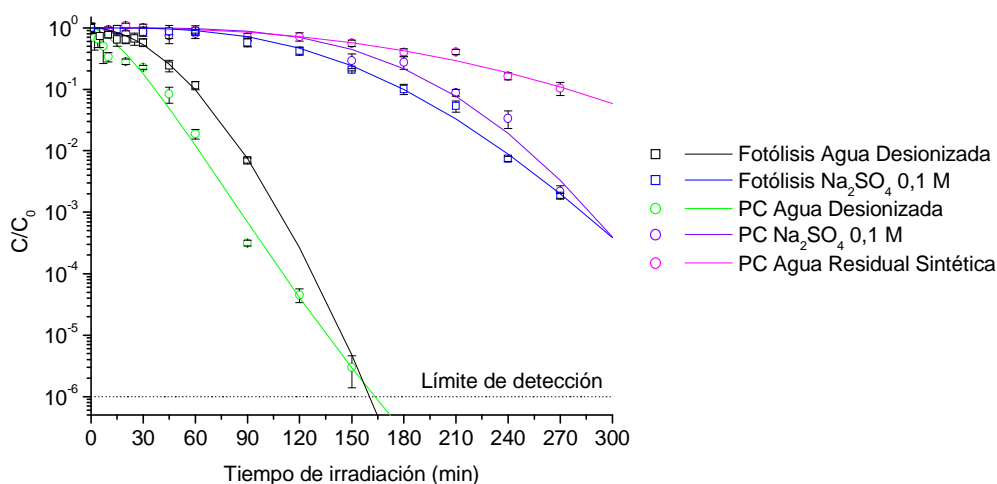


Figura 5.33. Reacciones PC de desinfección de *E.coli* en distintos medios con el ET ITO 10 Ω /TiO₂.

Puede verse que la PC en agua desionizada posee un comportamiento similar a su correspondiente fotólisis pero alcanza el límite de detección unos minutos más tarde que en el experimento control. La PC en Na₂SO₄ es prácticamente igual que la fotólisis realizada con dicho

electrolito, quedando su curva de inactivación un poco por encima de la del control, pero dicha diferencia se encuentra dentro del error experimental. Y por último, en el experimento realizado en agua residual no se comienza a observar inactivación bacteriana hasta prácticamente las 2 horas de reacción, momento a partir del cual se produce una caída logarítmica poco pronunciada, llegándose al final de la reacción a tan solo una reducción de un orden.

Se puede decir, que el ET ITO 10 Ω /TiO₂ no presenta buena actividad fotocatalítica y además la composición del agua influye en la velocidad del proceso, reduciendo la eficacia del mismo.

5.6.2.2 Reacciones Fotoelectrocatalíticas (PEC) y comparativa de reacciones PC y PEC.

Las curvas de inactivación de *E.coli* correspondientes a los experimentos fotoelectrocatalíticos realizados con el ET ITO 10 Ω /TiO₂ se muestran en la figura 5.34. En esta misma figura se recogen las fotólisis y las reacciones PC realizadas con la finalidad de realizar una comparativa entre ellas.

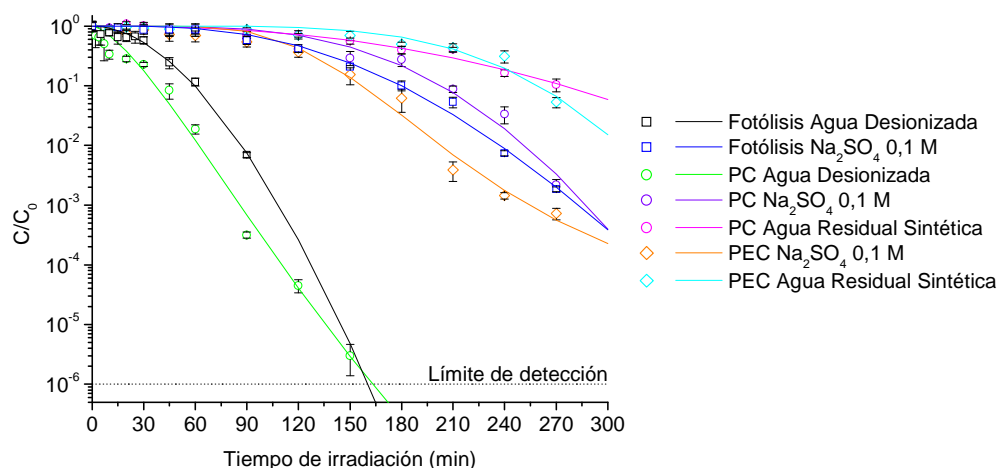


Figura 5.34. Comparación de las reacciones PC y PEC de desinfección de *E.coli* en diferentes medios de reacción para el ET ITO 10 Ω /TiO₂.

El comportamiento observado es similar al obtenido en los procesos PEC del electrodo ITO 100 Ω /TiO₂, sin embargo, la mejora experimentada por la aplicación del potencial es menor. Cuando el electrolito es la disolución de Na₂SO₄, tiene lugar un aumento leve de la actividad del catalizador, consiguiéndose en 4 horas y media una reducción de 3,2 órdenes de magnitud. Por el contrario, la curva de inactivación de la PEC en agua residual es muy similar a la obtenida en la reacción de fotocatalisis con dicho medio, mostrando poca eficacia la aplicación del potencial.

Como en la mayoría de los experimentos PEC, las amperometrías de ambas reacciones PEC (Anexo II) son lineales y constantes a lo largo de la reacción. El trabajar con un electrolito altamente conductor, en este tipo de electrodo, no implica un aumento de la fotocorriente registrada en comparación con la registrada en el proceso PEC en aguas residuales.

Al contrario que lo determinado para el ITO 100 Ω /TiO₂, en los procesos fotocatalíticos el uso del electrodo ITO 10 Ω /TiO₂ no conlleva un aumento de la inactivación de *E.coli*, por lo que se determinó que la actividad del ET en los procesos fotocatalíticos no es buena. Con la posibilidad de mejorar este resultado se llevaron a cabo experimentos fotoelectrocatalíticos, en los cuales se observa un muy leve aumento de inactivación con respecto a la fotocátalisis correspondiente. La mejora registrada para la PEC en agua residual es mínima, lo que puede indicar que la diferencia con respecto la PC en el mismo medio se encuentra dentro del error experimental.

Por tanto, para el electrodo ITO 10 Ω /TiO₂ se puede concluir que los resultados de degradación de un contaminante químico como es el MB no pueden ser extrapolados a la desinfección de microorganismos por existir diferencias en sus comportamientos en las reacciones PC y PEC.

5.7 COMPARATIVA DE LOS DISTINTOS ELECTRODOS DE TRABAJO.

En este apartado se realiza una comparación de la eficacia obtenida para cada uno de los ET en los procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos de degradación de MB e inactivación de *E.coli*.

5.7.1 Oxidación de compuestos químicos.

En la tabla 5.2 se recogen las conversiones alcanzadas en las reacciones PC y PEC de degradación de MB realizadas con cada uno de los electrodos estudiados en la investigación. La nomenclatura empleada en la tabla para designar las reacciones es la siguiente:

1. PC en agua desionizada.
2. PC en disolución 0,1 M de Na₂SO₄.
3. PC en agua residual sintética.
4. PEC en disolución 0,1 M de Na₂SO₄.
5. PEC en agua residual sintética.

Tabla 5.2. Resultados obtenidos con los distintos electrodos en la degradación de MB.

Electrodo de Trabajo			Degradación de MB a t = 240 min. Conversión (%)				
Nomenclatura	Soporte	Preparación	1	2	3	4	5
Ti Calcinado	Ti metal	Calcinación	0	1	0	69	33
Ti/TiO ₂		Recubrimiento por inmersión	16	28	6	45	22
ITO 100 Ω /TiO ₂	Vidrio conductor ITO		11	16	6	43	38
ITO 10 Ω /TiO ₂			23	25	4	40	32
Fotólisis Agua Desionizada						2	
Fotólisis Na₂SO₄ 0,1 M						0	

Observando la tabla 5.2, se pueden ver diferencias significativas entre los valores de conversión alcanzados con los diferentes electrodos según el tipo de soporte y el método de preparación de estos. En primer lugar, se puede observar la nula actividad del Ti Calcinado en los procesos fotocatalíticos, posiblemente consecuencia de una insuficiente masa de catalizador en la superficie del electrodo, obtenida mediante calcinación (Rodríguez y col., 2005). Los electrodos

particulados poseen unas conversiones similares entre ellos para las distintas reacciones PC, destacando las realizadas en una disolución de Na_2SO_4 , ya que son las reacciones PC que mejores resultados muestran. En el ITO $10 \Omega/\text{TiO}_2$, se puede observar una conversión similar para dos medios distintos como son el agua desionizada y la disolución 0,1 M de Na_2SO_4 .

Si se realiza una comparación entre los dos electrodos con soporte vidrio conductor ITO se observa que los resultados obtenidos para el de menor resistividad son ligeramente superiores, resultado coherente ya que en éste los electrones encuentra menos impedimento en sus desplazamientos, reduciéndose así en cierta medida la recombinación electrón-hueco. Además, para todos los electrodos las conversiones alcanzadas en el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales son mínimas, lo que indica la fuerte influencia de la composición química del agua en este proceso.

De estos resultados se puede concluir que las conversiones alcanzadas en los procesos fotocatalíticos son bajas y dependen del método de preparación de los electrodos y en poca medida del tipo de soporte utilizado.

La aplicación de un potencial implica una mejora en el proceso fotocatalítico, destacando la conseguida en los experimentos PEC realizados con el Ti Calcinado, debido a los elevados valores de conversión alcanzados en comparación con sus respectivos experimentos PC. Una posible razón de ello, es la elevada conductividad del soporte empleado, que favorece la circulación de los electrones minimizando en gran medida los procesos de recombinación. También puede deberse a que la aplicación del potencial es muy efectiva sobre la película de TiO_2 , generada por calcinación del soporte, reduciéndose al mínimo la recombinación. Los electrodos preparados mediante recubrimiento por inmersión poseen valores de conversión muy similares, notándose la influencia del método de preparación. Además, se corrobora lo explicado para los procesos fotocatalíticos, obteniéndose cuando se emplea como medio Na_2SO_4 mayores conversiones a medida que disminuye la resistividad del soporte, siendo el Ti metal el soporte de menor resistividad ($1,55 \mu\Omega\cdot\text{m}$). Por el contrario, los rendimientos obtenidos en el tratamiento del efluente de depuradora son muy similares para los 4 electrodos, y a su vez muy superiores a los alcanzados en las respectivas reacciones PC.

Por tanto, en los procesos fotoelectrocatalíticas cuando el medio es Na_2SO_4 0,1 M se observa que la influencia del soporte es mínima, dependiendo el resultado obtenido en gran medida del método de preparación del electrodo. Por el contrario, cuando se emplea el proceso en el tratamiento de un agua residual se obtienen valores muy similares independientemente de los parámetros del electrodo.

Con la finalidad de estudiar en las reacciones PEC la capacidad de oxidación fotocatalítica de cada uno de los ET, asociada a la cantidad de huecos que se generan en el semiconductor por cada fotón de energía superior al *band gap* que llega a la superficie del electrodo, y poder llevar a cabo una comparación entre ellas, se obtuvo un valor medio de la eficiencia en la conversión de fotones incidentes a fotocorriente, IPCE, explicado en el apartado 2.7.3. Para el cálculo se tomó como longitud

de onda 365 nm, máximo de emisión de las lámparas empleadas en la investigación; y como densidad de fotocorriente, un valor medio de la registrada durante la reacción. Los valores de IPCE obtenidos en las reacciones PEC de degradación de MB se recogen en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Resultados de IPCE obtenidos con los distintos electrodos en la degradación de MB.

Degradación de MB				
Reacción	Ti Calcinado	Ti/TiO ₂	ITO 100Ω/TiO ₂	ITO 10Ω/TiO ₂
PEC Na ₂ SO ₄ 0,1 M	1,6E-02	7,5E-03	6,5E-03	8,4E-03
PEC Ag. Residual	1,9E-02	2,7E-03	6,6E-03	2,3E-03

Se puede ver que los valores de IPCE obtenidos dependen del método de preparación del ET, siendo siempre superiores en el electrodo preparado por calcinación. Este resultado corrobora la elevada actividad del Ti Calcinado en los procesos fotoelectrocatalíticos en presencia de ambos medios. Para este electrodo en particular, se observa que la presencia de compuestos orgánicos que forman parte del agua residual produce un aumento de la fotocorriente, al contrario de lo observado en su caracterización electroquímica en presencia de metanol, compuesto orgánico que en los electrodos particulados conseguía un incremento de fotocorriente mientras que en el calcinado era mínima.

Por otro lado, dentro de los electrodos particulados ITO, cuando el medio de reacción es la sal, se observa una relación entre la resistividad del soporte y el valor de IPCE, debido a que a mayor resistividad más impedida está la circulación de los electrones, lo que implica una inferior fotocorriente. Por el contrario, cuando el electrolito es el agua residual, esta relación se vuelve directa como consecuencia de los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua, registrándose una inferior fotocorriente cuanto mayor es la resistividad. Si se comparan los valores de IPCE de los electrodos particulados en los diferentes electrolitos, se puede ver como, en general, los obtenidos en agua residual son inferiores a los alcanzados en presencia de la sal. Esto puede deberse a la alta concentración de la sal, lo que le proporciona una elevada conductividad en comparación con el agua residual, facilitando el movimiento de los electrones.

Observando conjuntamente los valores de conversión de la tabla 5.2 y los valores de IPCE de la tabla 5.3 para las reacciones PEC, se puede concluir que en los procesos fotoelectrocatalíticos de degradación de compuestos orgánicos no siempre existe una relación directa entre la actividad del catalizador y la fotocorriente registrada.

5.7.2 Desinfección bacteriana.

El estudio comparativo se realiza de la misma forma que en oxidación de compuestos químicos, recogiendo en la 5.4 las reducciones, en órdenes de magnitud, alcanzadas en las reacciones PC y PEC de inactivación de *E.coli*, realizadas con cada uno de los electrodos estudiados en la investigación. La nomenclatura usada en la tabla para designar las reacciones es la misma. Entre paréntesis se muestra la duración de aquellas reacciones que tuvieron lugar en menos de 270 min.

Tabla 5.4. Resultados obtenidos con los distintos electrodos en la inactivación de *E.coli*.

Electrodo de trabajo			Inactivación <i>E.coli</i> t = 270 min. Órdenes de magnitud				
Nomenclatura	Soporte	Preparación	1	2	3	4	5
Ti Calcinado	Ti metal	Calcinación	5,7 (t =140 min)	1,8	0,1	3,4	0,6
Ti/TiO ₂		Recubrimiento por inmersión	5,8 (t =150 min)	1,9	0,4	3,8	0,3
ITO 100Ω/TiO ₂	Vidrio conductor ITO		5,2 (t =90 min)	2,8 (t =240 min)	1,6	4,5	1,3
ITO 10Ω/TiO ₂			5,5 (t =150 min)	2,7	1,0	3,1	1,3
Fotólisis Agua Desionizada (t = 90)						2,2	
Fotólisis Na₂SO₄ 0,1 M						2,7	

Dentro de los procesos fotocatalíticos, el de agua desionizada es el único en el que se consigue aumentar en cierta medida la inactivación bacteriana, en comparación con las respectivas fotólisis. Para todos los ET el comportamiento obtenido en dicha experiencia es similar, obteniéndose diferentes tipos de curvas de inactivación, pero alcanzándose el límite de detección a tiempos parejos. La desinfección conseguida en las reacciones PC en la sal y el agua residual son mínimas y cuyas posibles mejoras se encuentran dentro del error asociado al trabajo con microorganismos.

En cuanto a los procesos fotoelectrocatalíticos, los experimentos realizados con aguas residuales muestran resultados similares a los obtenidos en las respectivas reacciones PC, indicando la falta de rendimiento de los electrodos en este tipo de medio. La principal razón de este resultado es la presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos que compiten con la bacteria por los radicales hidroxilo, ocasionando una disminución de la inactivación. Por el contrario, la aplicación del potencial sí implica una mejora en los procesos llevados a cabo en Na₂SO₄, aumentando la inactivación de *E.coli*, siendo máxima en el ITO 100 Ω/TiO₂ con un reducción de 4,5 ordenes. Cabría esperar que el mejor resultado se obtuviera para el ET semejante, el ITO 10 Ω/TiO₂, debido a su menor resistividad, que facilita el desplazamiento de los electrones y que junto a la aplicación del potencial, le proporcionarían una inferior recombinación de los pares e⁻-h⁺. Teniendo en cuenta que una menor resistividad del soporte favorece la deposición de la capa de TiO₂ (Zumeta, 2004), en el ITO 10 Ω/TiO₂ la deposición del catalizador se ve favorecida. Al crecer el espesor de la película aumenta la absorción de radiación UV pero también se incrementa la resistencia al transporte de las especies oxidantes generadas hacia la superficie, desfavoreciéndose la desinfección.

Al igual que para la degradación de MB, se obtienen los valores de IPCE de los experimentos fotoelectrocatalíticos de desinfección realizados en la investigación, y se recogen en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Resultados de IPCE obtenidos con los distintos electrodos en la inactivación de *E.coli*.

Inactivación de <i>E.coli</i>				
Reacción	Ti Calcinado	Ti/TiO ₂	ITO 100Ω/TiO ₂	ITO 10Ω/TiO ₂
PEC Na ₂ SO ₄ 0,1 M	5,668E-02	2,246E-02	3,827E-03	8,268E-03
PEC Ag. Residual	3,401E-02	2,087E-02	6,679E-03	1,119E-02

Se vuelve a observar que los valores de IPCE dependen del método de preparación del electrodo, siendo en ambos medios superiores en el electrodo calcinado. Dentro de los electrodos particulados, para ambos electrolitos, se observa una relación inversa entre la resistividad del soporte y el valor de IPCE, debido a que a mayor resistividad más impedida está la circulación de los electrones, lo que implica una inferior fotocorriente, siendo el de mayor resistividad, el ITO 100 Ω /TiO₂, el que menor IPCE muestra en ambos medios. A pesar de poseer menor IPCE, es el ET que mejor resultados muestra en los procesos PEC. Por tanto, se puede concluir que en los procesos fotoelectrocatalíticos de desinfección no existe una relación entre la fotocorriente registrada y la inactivación alcanzada.

Al comparar los resultados obtenidos para los procesos de degradación del contaminante orgánico y de desinfección bacteriana, se llega a la conclusión de que son muchas las diferencias existentes entre dichos procesos que impiden observar una relación entre ambos. Esto implica que no es posible utilizar un contaminante orgánico, más fácil de seguir a lo largo de la reacción, para estudiar la actividad PC y PEC de los distintos ET. Una posible causa de esta diferencia de resultados es que la accesibilidad de las bacterias hacia el interior del catalizador es menor dado el tamaño de estas, por lo que la actividad catalítica se reduce. Mientras que en las reacciones de degradación de MB, las moléculas de este compuesto y sus subproductos tienen un pequeño tamaño por lo que no encuentran dificultades para atravesar la película de catalizador y llegar a los centros activos.

5.8 ESTUDIO DE DESACTIVACIÓN.

En este apartado se lleva a cabo un estudio cuya finalidad es determinar si existe una pérdida de actividad del catalizador soportado en los ET como consecuencia de su uso continuado, y por tanto, si es posible la reutilización del mismo.

En la investigación, se realizaron con cada uno de los electrodos en primer lugar las reacciones de desinfección y seguidamente las de degradación de MB. Durante las reacciones de inactivación de *E.coli*, se duplicaron reacciones para estudiar la reproducibilidad de los resultados. Para todos los electrodos, se obtuvieron resultados similares entre la reacción duplicada y la original, no mostrándose pérdidas significativas de actividad del catalizador. De esta forma, se puede concluir que en los procesos de desinfección el catalizador soportado muestra resistencia a la desactivación, coincidiendo con otros autores (Parra y col, 2004; Egerton y col., 2006, 2005; Pablos; 2008).

Tras comprobar que no existía desactivación en los procesos de desinfección, se realizaban las correspondientes reacciones de degradación de MB con el electrodo, duplicándose la primera reacción al finalizar el estudio para evaluar la posible pérdida de actividad del catalizador. En la figura 5.35, se recogen los experimentos realizados para el estudio de desactivación del catalizador en el proceso de degradación de MB para cada uno de los electrodos de trabajo.

En todos los estudios, se observa una disminución de la actividad del catalizador tras un número consecutivo de reacciones, al contrario de lo observado por otros autores como Egerton y col.

(2006), que afirma que la desactivación sólo se produce en los electrodos preparados por calcinación. En el electrodo ITO 100 Ω /TiO₂ la desactivación es bastante importante, llegando a desaparecer por completo la actividad del catalizador. En el Ti Calcinado el fenómeno de desactivación también es importante, mientras que en los electrodos restantes es inferior.

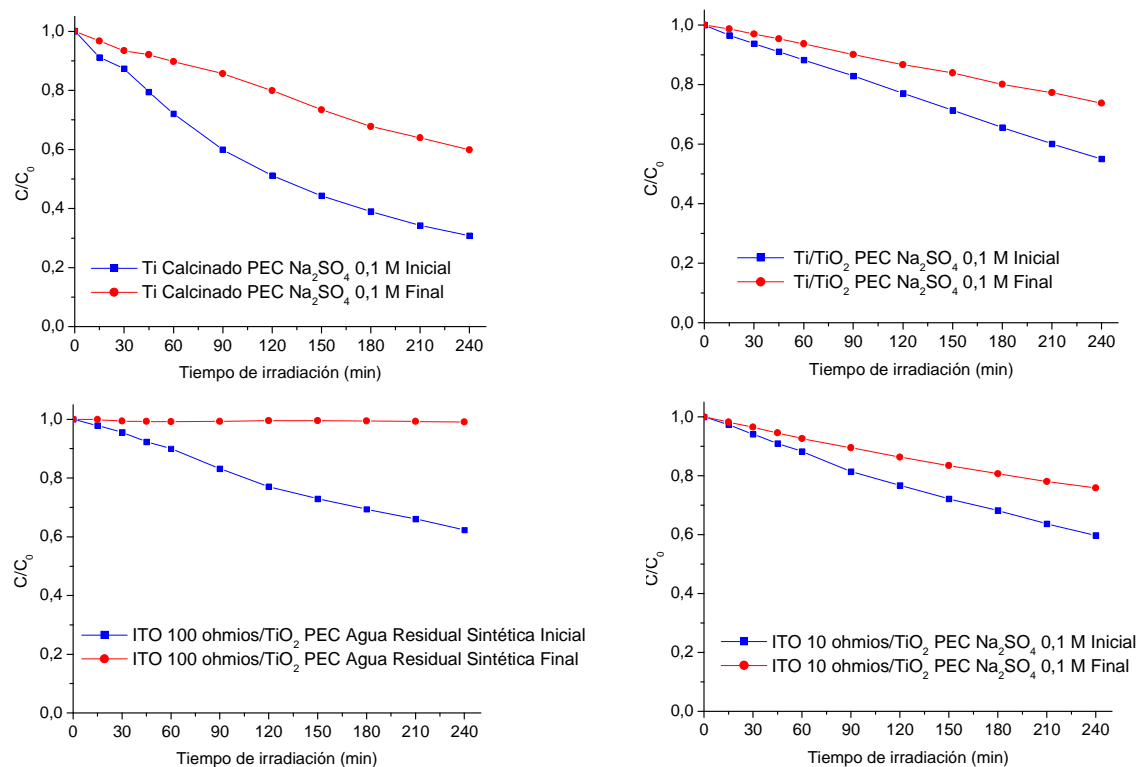


Figura 5.35. Estudios de desactivación de los 4 Electrodo. Arriba: Izquierda, Ti Calcinado; Derecha, Ti/TiO₂. Abajo: Izquierda, ITO 100 Ω /TiO₂; Derecha, ITO 10 Ω /TiO₂.

La principal causa de la desactivación de los electrodos parece ser el bloqueo de los sitios activos del catalizador por moléculas de MB, sus intermedios u otras especies residuales. Tras las reacciones con MB se observó una coloración del electrodo de trabajo que persiste a pesar de su limpieza exhaustiva con agua desionizada, lo que indica que dichos compuestos pueden estar siendo quimiadsorbidos en los lugares activos del catalizador.

Se puede concluir que en los tratamientos fotocatalíticos de desinfección bacteriana no existe pérdida de actividad por parte del ET, mientras que en la degradación de MB si que se observó una disminución de la actividad del catalizador, llegando a ser en ocasiones drástica.

Sin embargo, otros autores (Sánchez y col, 2004) determinaron que en sistemas que trabajan con catalizador soportado y en continuo, no se aprecia desactivación en los semiconductores cuando estos son utilizados en fase acuosa, de lo que se concluye que la disolución, con su poder solvatante, es capaz de limpiar continuamente la superficie del catalizador, evitando así su envenenamiento.

6. CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas del presente trabajo de investigación son las siguientes:

- Existe una relación directa entre la radiación incidente y la fotocorriente generada en el circuito externo. El valor de fotocorriente registrado en el caso de los electrodos particulados se ve incrementado por la presencia de un compuesto orgánico como el metanol, mientras que su influencia en electrodos preparados por calcinación es nula. Dicho compuesto actúa como captador de huecos, evitando así en cierta medida la recombinación del par electrón-hueco y favoreciendo la transferencia de carga, lo que se traduce en un incremento de la fotocorriente. Por tanto, al poseer los electrodos particulados una elevada superficie específica la influencia del metanol es elevada, manifestándose en incrementos de fotocorriente. Por el contrario, en los electrodos preparados por calcinación, que poseen una superficie específica mucho inferior, la influencia del metanol es nula.
- Los potenciales a los que puede trabajar de forma segura un electrodo dependen tanto del soporte como del método de preparación del electrodo. Los electrodos con titanio como soporte pueden trabajar en amplios intervalos de potencial sin que se produzca la corrosión del electrodo o tengan lugar reacciones puramente electroquímicas como la electrólisis del agua. Su resistencia a la corrosión electroquímica hace que sean electrodos apropiados para aplicaciones fotoelectrocatalíticas. Por el contrario, los electrodos con soporte de vidrio conductor ITO poseen una menor resistencia a la corrosión lo que se refleja en unos intervalos de trabajo más limitados.
- La eficacia del proceso fotoelectrocatalítico, para todos los electrodos de trabajo, es superior a la de los procesos fotocatalíticos. La aplicación de un pequeño potencial implica una disminución de la recombinación de los pares electrón-hueco, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de degradación de compuestos orgánicos e inactivación bacteriana.
- En los procesos fotoelectrocatalíticos de degradación de compuestos orgánicos no siempre existe una relación directa entre la actividad del catalizador y la fotocorriente registrada. Cuando el electrolito empleado se trata de una sal concentrada la relación se cumple debido a la elevada conductividad del medio, por el contrario si es agua residual dicha relación desaparece a consecuencia de la inyección de electrones por parte de la materia orgánica e inorgánica que forma parte de ella, no registrándose una mayor actividad en los casos de mayor fotocorriente. Por el contrario, en los procesos de desinfección dicha relación no se cumple en ningún caso, no registrándose un mayor valor de fotocorriente para una mayor

actividad fotocatalítica del catalizador. De forma que, en los procesos fotoelectrocatalíticos de desinfección no es apropiado emplear la fotocorriente como una medida de la velocidad de inactivación.

- Entre los procesos de degradación de contaminantes orgánicos y de desinfección bacteriana son muchas las diferencias existentes que impiden observar una relación entre ambos. Esto implica que no es posible utilizar un contaminante orgánico, más fácil de seguir a lo largo de una reacción, para estudiar la actividad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica de los distintos electrodos de trabajo. Una posible causa de esta diferencia de resultados es que la accesibilidad de las bacterias hacia el interior del catalizador es menor dado el tamaño de estas, por lo que la actividad catalítica se reduce. Mientras que en las reacciones de degradación de MB, las moléculas de este compuesto y sus subproductos tienen un pequeño tamaño por lo que no encuentran dificultades para atravesar la película de catalizador y llegar a los centros activos.
- La composición química del agua influye de forma importante en los procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos, reduciendo o aumentando la eficiencia de los mismos. Al existir en el agua compuestos orgánicos e inorgánicos en bajas concentraciones aparecen fenómenos de competencia entre estas sustancias y el compuesto o bacteria a eliminar por las especies oxidantes, reduciéndose significativamente la velocidad de degradación o inactivación respecto a los experimentos realizados en agua desionizada. Por el contrario, en electrolitos de concentración salina elevada el efecto es el opuesto, produciéndose un aumento de la actividad catalítica como consecuencia de la elevada conductividad del medio, a pesar de la existencia de cierta competencia entre los iones inorgánicos de la sal y el compuesto o bacteria a degradar por los radicales hidroxilo.
- En los tratamientos fotocatalíticos de desinfección bacteriana no se observa pérdida de actividad del catalizador, mientras que en la degradación de compuestos químicos sí se observó una disminución de la actividad, en algunos casos muy significativa. La principal causa de la desactivación de los electrodos parece ser el bloqueo de los sitios activos del catalizador por moléculas del compuesto químico, sus intermedios u otras especies residuales.

7. BIBLIOGRAFÍA

7 BIBLIOGRAFÍA

- Apella M.C.; Araujo P.Z. (2005). “*Microbiología de agua. Conceptos básicos*”. Libro del curso: “Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías”, Cap.2: 33-50, Proyecto SOLAR SAFE WATER.
- Arslan Alaton, I. (2004). “*Advanced oxidation of textile industry dyes*”. En: Parsons S.A. (ed.) *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*: 302-323. IWA Publishing, UK.
- Baram N.; Starosvetsky D.; Starosvetsky J.; Epshtein M.; Armon R.; Ein-Eli Y. (2009). “*Enhanced inactivation of E.coli bacteria using immobilized porous TiO₂ photoelectrocatalysis*”. *Electrochimica Acta* 54: 3381-3386.
- Bard A. J.; Faulkner L.R. (2001). “*Electrochemical methods. Fundamentals and applications*”, 2nd ed., John Wiley and sons, New York.
- Bilmes S.A.; Candal R.J.; Arancibia A.; Loeb B.; Rodríguez J. (2004). “*Fotocatálisis asistida por potencial*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*: 165-188. Ciemat. Madrid.
- Blanco Gálvez J.; Malato Rodríguez S.; Estrada Gasca C.A.; Bandala E.R.; Gelover S.; Leal T. (2004a). “*Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*,: 51-76. Ciemat. Madrid.
- Blanco Gálvez J., Malato Rodríguez S., Peral J., Sánchez B. y Cardona A.I. (2004b). “*Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*: 243-266. Ciemat. Madrid.
- Butterfield I.M.; Christensen P.A.; Curtis T.P.; Gunlazuardi J. (1997). “*Water disinfection using an immobilised titanium dioxide film in a photochemical reactor with electric field enhancement*”. *Water Research*, vol.31: 675-677.
- Byrne J.A.; Davidson A.; Dunlop P.S.M.; Eggins B.R. (2002). “*Water treatment using nano-crystalline TiO₂ electrodes*”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 365-374.
- Candal R.J, Rodríguez J., Colón G., Gelover S., Vigil Santos E., Jimenez González A. y Blesa M.A. (2004b). “*Materiales para fotocátalisis y electrofotocatálisis*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*: 143-164. Ciemat. Madrid.
- Candal R.J., Bilmes S.A. y Blesa M.A. (2004a). “*Semiconductores con actividad fotocatalítica*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*: 79-102. Ciemat. Madrid.
- Christensen P.A.; Curtis T.P. Curtis; Egerton T.A.; Kosa S.A.M.; Tinlin J.R. (2003). “*Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E.coli suspensions by titanium dioxide*”. *Applied Catalysis B: Environmental* 41 371-386.
- Christensen P.A.; Egerton T.A.; Harper J.C.; Tinlin J.R. (1999). “*Photoelectrochemical oxidation of organics on thermal films TiO₂*”. *Topical Issues in Glasses, Photons Glasses and Coatig*, Society of Glass Technology, Sheffield, vol.3: 75-79.

- Corrochano Codorniz A.; (Abril 2008). “*Reutilización de aguas depuradas*”. *Ambienta*: 38-42.
- Dingwang C.; Ajay K.R. (1999). “*Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂*”. *Applied Catalysis B: Environmental* 23: 143-157.
- Doménech X.; Jardim W.F.; Litter M.I. (2004) “*Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*”. En: Blesa M.A y Sánchez B. (eds.) *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*: 3-26. Ciemat. Madrid.
- Egerton T.A.; Christensen P.A.; Kosa S.A.; Onoka B. (2006a). “*Photoelectrocatalysis by titanium dioxide for water treatment*”. *Int.J. Environment and Pollution*, vol. 27, Nos. 1/2/3.
- Egerton T.A.; Kosa S.A.M. y Christensen P.A. (2006b). “*Photoelectrocatalytic disinfection of E.coli suspensions by iron doped TiO₂*”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8: 398-406.
- Fernández Ibáñez P. (2005). “*Desinfección con reactores solares: experiencia operativa*”. Libro del curso: “*Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías*”, Cap.16: 259-276, Proyecto SOLAR SAFE WATER.
- Gosser Jr D. K. (1993). “*Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reactions mechanisms*”, VCH Publishers,, Inc. New York.
- Guimarães J.R.; Ibáñez J.; Litter M.I.; Pizarro R. (2004). “*Desinfección de agua*”. En: Blesa M.A. y Sánchez B. (eds.) *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*: 305-316. Ciemat. Madrid.
- Gumy D.; Morais C.; Pulgarín C.; Giraldo S.; Hajdy R.; Kiwi J. (2006). “*Catalytic activity of commercial TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (E. coli) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point*”. *Applied Catalysis B: Environmental* 63: 76-84.
- Harper J.C.; Christensen P.A.; Egerton T.A.; Curtis T.P.; Gunlazuardi J. (2001). “*Effect of catalyst type on the kinetics of the photoelectrochemical disinfection of water inoculated with E.coli*”. *Journal of Applied Electrochemistry* 32: 623-628.
- Hermann J.M. (1999). “*Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*”. *Catalysis Today* 53: 115-129.
- Hoffman M.R.; Martin S.T.; Choi W.; Bahnemann D.F. (1995). “*Environmental applications of semiconductor photocatalysis*”. *Chem. Rev.*, vol.95: 69-96.
- Leal Ascencio, M.T. (2005). “*Tecnologías convencionales de tratamiento de aguas y sus limitaciones*”, Libro del curso “*Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías*”, Cap.4: 63-72, Proyecto SOLAR SAFE WATER.
- Litter M.I. (2005); “*Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares*”, Libro del curso “*Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías*”, Cap.5: 73-90, Proyecto SOLAR SAFE WATER.
- Martínez Llave P. (2008). “*Fotodesinfección de aguas con TiO₂ en suspensión e inmovilizado: comparación entre distintos soportes y modificación de los catalizadores por incorporación de plata*”. Memoria del Trabajo Fin de carrera, URJC.

- Marugán J.; Christensen P.; Egerton T.; Purnama H. (2009). “*Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO₂ powders and electrodes*”. Applied Catalysis B: Environmental 89: 273-283.
- Metcalf y Eddy. (2002). “*Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización*”. En: García Brage A. McGraw-Hill, Madrid.
- Mills A.; Lee S.K. (2004). “*Semiconductor photocatalysis*”. En: Parsons S.A. (ed.) Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. 137-161. IWA Publishing. UK.
- Pablos Carro C. (2008). “*Fotodesinfección de aguas con TiO₂ en suspensión y soportado: estudio cinético, comparación con fotodetoxicación, influencia de la composición del agua y aplicación e aguas residuales*”. Memoria del Practicum, URJC.
- Parra S.; Stanca S.A.; Guasaquillo I.; Thampi K.R.(2004). “*Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂*”. Applied Catalysis B: Environmental 51:107–116.
- Parsons S.A.; Byrne A. (2004). “*Water treatment applications*”. En: Parsons S.A. (ed.) Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. 329-340. IWA Publishing. UK.
- Rincón A.G.; Giraldo S.A.; Pulgarín C. (2005). “*Desinfección de agua por fotocátalisis. Aspectos básicos*”, Libro del curso "Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías", Cap.13: 203-226, Proyecto SOLAR SAFE WATER.
- Rincón A.G.; Pulgarín C. (2004a). “*Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure Escherichia coli and natural bacteria consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time*”. Applied Catalysis B: Environmental 49: 99-112.
- Rincón A.G.; Pulgarín C. (2004b). “*Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂. Implications in solar water disinfection*”. Applied Catalysis B: Environmental 51: 283-302.
- Rodríguez J.; Candal R.J.; Solís J.; Estrada W.; Blesa M.A. (2005). “*El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones*”, Libro del curso "Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías", Cap. 9: 135-152, Proyecto SOLAR SAFE WATER.
- Sánchez B.; Cardona A.I.; Peral J.; Litter M.I. (2004). “*Purificación de gases por fotocátalisis heterogénea: estado del arte*”. En Blesa M.A. y Sánchez B. (eds.) Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: 27-50. Ciemat. Madrid.
- Sichel C.; Blanco J.; Malato S.; Fernández-Ibáñez P. (2007). “*Effects of experimental conditions on E. coli survival during solar photocatalytic water disinfection*”. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol 189: 239-246.
- van Grieken R.; Marugán J.; Sordo C.; Pablos C. (2009). “*Comparison of the photocatalytic disinfection of E.coli suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors*”. Catalysis Today 144: 48-54.
- Vinodgopal K.; Kamat P.V. (1995). “*Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films*”. Solar Energy Materials and Solar Cells 38: 401-410.
- Zumeta Dubé M.C.I. (2004). “*Estudio de capas nanoestructuradas de TiO₂ para celdas fotoelectroquímicas*”. Tesis doctoral. Universidad de la Habana.

ANEXOS

ANEXO I. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE TRABAJO A UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

➤ ELECTRODO DE TRABAJO Ti CALCINADO.

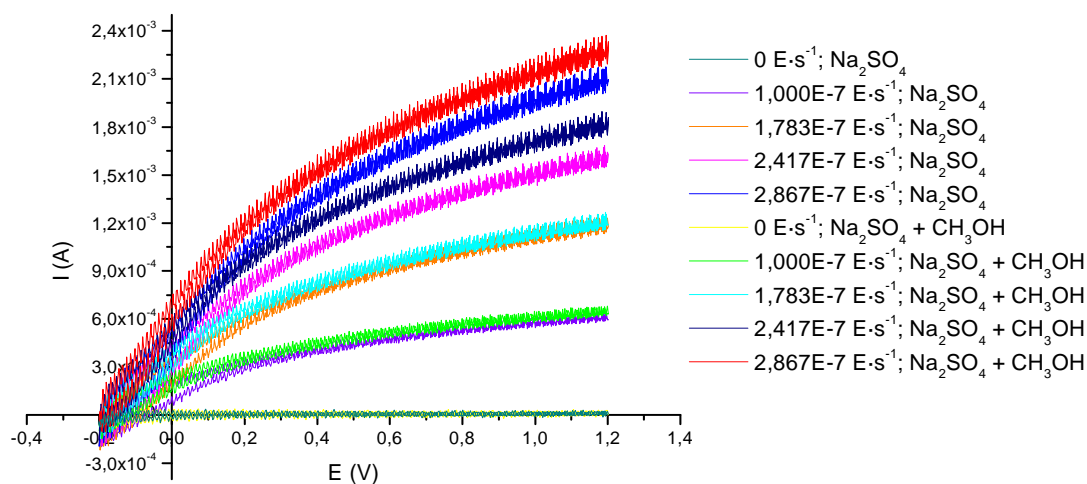


Figura A.I.1. Voltametrías cíclicas para la caracterización electroquímica del electrodo Ti Calcinado a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

➤ ELECTRODO DE TRABAJO Ti/TiO₂.

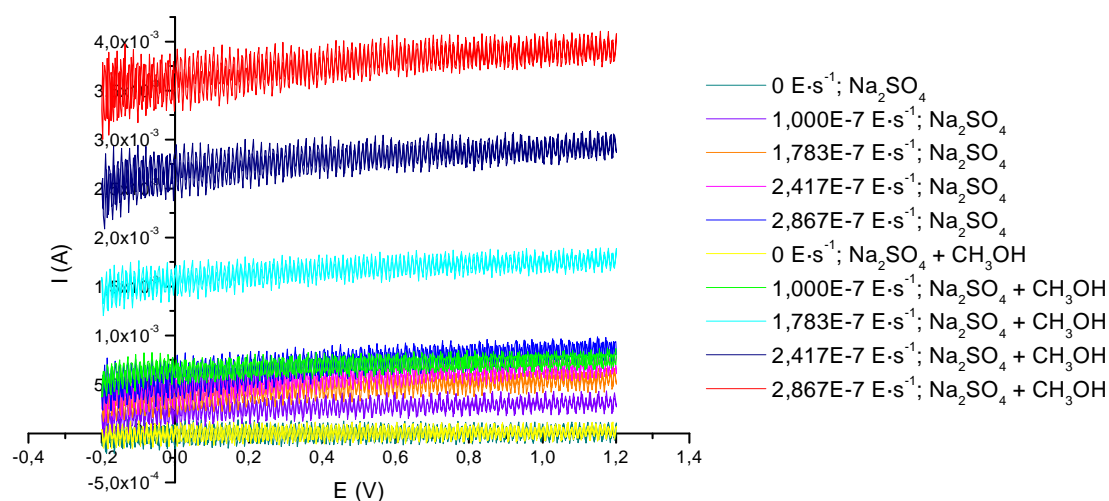


Figura A.I.2. Voltametrías cíclicas para la caracterización electroquímica del electrodo Ti/TiO₂ a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

➤ ELECTRODO DE TRABAJO ITO 100 Ω /TiO₂.

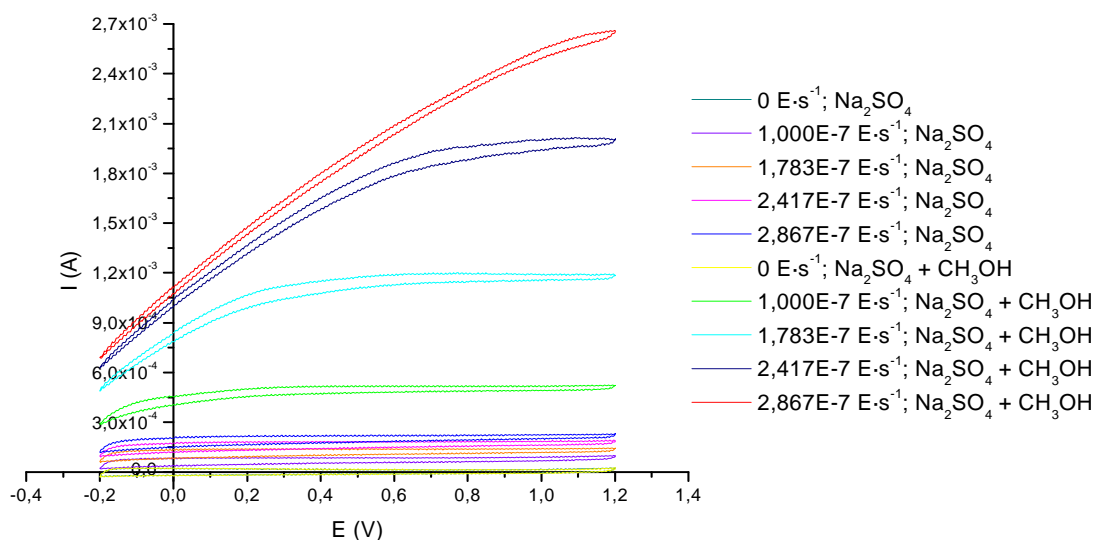


Figura A.I.3. Voltametrías cíclicas para la caracterización electroquímica del electrodo ITO 100 Ω /TiO₂ a una velocidad de barrido de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

➤ ELECTRODO DE TRABAJO ITO 10 Ω /TiO₂.

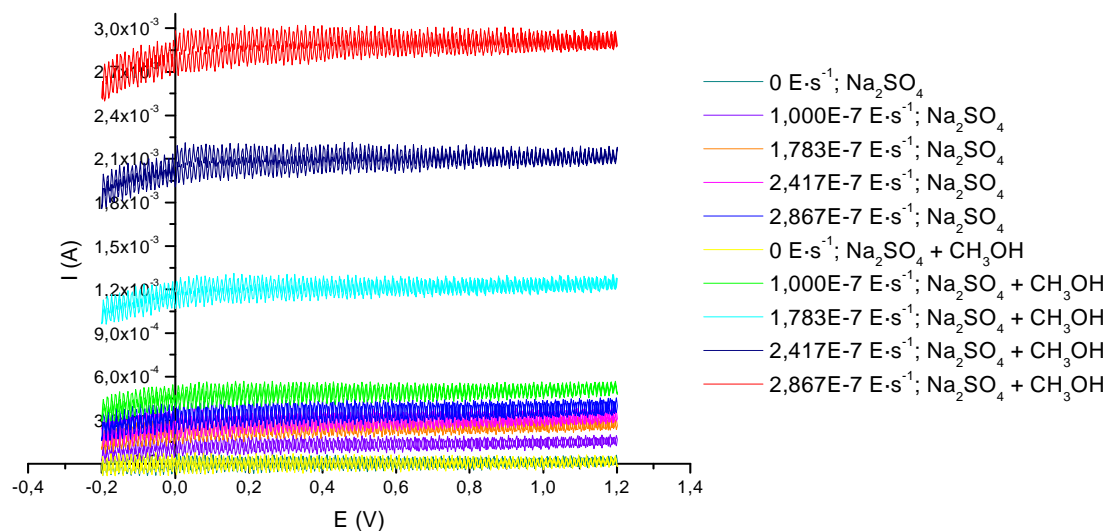


Figura A.I.4. Voltametrías cíclicas para la caracterización electroquímica del electrodo ITO 10 Ω /TiO₂ a una velocidad de barrido de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

ANEXO II. AMPEROMETRÍAS DE LAS REACCIONES PEC.

➤ ELECTRODO DE TRABAJO Ti CALCINADO.

- *Oxidación de compuestos químicos.*

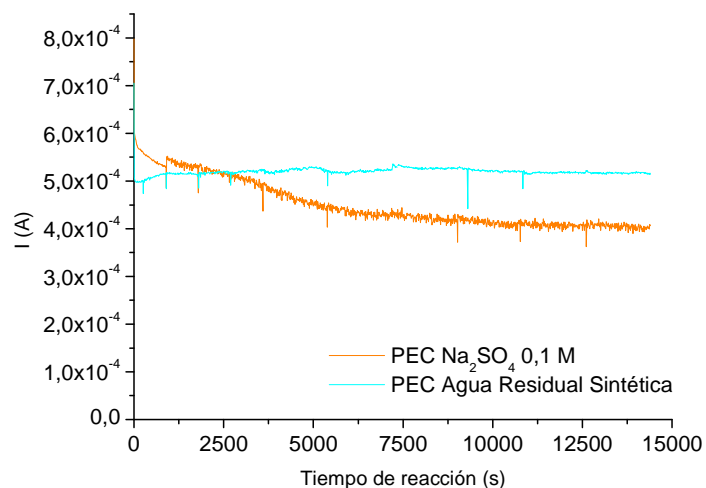


Figura A.II.1. Amperometría de las reacciones PEC de degradación de MB en dos medios de reacción distintos con el ET Ti Calcinado.

- *Desinfección bacteriana.*

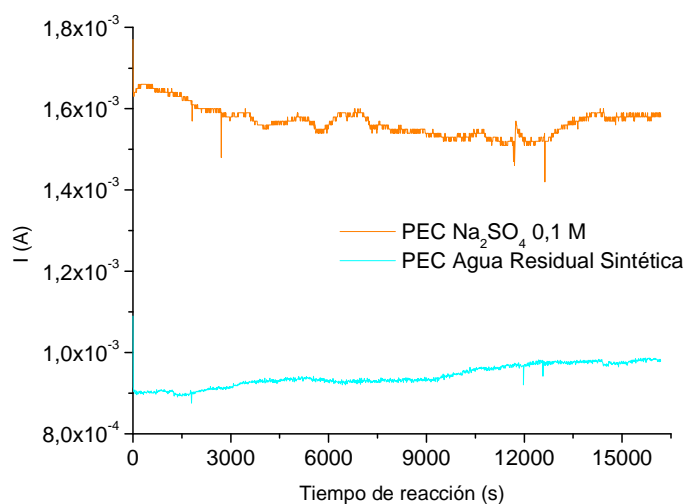


Figura A.II.2. Amperometría de las reacciones PEC de desinfección de *E.coli* en dos medios de reacción distintos con el ET Ti Calcinado.

➤ ELECTRODO DE TRABAJO Ti/TiO₂.

- *Oxidación de compuestos químicos.*

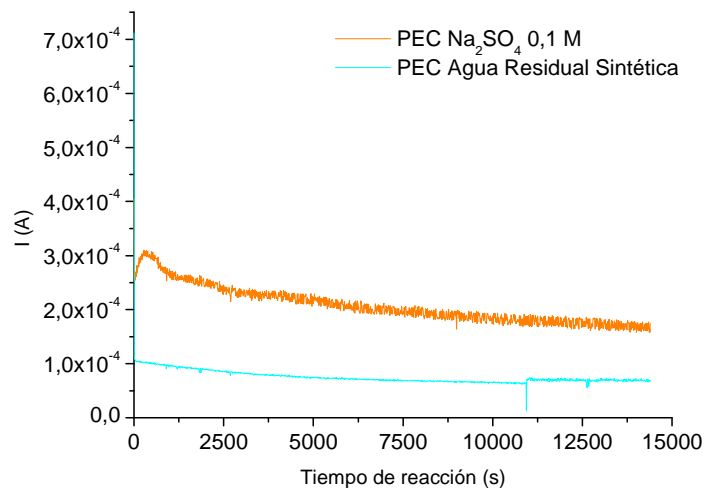


Figura A.II.3. Amperometrías de las reacciones PEC de degradación de MB en dos medios de reacción distintos con el ET Ti/TiO₂.

- *Desinfección bacteriana.*

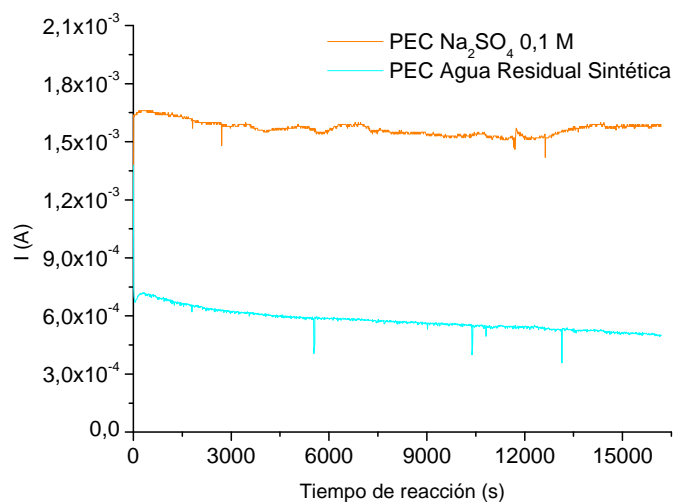


Figura A.II.4. Amperometrías de las reacciones PEC de desinfección de *E.coli* en dos medios de reacción distintos con el ET Ti/TiO₂.

➤ ELECTRODO DE TRABAJO ITO 100 Ω /TiO₂.

- *Oxidación de compuestos químicos.*

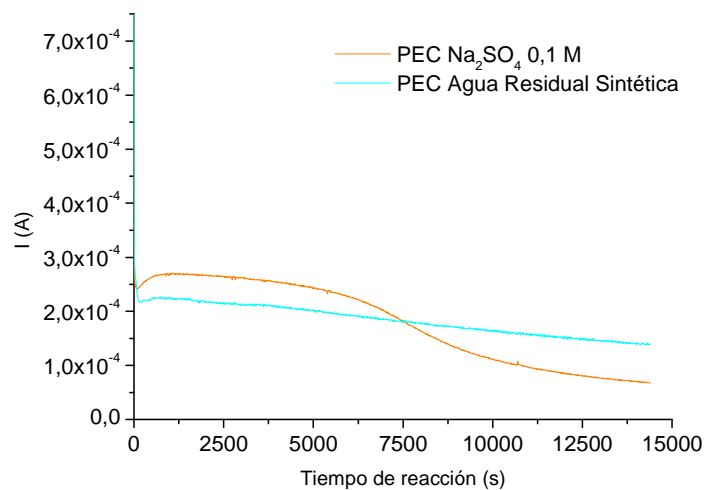


Figura A.II.5. Amperometrías de las reacciones PEC de degradación de MB en dos medios de reacción distintos con el ET ITO 100 Ω /TiO₂.

- *Desinfección bacteriana.*

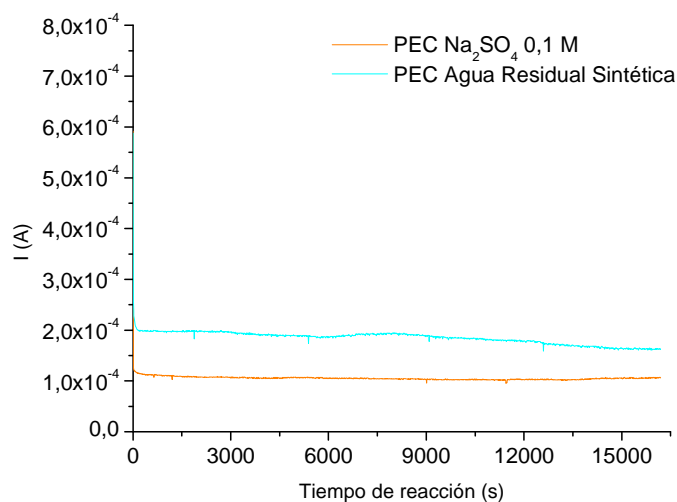


Figura A.II.6. Amperometrías de las reacciones PEC de desinfección de *E.coli* en dos medios de reacción distintos con el ET ITO 100 Ω /TiO₂.

➤ ELECTRODO DE TRABAJO ITO 10 Ω /TiO₂.

- *Oxidación de compuestos químicos.*

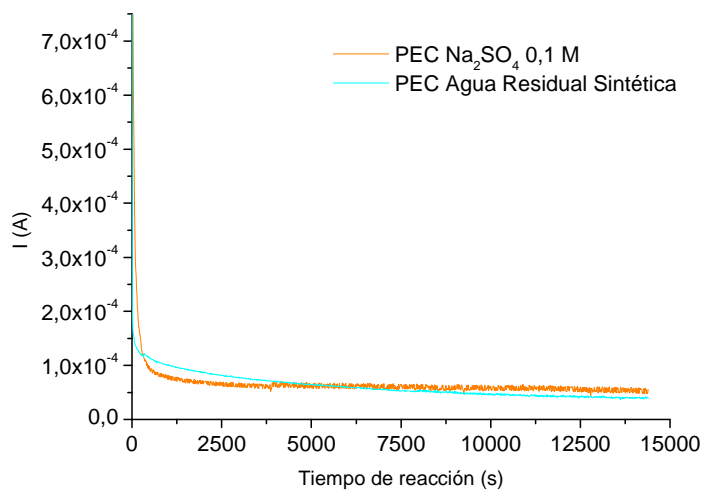


Figura A.II.7. Amperometrías de las reacciones PEC de degradación de MB en dos medios de reacción distintos con el ET ITO 10 Ω /TiO₂.

- *Desinfección bacteriana.*

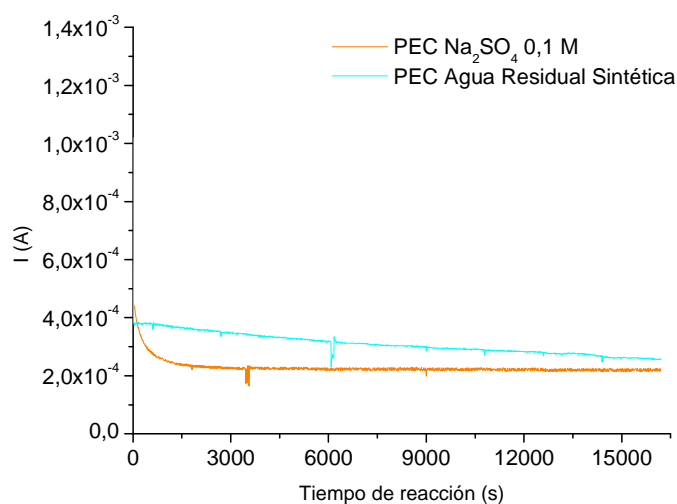


Figura A.II.8. Amperometrías de las reacciones PEC de desinfección de *E.coli* en dos medios de reacción distintos con el ET ITO 10 Ω /TiO₂.