

VNIVERSITAT Đ VALÈNCIA
() Escola Tècnica Superior d'Enginyeria



**DEPURACIÓN DE EMISIONES DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS VOLÁTILES A LA ATMÓSFERA
MEDIANTE FOTOCATÁLISIS Y SU COMBINACIÓN
CON TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS Y PLASMA DE
DESCARGA DIELECTRICA**

Programa de doctorat: Ingeniería Química, Ambiental y de Procesos

Departament d'Enginyeria Química

Memoria que, para optar al Título de
Doctor por la Universitat de València,
presenta **JORDI PALAIJ ROMERA**

Directores de la Tesi,
Dr. JOSEP MANUEL PEÑARROCHA OLTRA,
Dr. VICENTE MARTÍNEZ SORIA

Valencia, Julio de 2012

Dr. JOSEP MANUEL PEÑARROCHA OLTRA, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València, y

Dr. VICENTE MARTÍNEZ SORIA, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València.

CERTIFICAN: Que Jordi Palau Romera, con título Licenciado en Ciencias Ambientales, ha realizado bajo su dirección el trabajo que con el título de: “DEPURACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES A LA ATMÓSFERA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS Y SU COMBINACIÓN CON TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS Y PLASMA DE DESCARGA DIELECTRICA” presenta esta memoria y que constituye su tesis para optar al título de Doctor por la Universitat de València.

Y para que conste a los efectos oportunos firman el presente certificado en Valencia a _____ de _____ de 2012.

Fdo: Dr. Josep Manuel Peñarrocha Oltra

Fdo: Dr. Vicent Martínez Soria

A tota Tesi doctoral es sol trobar paraules d'agraïment per aquelles persones que, d'una manera o altra, han fet possible la realització del treball. No seré jo qui trenque aquesta tradició però volia remarcar que una acció, un gest o un somriure diran molt més que paraules escrites a un full que poca gent llegirà.

A Josep i Vicent per la seva ajuda, dedicació i disponibilitat presentada durant tots aquests anys que he estat sota el seu càrrec durant els quals hem treballat i après. Gràcies pels bons moments, rialles i el tracte que he rebut, sempre m'han fet sentir un membre de l'equip donant-me ànims sempre que els he necessitat. Aquestes paraules vull que apleguen també a Carmen i Paula que en tot moment han estat disposades a ajudar-me.

A la Generalitat Valenciana i a la Universitat de València per la beca concedida i la oportunitat brindada per al desenvolupament d'aquesta tesi.

M'agradaria agrair a tot els companys del laboratori que fan de cada dia una aventura trencant una rutina inexistent gràcies a ells. Gràcies a Javi per aportar aquell saber que tothom ha recorri't alguna vegada, a Feliu i Marta, els desitge que recorreguen el camí d'aquesta vida junts i que siguin capaços de resoldre tots els reptes que es presenten, per cert Marta, feliç aniversari. A Pau, dir-li que em fa viatjar a realitats que de vegades em fan somriure i em deixen entre veure idees captivadores. A M^{re} Carmen dir-li que l'enllaç tan sols és el primer pas d'una vida de compromís complicitat, estima i rialles. Carlos, que encara que pareix un bon xic va punxant a tot el mon, ho deixarem passar per que ho fa amb gràcia i fa menys avorrides les hores.

Agrair també a totes aquelles persones que han passat pel departament o que han aplegat fa poc de temps el seu suport rebut i que rebré. Berta, Sara han sigut bones companyes de corredor i Marga i Silvia, encara ens queda temps per treballar junts.

Als amics i amigues que hem fan evadir dels problemes i gaudir de la vida els vull donar un gràcies ben gran en el qual puguen entrar tots, els amics del poble, que són molts, els de la universitat, tant els que m'han acompanyat a la carrera com als que seguien altres estudis.

Per últim, voldria agrair especialment a la meua família pel suport mostrat, per la ajuda rebuda i per tots els esforços que han i realitzen per a que jo estiga ara mateix escrivint aquestes paraules. Que encara que no els ho demostre sovint, més be poc, els estime molt. Un bes molt fort per ells.

Summary

Knowledge of the harmful effects of pollution on the environment and people's health has led in recent decades to an environmental policy aimed at the reduction of pollution in all its aspects, including air pollution. Among the main air pollutants are the volatile organic compounds, which are released into the atmosphere due to various human activities, industrial activity representing a high percentage of the total emissions. In direct contact, the volatile organic compounds are associated with the development of cancer over long periods of exposure, and cause eye irritation and breathing difficulty for short periods of contact. Furthermore, these compounds are active in many atmospheric reactions contributing to the generation of tropospheric ozone which is capable in turn of generating environmental associated problems. It is therefore necessary to reduce these emissions, and if that is not possible, the emissions should be treated with economically and environmentally sustainable technologies. For this purpose, photocatalytic, biological and plasma treatments are innovative techniques that show advantages over conventional techniques, such as reduced environmental impact, but more studies are necessary to develop and boost their industrial application as an alternative to existing treatment technologies.

Thus, the study of the feasibility of these techniques in the removal of volatile organic compound emissions is the primary purpose of this PhD. To carry out this study, the work was developed in three phases: the study of the photocatalytic process, the study of the combination of this technique with biofiltration and, finally, the study of the application of plasma and its combination with photocatalysis.

The first phase was the study of the most suitable geometry for subsequent experiments. A reactor with annular geometry and supported catalyst in glass fibre was chosen after comparing the main performance variables such as the removal efficiency and pressure drop. Studies were carried out to determine the efficiency of the photoreactor according to key operation parameters, such as pollutant inlet load, residence time, type of catalyst support, relative humidity, catalyst loading, light intensity and saturation and type of contaminant. In this phase, butyl acetate, toluene and xylene were selected as volatile organic contaminants. These compounds are common in waste gas streams from furniture and paper production. Furthermore, these compounds were mixed together to observe the possibility of a competitive effect and simulate a real

industrial emission. Following the start up of the reactor, the maximum volumetric loads, the competitive effect between the compounds, the existence of deactivation and the most appropriate method to regenerate the catalyst, the effect of light intensity, relative humidity, the type of catalytic support, and the reaction constants for different kinetic models based on the Langmuir-Hinshelwood model were determined.

The second phase of this work was the study of the combination of photocatalytic treatment with a biological treatment system. The installation of a biofilter was made after the previous study of parameters such as residence time, the type of support and the volatile organic compound. For this purpose, the biological system was launched under conditions in which the biofilter did not have a very high removal efficiency so as to properly observe the effect of the combination with the photocatalytic system. Thus, in order to evaluate the synergy in the system, the reactor was operated with a pretreatment with and without using UV radiation, as well as changes in the biological system during all stages, the evolution of the volatile organic compound profile and the microbial community along the biofilter.

Finally, the last phase of the work developed at the Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, was divided into two parts. In both parts, isovaleraldehyde, a volatile organic compound present in industrial emissions such as pharmaceuticals, pesticides, solvents and softeners, was used. In the first part, a rectangular photoreactor was designed and built as a first step for the industrial scale. In this reactor various operating parameters were studied (inlet concentration of contaminant, the flow rate used and relative humidity), together with light intensity, the number of layers, the distance between the light and the catalyst and the effect of competition with another compound (isovaleric acid). In the second part, the use of plasma to remove the volatile organic compound was studied. To conduct the study, as in the first part, the operation parameters were varied to determine its influence in the system. Once these parameters were studied, the photocatalysis was combined with dielectric barrier discharge in the same reactor to show the synergy presented by the use of the two techniques.

Part of the work included in this thesis has been published in:

Palau, J., Peña-Roja, J.M., Gabaldón, C., Álvarez-Hornos, F.J., Sempere, F. y Martínez-Soria, V., 2011. *UV photocatalytic oxidation of paint solvent compounds in air using an annular TiO₂-supported reactor*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 86, 273–281.

Palau, J., Peña-Roja, J.M., Gabaldón, C., Álvarez-Hornos, F.J. y Martínez-Soria, V., 2012. *Effect of pre-treatments based on UV photocatalysis and photo-oxidation on toluene biofiltration performance*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 87, 65-75.

Palau, J., Colomer, M., Peña-Roja, J.M. y Martínez-Soria, V., 2012. *Photodegradation of Toluene, m-Xylene, and n-Butyl Acetate and Their Mixtures over TiO₂ Catalyst on Glass Fibers* Industrial & Engineering Chemistry Research. 51, 5986–5994.

Índice

1. Introducción	1
1.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	3
1.2 PROBLEMÁTICA Y CONTROL DE LAS EMISIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN AIRE	4
1.2.1 Definición de compuestos orgánicos volátiles (COV)	4
1.2.2 Efectos sobre la salud y problemática ambiental	5
1.2.3 Origen de las emisiones	6
1.2.4 Fuentes industriales de emisión de compuestos orgánicos volátiles	8
1.2.5 Marco legislativo asociado a la emisión de COV de origen industrial	11
1.3 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES INDUSTRIALES DE COV	16
1.3.1 Técnicas para el control de las emisiones industriales de COV	18
1.3.1.1 Técnicas de recuperación para el control de las emisiones de COV.	18
1.3.1.1.1 Adsorción	18
1.3.1.1.2 Condensación	19
1.3.1.1.3 Separación por membranas	19
1.3.1.1.4 Absorción	19
1.3.1.2 Técnicas de eliminación para el control de las emisiones de COV	20
1.3.1.2.1 Incineración térmica	20
1.3.1.2.2 Incineración catalítica	21
1.3.1.2.3 Biofiltración	21
1.3.1.2.4 Biolavado	21
1.3.1.2.5 Filtro biopercolador	22
1.3.1.2.6 Bioreactores de membrana	22
1.3.2 Criterios de selección de técnicas de control de emisiones industriales de COV	23
2. Control de las emisiones industriales de las emisiones de COV mediante fotocatalisis heterogénea	27
2.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	29

2.1.1	Procesos de oxidación y reducción de las especies adsorbidas	31
2.1.2	Cinética del proceso	32
2.2	PROPIEDADES DE LOS SEMICONDUCTORES	34
2.2.1	Fotocatalizadores.....	35
2.2.2	Desactivación del catalizador	36
2.3	FOTORREACTORES.....	37
2.3.1	Parámetros de diseño.....	38
2.3.1.1	Concentración e iluminación del catalizador	38
2.3.1.2	Dimensiones del reactor.....	39
2.3.2	Clasificación de los fotorreactores	40
2.3.2.1	Reactores planos.....	40
2.3.2.1.1	Reactores de plato o ventana	40
2.3.2.1.2	Reactor plano modular o multilámpara	41
2.3.2.2	Reactores anulares	41
2.3.2.2.1	Reactor anular de "pellet"	42
2.3.2.2.2	Reactor anular de película	42
2.3.2.2.3	Reactor anular con catalizador soportado en medio poroso.....	43
2.4	PARÁMETROS QUE DEFINEN LA EFICACIA DEL PROCESO	43
2.5	PRINCIPALES PARÁMETROS DE OPERACIÓN	44
2.5.1	Régimen del flujo de gas	45
2.5.2	Concentración del contaminante	45
2.5.3	Humedad relativa.....	45
2.5.4	Temperatura	47
2.5.5	Intensidad de luz irradiada.....	47
2.5.5.1	Longitud de onda.....	48
2.6	APLICACIONES POTENCIALES	50
2.6.1	Tratamiento de aire en el interior de edificios	50
2.6.2	Tratamiento de emisiones industriales.....	50
2.6.3	Tratamiento de olores.....	51
2.6.4	Tratamiento de suelos y aguas.....	51
3.	Control de las emisiones industriales de COV mediante biofiltros	53

3.1 MECANISMOS IMPLICADOS EN LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE CONTAMINANTES	57
3.1.1 Transferencia de contaminantes y oxígeno al biofilm	57
3.1.2 Difusión en el biofilm.....	58
3.1.3 Adsorción en el material de relleno.....	58
3.1.4 Biodegradación de los contaminantes	58
3.2 PRINCIPALES FACTORES Y PARÁMETROS DE OPERACIÓN.....	60
3.2.1 Material de relleno	60
3.2.2 Contenido en humedad del lecho	63
3.2.3 Temperatura	63
3.2.4 Concentración de oxígeno	64
3.2.5 pH.....	64
3.2.6 Aporte de nutrientes.....	65
3.2.7 Pérdida de presión.....	65
4. Control de las emisiones industriales de COV mediante descarga de barrera dieléctrica.....	67
4.1 DESCARGA DE BARRERA DIELECTRICA.....	69
4.2 RUPTURA ELÉCTRICA	71
4.3 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS ELÉCTRICOS DEL REACTOR	73
4.3.1 Potencia.....	75
4.3.2 Aplicaciones de la descarga de barrera dieléctrica.....	77
5. Objetivos	79
5.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	81
5.1.1 Reactor de geometría anular	81
5.1.2 Reactor de geometría rectangular	82
5.2 COMBINACIÓN CON TRATAMIENTO BIOLÓGICO: BIOFILTRO	82
5.3 COMBINACIÓN CON DESCARGA DE BARRERA DIELECTRICA	83
6. Montajes, materiales y métodos.....	85
6.1 MONTAJES Y MATERIALES	87
6.1.1 Montaje experimental del sistema fotocatalítico	87

6.1.1.1	Fotorreactor anular	87
6.1.1.2	Fotorreactor rectangular	90
6.1.2	Montaje experimental del sistema biológico	92
6.1.2.1	Material de relleno para el biofiltro.....	94
6.1.2.2	Composición de los nutrientes.....	95
6.1.2.3	Reactor de inoculación	96
6.1.3	Reactor de descarga de barrera dieléctrica	97
6.2	MATERIALES.....	99
6.2.1	Catalizador.....	99
6.2.1	Tratamiento térmico del catalizador	99
6.2.2	Material de soporte	100
6.2.2.1.1	Reactor de lecho o empacado	100
6.2.2.1.2	Reactor de película o film	100
6.2.2.1.3	Reactor con catalizador soportado sobre fibra de vidrio.....	101
6.2.3	Compuestos.....	101
6.3	PROCEDIMIENTO ANALÍTICO	103
6.3.1	Determinación de la concentración de COV en el aire	103
6.3.1.1	Analizador de hidrocarburos totales	103
6.3.1.2	Cromatógrafo de gases	104
6.3.2	Determinación de la concentración de dióxido de carbono en el aire ..	105
6.3.3	Caudal de aire	105
6.3.4	Pérdida de presión.....	105
6.3.5	Humedad relativa.....	106
6.3.6	Radiación ultravioleta.....	106
6.3.7	Temperatura	106
6.3.8	Determinación de la concentración celular	106
6.3.8.1	Toma y preparación de muestras	107
6.3.8.2	Tinción de la muestra mediante Live/Dead BacLight™	108
6.3.8.3	Recuento celular en microscopio de fluorescencia.....	108
6.3.9	Observación por microscopía electrónica de rastreo	108
6.3.10	Identificación de compuestos por espectroscopía de masas.....	109
7.	Fotocatálisis heterogénea.....	111
7.1	PLAN DE TRABAJO.....	114

7.1.1	Reactor de geometría anular	114
7.1.1.1	Estudio y selección de la configuración del reactor anular	114
7.1.1.2	Estudio de los parámetros de operación.	115
7.1.1.3	Estudio de la influencia del tipo de fibra de vidrio empleada como soporte del catalizador.	118
7.1.1.4	Estudio cinético y actividad catalítica	119
7.1.2	Reactor de geometría rectangular	120
7.1.2.1	Estudio y selección de la configuración del reactor rectangular ..	120
7.1.2.2	Estudio de los parámetros de operación.	120
7.1.2.3	Estudio cinético y actividad catalítica	121
7.1.2.4	Estudio de los efectos inhibitorios entre isovaleraldehído y el ácido isovalérico.	122
7.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	122
7.2.1	Estudio y selección de la configuración del reactor anular	122
7.2.1.1	Determinación de la pérdida de presión	122
7.2.1.2	Evaluación preliminar del rendimiento.....	124
7.2.1.2.1	Reactor de lecho particulado	124
7.2.1.2.2	Reactor de film o película	125
7.2.1.2.3	Reactor soportado en fibra de vidrio.....	126
7.2.1.3	Procedimiento experimental	127
7.2.1.4	Estudio sobre desactivación y regeneración del catalizador	128
7.2.2	Estudio de los parámetros de operación.....	129
7.2.2.1	Perfil de temperatura	129
7.2.2.2	Estudio del efecto de la humedad relativa en la conversión de compuestos orgánicos volátiles.....	131
7.2.3	Estudio de la influencia del soporte: comparativa de dos fibras de vidrio tipo	134
7.2.3.1	Estudio comparativo de la actividad fotocatalítica para los dos tipos de soporte	138
7.2.3.2	Estudio comparativo de la pérdida de presión para los dos tipos de soporte	140
7.2.4	Actividad catalítica y cinética	142
7.2.4.1	Degradación fotocatalítica de los compuestos individualmente ..	143
7.2.4.1.1	Efecto de la concentración de entrada	143
7.2.4.1.2	Efecto de la carga volumétrica de entrada.....	146

7.2.4.2	Degradación fotocatalítica de la mezcla	147
7.2.4.3	Determinación de la etapa limitante en el sistema	153
7.2.4.4	Cinética	155
7.2.4.5	Efecto de la radiación incidente.....	163
7.2.5	Estudio de la puesta en marcha del reactor rectangular.....	165
7.2.5.1	Diseño y construcción del reactor rectangular.....	165
7.2.5.2	Estudio comparativo entre dos geometrías de reacción anular y rectangular	167
7.2.6	Estudio de la influencia de las variables de operación.....	169
7.2.6.1	Estudio del efecto de la humedad relativa en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.....	169
7.2.6.2	Caracterización y evaluación de la radiación incidente sobre el sistema y actividad fotocatalítica	170
7.2.7	Estudio de la cinético y actividad catalítica.....	174
7.2.7.1	Efecto de la concentración de entrada.	175
7.2.7.1.1	Isovaleraldehído	175
7.2.7.1.2	Ácido Isovalérico.....	176
7.2.7.2	Efecto del caudal.....	177
7.2.7.3	Efecto de la carga de entrada.....	178
7.2.7.3.1	Isovaleraldehído	178
7.2.7.3.2	Ácido Isovalérico.....	182
7.2.7.4	Cinética	182
7.2.8	Estudio de los efectos de la competencia, inhibición entre isovaleraldehído y el ácido isovalérico.	185
8.	Acoplamiento con Tratamiento biológico	191
8.1	PLAN DE TRABAJO.....	194
8.1.1	Puesta en marcha del biofiltro	194
8.1.2	Estudio del efecto producido del pretratamiento basado en fotocátalisis y fotooxidación en la degradación de tolueno mediante biofiltración	195
8.1.3	Estudio de la población y actividad microbiana	196
8.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	197
8.2.1	Puesta en marcha del biofiltro	197

8.2.2	Estudio del efecto producido por el pretratamiento basado en fotocatalisis y fotooxidación en la degradación de tolueno mediante biofiltración	198
8.2.3	Estudio de la población y actividad microbiana	206
8.2.3.1	Perfil de concentración de tolueno y distribución de la biomasa en el biofiltro	206
8.2.3.2	Producción de dióxido de carbono en el biofiltro	208
9.	Acoplamiento con descarga de barrera dieléctrica	211
9.1	PLAN DE TRABAJO	214
9.1.1	Estudio y puesta en marcha del reactor de descarga de barrera dieléctrica	214
9.1.2	Estudio comparativo del tratamiento de COV por el reactor de descarga de barrera dieléctrica y el reactor fotocatalítico y la sinergia mostrada por el tratamiento combinado entre estas técnicas	215
9.2	RESULTADOS Y DISCUSIONES	216
9.2.1	Puesta en marcha y caracterización del reactor de descarga de barrera dieléctrica	216
9.2.1.1	Puesta en marcha del reactor de descarga de barrera dieléctrica	216
9.2.1.2	Caracterización de los parámetros de operación	217
9.2.1.2.1	Voltaje aplicado (kV)	217
9.2.1.2.2	Caudal de tratamiento	220
9.2.1.2.3	Concentración de entrada.....	221
9.2.1.2.4	Reactor DBD con catalizador.....	223
9.2.2	Estudio comparativo de la sinergia mostrada por el tratamiento combinado entre el reactor de descarga de barrera dieléctrica y el reactor fotocatalítico.	226
9.2.2.1	Estudio del efecto del tratamiento conjunto mediante el reactor de descarga de barrera dieléctrica y el reactor fotocatalítico.....	226
9.2.2.2	Estudio del efecto de la secuencia de tratamiento sobre la degradación del COV	234

10. Conclusions	239
10.1 HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS	241
10.1.1 Reactor with annular geometry.....	241
10.1.2 Reactor with rectangular geometry.....	244
10.2 COUPLING WITH BIOLOGICAL TREATMENT.....	246
10.3 COUPLING WITH DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE	247
11. Nomenclatura.....	249
12. Bibliografía.....	253

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La protección ambiental es uno de los principales pilares políticos de la Unión Europea desde que en 1986 se inició una nueva fase comunitaria, al incorporarse el Título VII sobre protección del medio ambiente en el Acta Única Europea, siendo la reducción de la contaminación atmosférica un factor primordial en la protección del ecosistema y de la salud pública. Según el artículo 3 del capítulo I de la ley 34/2007 del 15 de noviembre de calidad de aire y protección de la atmósfera se define contaminación atmosférica como:

“La presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que implican una molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza”.

De acuerdo con esta definición la contaminación atmosférica puede ser de naturaleza física (contaminación acústica, radiación electromagnética o radiactiva) o química. En referencia a la contaminación química se pueden diferenciar dos grandes grupos: los contaminantes primarios, que son aquellos que se emiten de forma directa a la atmósfera, y los secundarios, que engloban aquellas especies que no se emiten como tales directamente a la atmósfera, sino que se forman en ella por interacciones de otras especies. La relación y clasificación de contaminantes atmosféricos citados en el anexo I de la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera es la siguiente:

1. Óxidos de azufre y otros compuestos de azufre.
2. Óxidos de nitrógeno (NO_x) y otros compuestos de nitrógeno.
3. Óxidos de carbono.
4. Ozono.
5. Compuestos orgánicos volátiles.
6. Hidrocarburos aromáticos policíclicos y compuestos orgánicos persistentes.
7. Metales y sus compuestos.
8. Material particulado (incluidos PM10 y PM2.5).
9. Amianto (partículas en suspensión, fibras).
10. Halógenos y sus compuestos.
11. Cianuros.

12. Policlorodibenzodioxinas y policlorodibenzofuranos.
13. Sustancias y preparados respecto de los cuales se haya demostrado o existan indicios razonables de que poseen propiedades cancerígenas, mutágenas, xenoestrógenas o puedan afectar a la reproducción a través del aire.
14. Sustancias que agotan la capa de ozono.

Los contaminantes atmosféricos se pueden clasificar dependiendo de diversos criterios tal y como aparece en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1.- Clasificación de los contaminantes según criterio.

ORIGEN	Naturales	Erupciones volcánicas, tormentas, procesos biológicos
	Artificiales	Derivados de las actividades humanas
NATURALEZA	Bióticos	Materia viva: microorganismos y pólenes
	Abióticos	Materia inanimada
COMPOSICIÓN	Material particulado, derivados del azufre, del carbono, del nitrógeno, orgánicos, halógenos, ozono, metales y COV	
FUENTE CONTAMINANTE	Emisión directa de la fuente y forma química estable A partir de primarios por procesos químicos y fotoquímicos	

1.2 PROBLEMÁTICA Y CONTROL DE LAS EMISIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN AIRE

1.2.1 Definición de compuestos orgánicos volátiles (COV)

Según la normativa legal vigente, los compuestos orgánicos volátiles (COV) se definen como:

“Un compuesto orgánico volátil (COV) es todo compuesto orgánico que tenga a 293.15 K una presión de vapor de 0.01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en condiciones particulares de uso” (RD 117/2003, Artículo 2).

"Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son aquellos que sean resultado de actividades humanas distintos del metano, que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar." Punto 3 del anexo del Programa Nacional de Reducción progresiva de Emisiones Nacionales de SO₂, NO_x, NMVOC y NH₃ (Resolución del 11 de septiembre de 2003).

Habitualmente, cuando los sectores industriales y la bibliografía específica tratan sobre de la problemática de los compuestos orgánicos volátiles, se sobreentiende que lo hacen referidos a los compuestos orgánicos no metánicos. Por ello, a partir de ahora, en este trabajo se hablará de compuestos orgánicos volátiles (COV) para referirse en general a los compuestos orgánicos no metánicos (COVNM) a no ser que se indique expresamente lo contrario.

1.2.2 Efectos sobre la salud y problemática ambiental

Mientras que el principal problema del metano es su capacidad de absorción de la radiación infrarroja emitida por la tierra, y por tanto un aumento del efecto invernadero, cuando nos referimos al impacto que tienen los COV sobre el medio ambiente y la salud podemos dividirlos dependiendo de los efectos derivados de la contaminación primaria o secundaria.

Los efectos de la contaminación primaria se derivan del contacto directo de los seres vivos con los COV. Estos compuestos orgánicos volátiles pueden tener desde un alto grado de toxicidad hasta ausencia de efectos conocidos dependiendo del compuesto y el período de exposición al mismo. Además de efectos cancerígenos, la exposición a largo plazo a determinados COV puede causar lesiones de hígado, riñones y afectar al sistema nervioso central, mientras que a corto plazo puede causar irritación de los ojos y vías respiratorias, dolor de cabeza, mareos, trastornos visuales, fatiga, pérdida de coordinación, reacciones alérgicas de la piel, náuseas y trastornos de memoria.

Según la peligrosidad del COV, se clasifican (Ministerio Federal de Medio Ambiente, Conservación de la Naturaleza y Seguridad Nuclear; Alemania, 2002) en:

1. Extremadamente peligrosos para la salud: benceno, cloruro de vinilo y 1,2 dicloroetano.
2. Compuestos de clase A (pueden causar daños significativos al medio ambiente): Acetaldehído, anilina, bencilcloruro, carbonotetracloruro, CFC, acrilato de etilo, halones, anhídrido maleico, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, triclorotolueno.
3. Compuestos de clase B (con menor impacto en el medio ambiente): Acetona, etanol.

En cuanto a la contaminación secundaria, el impacto más importante en el medio ambiente se debe a que son precursores del ozono troposférico. Al interaccionar con otros contaminantes atmosféricos (principalmente NO_x) y reaccionar en presencia de la luz solar se forma ozono a nivel de suelo, el cual contribuye al “smog” fotoquímico. El smog fotoquímico es una mezcla de contaminantes de origen primario (COV) y secundario (O₃) que se forman a partir de reacciones producidas por la luz solar y que tiene efectos perjudiciales para los seres vivos: reduce la visibilidad, irrita los ojos, las membranas sensibles, las mucosas y las vías respiratorias, produce tos, dolor de cabeza y perturbaciones de la función respiratoria, es tóxico para las plantas y produce envejecimiento celular prematuro.

1.2.3 Origen de las emisiones

La emisión de COV no metánicos en la UE-27 en 2007 fue de 8 951 millones de toneladas. Las reducciones en el sector del transporte, así como los límites impuestos por la Unión Europea en la emisión y uso de disolventes, permitieron reducir en un 47 % la emisión de COV no metánicos durante el período comprendido entre los años 1990 y 2007 en la UE-27. Sin embargo, seis Estados miembros de la Unión Europea (entre los que se encuentra el Estado Español), deben reducir significativamente sus emisiones para cumplir los techos de emisión fijados por la directiva de techos nacionales de emisión (Agencia Europea del Medio Ambiente, 2009).

En la Figura 1.1 se presenta la distribución emisiones de COV no metánicos según su fuente de origen durante el año 2009. De las 21 categorías definidas como clave en la emisión de COV no metánicos, el 15 % de las emisiones proviene del sector industrial de disolventes (Agencia Europea del Medio Ambiente, 2011).

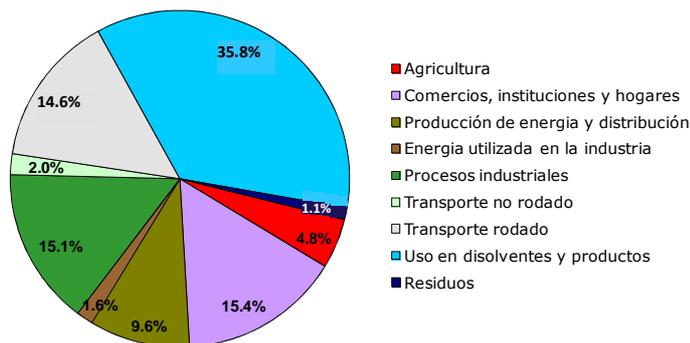


Figura 1.1.- Distribución de las emisiones de COV no metánicos por diferentes actividades en la UE-27 en 2009 (Agencia Europea del Medio Ambiente ,2011).

En la Figura 1.2 se muestra la distribución geográfica el número de días en el que se superan los límites de concentración de ozono para la protección de la salud humana en Europa durante el verano del 2007. El Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en aire establece este valor objetivo en $120 \mu\text{g m}^{-3}$, calculado como el valor máximo de los promedios octohorarios del día. Se puede observar que las regiones mediterráneas, con mayor radiación solar, y centroeuropeas que presentan un sector industrial más desarrollado presentan un mayor número de días en los que se supera el valor objetivo (Agencia Europea de Medio Ambiente ,2008).

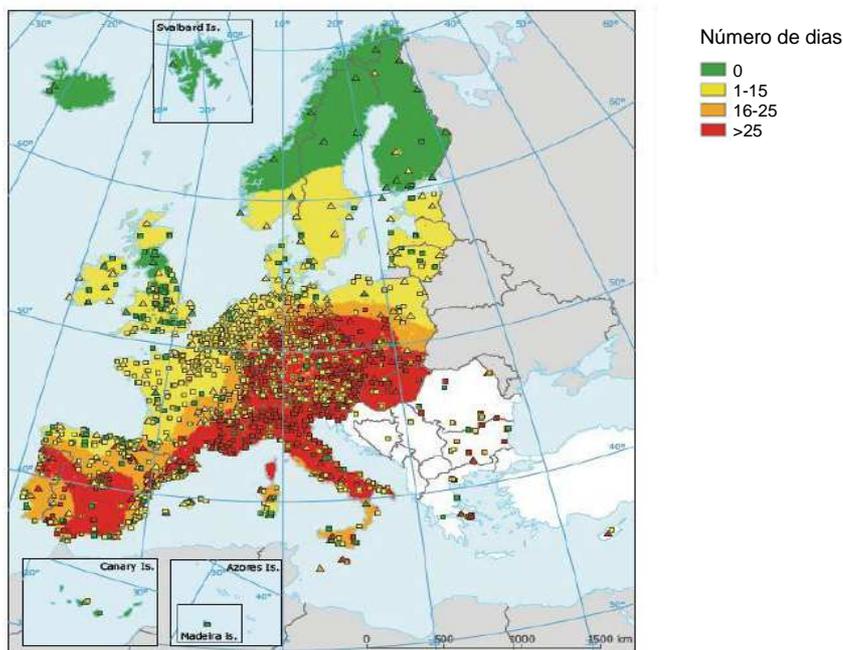


Figura 1.2.- Distribución geográfica del número de días por encima del valor objetivo de concentración de ozono troposférico para la protección de la salud humana en Europa.

1.2.4 Fuentes industriales de emisión de compuestos orgánicos volátiles

Una de las principales fuentes de emisión de origen industrial de compuestos orgánicos volátiles se produce en la utilización de disolventes orgánicos, como se puede observar en la Figura 1.3, en la que se presenta el porcentaje de emisiones de COV no metánicos para distintas actividades industriales en la UE-27 durante el año 2007, con una emisión total de 583 095 toneladas. Los datos corresponden al Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (EPRTR) que sustituye al inventario europeo de emisiones de contaminantes (EPER). Éste amplía el número de instalaciones que deben realizar el informe, añade contaminantes, medios (el suelo), y tipo de emisiones (accidentales, difusas y transferencias) a tener en cuenta. El inventario EPER sustituido se confeccionaba a partir de las instalaciones industriales sujetas a declaración de emisiones según establecía la Directiva IPPC 96/61/CE, de 24 de septiembre de 1996. Constituyó el primer paso en el marco de la Convención de

Aarhus de 1998, sobre el derecho del público al acceso a la información ambiental y su participación en la toma de decisiones en temas ambientales para el desarrollo a nivel europeo de Registros tipo EPRTTR (EPER-España, 2010). En la figura se puede observar como las actividades con mayores emisiones son las refinerías de gas y aceite mineral (26 %), seguida del consumo de disolventes orgánicos para el tratamiento de superficies (21 %), la industria química de base (16 %) y las centrales térmicas y otras industrias de combustión (14 %).

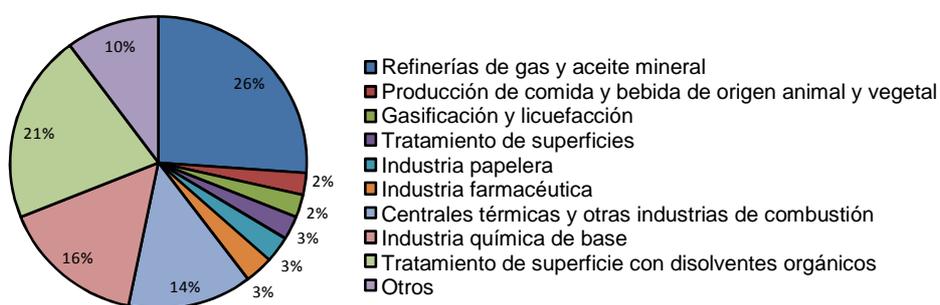


Figura 1.3.- Distribución de las emisiones de COV no metánicos por sectores industriales en la UE-27 en el año 2007 (EPER-España, 2010).

En relación con la distribución de emisiones de la UE-27 por estados, en la Tabla 1.2 se presentan los datos de aquellos países con una emisión superior al 5 %, así como la variación en la emisión producida durante el período comprendido entre los años 1990 y 2007. Aquellos estados miembros que contribuyen con mayor porcentaje al total de emisiones de la Unión Europea, suelen también ser los que tienen más instalaciones industriales emisoras de COV.

Tabla 1.2.- Emisión y variación de la emisión de COV para aquellos países con una emisión superior al 5 % del total de la Unión Europea (UE-27).

Estado	Número de instalaciones emisoras	Emisión respecto total UE-27, %	Cambio de emisión en período 1999-2007 ^a , %
Reino Unido	148	28	-64
Francia	220	16	-56
España	115	13	-12
Alemania	95	7	-66
Bélgica	73	6	-3

^aDatos de la Agencia Europea del Medio Ambiente, 2009

En lo que respecta al Estado Español, la distribución de la emisión de compuestos orgánicos volátiles no metánicos por sectores durante el año 2007 se presenta en la Figura 1.4. Las dos actividades con mayor porcentaje de emisiones son las instalaciones de combustión y refinerías de petróleo y gas, y el tratamiento de superficies con disolventes orgánicos. Estas dos actividades son las mismas que constituyen la mayor parte de las emisiones a nivel europeo, con la diferencia que a nivel español el tratamiento de superficies con disolventes supera en emisiones a las procedentes de las instalaciones de combustión y refinerías. Dentro del Estado, Cataluña, País Vasco, Comunidad Valenciana, Castilla La Mancha, Andalucía y Galicia representan el 75.6 % de las emisiones totales, lideradas por Cataluña con un 16.1 % (PRTR-España, 2009).

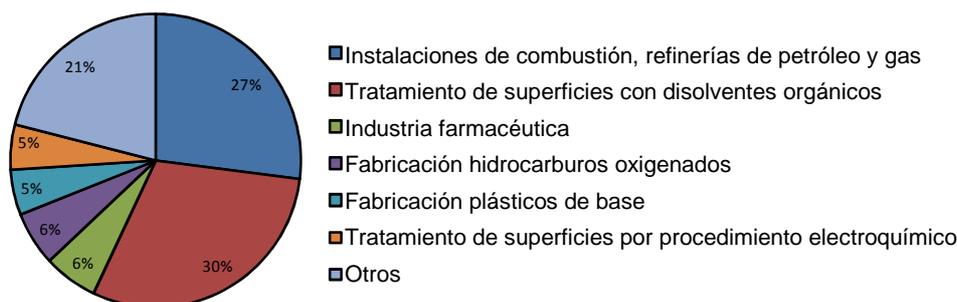


Figura 1.4.- Distribución de emisiones de COV no metánicos por sectores industriales en el Estado Español durante el año 2007, (PRTR-España, 2009).

Estos compuestos forman parte de algunos de los disolventes orgánicos que se utilizan en la elaboración de gran número de productos y en multitud de sectores industriales, tal y como se puede observar en la Figura 1.5 en la que se presentan los distintos usos de los disolventes en Europa durante el año 2003. Por otra parte, la importancia económica de la industria de los disolventes orgánicos se refleja en las siguientes cifras: da trabajo a alrededor de 10 000 personas en toda Europa, con una facturación aproximada de 3 billones de euros. Cerca medio de millón de compañías europeas utilizan disolventes, con una facturación global de 200 billones de euros y con más de 10 millones de puestos de trabajo (European Solvents Industry Group, 2009).

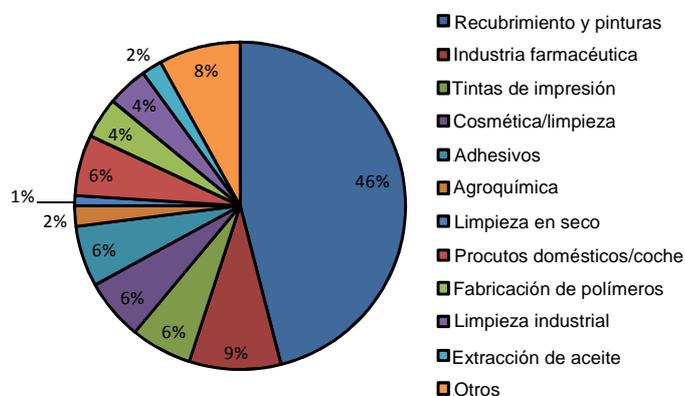


Figura 1.5.- Usos industriales de los disolventes orgánicos en Europa en 2003. European Solvents Industry Group (2009).

Cabe puntualizar que en los distintos sectores industriales implicados en las emisiones de COV no metánicos y en la bibliografía específica se habla a menudo de la problemática de los compuestos orgánicos volátiles (COV) para referirse a la problemática de los compuestos orgánicos volátiles no metánicos. Tal y como se ha indicado con anterioridad, en el presente documento se hará referencia a los COV no metánicos cuando se use el término COV.

1.2.5 Marco legislativo asociado a la emisión de COV de origen industrial

A medida que se ha constatado como la contaminación atmosférica deriva en daños para la salud humana y el medio ambiente, las autoridades han promulgado reglamentaciones cada vez más estrictas, tanto en los ámbitos internacionales

comunitarios y extracomunitarios como en el estatal, con el fin de preservar la calidad del aire y asegurar condiciones no perjudiciales para la fauna, la flora y la ciudadanía.

Uno de los primeros acuerdos a nivel internacional fue el Convenio de Ginebra sobre contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia, firmado en 1979. En su posterior Protocolo de Gotemburgo, de 30 de noviembre de 1999, los Estados miembros de la Unión Europea, los del centro y este de Europa, Estados Unidos y Canadá acordaron una serie de medidas para la reducción de las emisiones de contaminantes acidificantes y eutrofizantes, así como de los precursores de ozono. En la Unión Europea este acuerdo internacional se concretó mediante la Directiva 2001/81/CE de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos, para la promoción de la reducción de las emisiones de varios compuestos contaminantes entre los que se encuentran los COV.

El Estado Español, siguiendo los planteamientos de esta directiva, aprobó el Programa Nacional de Reducción Progresiva de Emisiones Nacionales de SO₂, NO_x, COV y NH₃ (Resolución de 11 de septiembre de 2003) en el que se establecía el techo nacional de emisiones de COV en 662 kilotoneladas para el año 2010, con una reducción prevista del 60 % para el período comprendido entre los años 2000 y 2010. Este primer programa ha sido revisado y actualizado en el II Programa Nacional de Reducción de Emisiones (Resolución de 14 de enero de 2008), tal y como marca la directiva europea.

Con un enfoque integrador, en el Estado Español se ha impulsado una Estrategia de Calidad del Aire, aprobada por Acuerdo del Consejo de Ministros, de 16 de febrero de 2007, que permite satisfacer los objetivos de calidad comunitarios y a la vez posibilita que el Estado Español pueda cumplir los compromisos asumidos relativos a los techos nacionales de emisión y a los Protocolos del Convenio de Ginebra. La ley 34/2007, de 15 de noviembre, de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera, encuadrada en el marco de esta Estrategia, se inspira en los principios de cautela y acción preventiva, con el fin de alcanzar niveles saludables de calidad del aire, en particular en medios urbanos de más de 100 000 habitantes.

En relación al control de las emisiones industriales de COV, la Directiva 94/63/CE, transpuesta en el Real Decreto 2102/1996, de 20 de septiembre de 1996, y 1437/2002, de 27 de diciembre de 2002, insta al control de emisiones de COV resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales hasta las estaciones de servicio.

Respecto a las emisiones de COV asociadas al uso industrial de disolventes orgánicos, tanto la Ley 16/2002 de 1 de julio de 2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (transposición de la Directiva IPPC 96/61/CE), como su Reglamento para el desarrollo y ejecución aprobado en el Real Decreto 509/2007 de 20 de abril de 2007, son aplicables a las instalaciones industriales incluidas en el Anexo I de la ley. Entre estas instalaciones se encuentran las de tratamiento de superficies de materiales, de objetos o productos con un consumo de disolventes orgánicos superior a 150 kg de disolvente por hora o 200 toneladas al año. Estas instalaciones están sujetas al régimen jurídico de la Autorización Ambiental Integrada, en la que constarán los valores de los límites de emisión al aire y al agua para las sustancias contaminantes, en particular para las enumeradas en el Anexo III que puedan ser emitidas por la instalación. Basado en el Artículo 15 (3) de la Directiva IPPC 96/61/EC se creó el Registro Europeo de Emisión de Contaminantes (EPER) establecido por la Decisión de la Comisión 2000/479/EC, de 17 de julio de 2000, en el que los Estados miembros deben informar trienalmente sobre las emisiones industriales al aire y aguas, informando también si los valores límites fijados en el Anexo I de la Decisión EPER se exceden. Este inventario constituyó el primer paso en el marco de la Convención de Aarhus de 1998, sobre el derecho del público al acceso a la información ambiental y su participación en la toma de decisiones en temas ambientales. En España el nuevo Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR-España) entró en funcionamiento el 1 de enero de 2008, sustituyendo al antiguo registro EPER-España de acuerdo con la nueva normativa europea y española (Reglamento CE 166/2006 y Real Decreto 508/2007). Las instalaciones industriales deberán informar, con una mayor periodicidad que el registro EPER, sobre sustancias contaminantes emitidas al aire, agua y suelo, así como informar sobre emisiones accidentales, emisiones de fuentes difusas y la transferencia de residuos fuera de los complejos industriales.

Asimismo, la Unión Europea con la Directiva 1999/13/CE de 11 de marzo de 1999, relativa a la limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debido al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones, ha establecido los límites de emisión de aplicación en España. La Directiva 1999/13/CE ha sido transpuesta a la legislación española en el Real Decreto 117/2003 de 31 de enero de 2003. El objetivo de este Real Decreto queda definido claramente en su Artículo primero:

"Evitar o, cuando no sea posible, reducir los efectos directos o indirectos de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles sobre el medio ambiente y la salud de las personas".

En el Anexo I de esta normativa establece las categorías de actividades que sujetas a esta reglamentación. En el Anexo II de la norma se encuentran los umbrales de consumo de disolventes expresados en toneladas de disolvente consumido por año, los porcentajes máximos de emisiones difusas, y los valores límite de emisión de gases residuales para las diferentes categorías de actividades recogidas en el Anexo I. Aquellas instalaciones ya existentes que disponen de un sistema de reducción de la emisión y cumplan el valor límite de 50 mg C Nm⁻³ (para un equipo de incineración) y de 150 mg C Nm⁻³ (para otros equipos de reducción), quedan exentas del cumplimiento de los valores límite de emisión hasta, como máximo, abril de 2013. El resto de instalaciones implicadas deberían haberse adecuado y cumplido con las obligaciones de esta normativa antes del 31 de octubre de 2007. En el Real Decreto 117/2003 se fija que los valores límites de emisión se cumplen si las medidas realizadas en continuo:

"En mediciones realizadas en continuo ninguna media obtenida durante las 24 horas no supera el límite y ninguna media obtenida durante 1 hora no supera el límite en un factor de 1.5."

"En mediciones periódicas si la media obtenida de todas las medidas no supera el límite y ninguna de las de una hora de duración supera el límite del factor de 1.5."

El Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino publicó una guía de apoyo con el fin de facilitar el cumplimiento de la legislación vigente y aumentar tanto el conocimiento de los problemas que estas emisiones pueden provocar, como la manera de disminuirlos (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2007).

El régimen jurídico relacionado con el control de las emisiones industriales de COV debido al uso de disolventes orgánicos se completa con el RD 227/2006 de 24 de febrero, relativo a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas, barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos, donde quedan excluidos aquellos productos de venta para uso exclusivo en las instalaciones incluidas en el ámbito de aplicación del RD 117/2003, y donde las medidas de limitación de emisiones ofrecen medios alternativos para conseguir reducciones al menos equivalentes, en la emisión de COV.

En la Comunidad Valenciana, la Generalitat Valenciana ha aprobado la Orden de 21 de mayo de 2007, que crea y regula el registro de instalaciones afectadas por el RD 117/2003 en el ámbito territorial valenciano. Esta orden supone la creación de una herramienta al servicio de la ciudadanía que permite controlar y gestionar las actividades potencialmente contaminantes afectadas por el RD 117/2003, así como producir un efecto minimizando de las emisiones de COV

El marco legislativo actual conduce a la necesaria adaptación e instalación de sistemas de depuración de emisiones gaseosas de COV en los sectores industriales implicados, y más aún cuando la resolución del II Programa Nacional de Reducción de Emisiones publicó en 2008 los datos de estimación de emisiones en España para el año 2010. El nivel estimado de emisiones de COV (887 kilotoneladas) reflejaba una tendencia que si no variaba, en el año 2010 se superaría en un 33.9 % el techo nacional de 662 kilotoneladas impuesto por la Directiva 2001/81/CE. El incremento previsto de las emisiones se explicaba, en parte, porque se produjo un ciclo intenso de crecimiento económico y desarrollo social, acompañado de un aumento del consumo energético y de población. Cuando en 1998 se negociaron los techos nacionales, las previsiones de crecimiento económico y de población fueron bastante inferiores a las que se han registrado. Hay que decir que para el período 1990-2010 se preveían crecimientos del 4.1 % de población, del 67 % para el PIB y del 44 % para el consumo de energía

primaria, y que finalmente los datos para el período 1990-2005 mostraban ritmos de crecimiento superiores (13.6 % población, 58 % PIB, 61.1 % consumo de energía primaria) (II Programa Nacional de Reducción de Emisiones, 2008). No obstante, a partir del año 2008 se produjo una crisis económica de alcance mundial que hizo variar a la baja estos índices de crecimiento. Variación que ya se apreciaba en el año 2007 cuando el índice de producción industrial disminuyó hasta valores próximos a los del año 2000 después de un continuo aumento desde 2001. En cuanto al consumo de energía primaria, durante el período 2005-2007, ésta aumentó sólo un 0.64 % mientras que se redujo en un 11 % en el periodo 2007-2009 (Instituto Nacional de Estadística (INE), 2009). La variación del PIB en el periodo 2005-2008 fue del 144.9 % (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2009) sin embargo, desde el año 2007 la variación anual ha sido decreciente, alcanzando valores negativos durante el último trimestre de 2008 y que continuó durante el 2009 (INE, 2012). Este cambio de tendencia de los indicadores provocado por la coyuntura económica actual ha favorecido la consecución del techo nacional. En este sentido, en 2010, las emisiones en valores absolutos de COVNM en kilotoneladas fueron de 672.3, solo un 2 % superiores al valor máximo establecido por la normativa (Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino).

1.3 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES INDUSTRIALES DE COV

La selección de las técnicas o los procedimientos para reducir, minimizar o eliminar las emisiones de COV de origen industrial se debe hacer desde una visión ambiental general, con el fin de lograr un desarrollo sostenible. Este concepto se encuentra íntimamente ligado con los principios rectores de la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera, que en su artículo 4 propone:

"De cara a conseguir un desarrollo sostenible en materia de calidad del aire y protección de la atmósfera, se han de promocionar y difundir las modalidades más eficaces para el desarrollo, la aplicación y la difusión de tecnologías, conocimientos especializados, prácticas y procesos ecológicamente racionales en cuanto a la protección de la atmósfera y se adoptarán las medidas necesarias para promover, facilitar y favorecer, según corresponda, el acceso a estos recursos."

En este sentido, las estrategias de reducción de las emisiones industriales se centran, tanto en la aplicación de medidas de prevención de la contaminación mediante la aplicación de técnicas de reducción en origen como en la implantación de técnicas de control de la contaminación asociadas con el tratamiento del foco emisor.

Las principales actuaciones encaminadas hacia la reducción en origen en el ámbito de las emisiones industriales de COV se pueden resumir en (Generalitat de Catalunya, 2005):

- Diseñar las nuevas instalaciones industriales de manera que aumente la efectividad en el uso de disolventes y reducir las pérdidas atribuidas a las emisiones difusas.
- Sustituir equipos obsoletos.
- Implementar buenas prácticas ambientales.
- Rediseñar procesos y productos para evitar la necesidad de aplicar disolventes orgánicos, como es el caso de utilizar pinturas al agua o la limpieza de disolventes en base acuosa.
- Reformular el proceso para utilizar el disolvente más adecuado.
- Capturar eficientemente emisiones difusas para su posterior reciclaje.
- Valoración energética de los residuos de disolventes orgánicos, evitando el procesamiento de otros combustibles.
- Realizar un seguimiento de las tecnologías emergentes que continuamente se estudian y experimentan para aportar nuevas soluciones al problema de las corrientes residuales derivadas de los disolventes.

En cualquier caso, no siempre es posible controlar adecuadamente la emisión de COV mediante la aplicación de estas medidas, por lo tanto, es necesario disponer de técnicas de control de la contaminación una vez ésta se ha producido, es decir, técnicas encaminadas a depurar las corrientes que se emiten a la atmósfera (llamadas técnicas de final de tubería).

1.3.1 Técnicas para el control de las emisiones industriales de COV

Las técnicas disponibles para el control de las emisiones de COV de origen industrial se clasifican según su naturaleza en: físicas (absorción, adsorción y condensación), químicas (incineración y oxidación) y biológicas (biofiltración y biopercolación). Estas técnicas, a su vez se pueden englobar dentro de dos grupos, recuperativas y de eliminación. Las primeras presentan la ventaja de recuperar parte de los COV presentes en la corriente a tratar que puedan ser reutilizados, mejorando el balance de consumo de disolvente y el balance económico en caso de viabilidad de la tecnología.

1.3.1.1 Técnicas de recuperación para el control de las emisiones de COV

1.3.1.1.1 Adsorción

La adsorción es un proceso físico heterogéneo en el que las moléculas de contaminante son retenidas sobre una superficie sólida (adsorbente) que presenta afinidad hacia determinados compuestos, eliminándolos de las corrientes efluentes. Cada material adsorbente tiene una capacidad máxima de adsorción, por tanto, cuando ésta se alcanza, la eficacia de adsorción disminuye drásticamente. En esta situación es necesaria la regeneración del material adsorbente modificando las condiciones de operación para llevar a cabo la desorción de los contaminantes, o bien cambiar el adsorbente. Los adsorbentes más utilizados son el carbón activado y las zeolitas. La técnica de adsorción se puede utilizar cuando la concentración de COV en la corriente de gas es de 20 a 2 000 ppmv y la humedad es inferior al 70 (Figura 1.6). Es una tecnología que presenta elevadas eficacias de recuperación de COV siempre que se disponga de una unidad de regeneración o de sustitución del material adsorbente. La técnica es simple y robusta, aunque la corriente de gas residual debe estar preacondicionada para eliminar partículas y humedad. En algunos casos puede existir riesgo de incendio del lecho adsorbente, por lo que se deberá evaluar la adecuación del sistema.

1.3.1.1.2 *Condensación*

La condensación es una técnica que recupera los vapores de disolventes de una corriente de gas residual reduciendo su temperatura por debajo del punto de rocío. Existen distintos métodos de condensación en función de la temperatura de rocío, que viene determinada por la naturaleza del COV y la concentración de éstos en la corriente gaseosa. Se trata de una técnica compacta que permite elevadas eficacias de recuperación y está indicada para el tratamiento de corrientes de gas con concentraciones altas de COV, por encima de 5 000 ppmv. Es necesario que la corriente esté exenta de humedad para evitar la formación de hielo.

1.3.1.1.3 *Separación por membranas*

La separación por membranas se basa en la permeabilidad selectiva de ciertas membranas poliméricas para dejar pasar determinados compuestos, en este caso COV. Esta técnica presenta elevadas eficacias de recuperación y es viable para corrientes con concentraciones relativamente elevadas de COV (1 000 a 10 000 ppmv) y un bajo caudal de aire a tratar (Generalitat de Catalunya, 2005). Los inconvenientes de esta técnica son que se requiere de un equipo de compresión y la limitada vida útil de las membranas, lo que afecta negativamente en el balance económico de esta tecnología.

1.3.1.1.4 *Absorción*

La absorción implica una transferencia de materia de los COV presentes en una fase gas a una fase líquida con la que están en contacto y en la que son fácilmente solubles. El contacto entre las fases se lleva a cabo en columnas de absorción donde normalmente el gas circula en contracorriente con el líquido absorbente. Los compuestos absorbidos son recuperados en un tratamiento posterior de desorción, que puede ser por extracción de volátiles o por destilación. La absorción se utiliza como técnica de recuperación para corrientes gaseosas con elevadas concentraciones de COV que sean solubles en agua. Es una técnica sencilla con elevadas eficacias de recuperación que presenta un amplio abanico de usos, aunque es necesaria una técnica de purificación posterior y sus costes de operación pueden llegar a ser elevados (Comisión Europea, 2003).

1.3.1.2 Técnicas de eliminación para el control de las emisiones de COV

1.3.1.2.1 Incineración térmica

La incineración térmica es un proceso basado en la oxidación de los compuestos combustibles presentes en una corriente de gas residual. La corriente residual que contiene los COV se calienta hasta una temperatura de entre 200 y 400 °C por arriba de su punto de inflamación, y se mezcla con aire u oxígeno en un horno. Este horno se mantiene a temperatura elevada (los valores típicos varían entre los 700 y 1 100 °C) durante el tiempo necesario para que se complete la combustión de los COV.

Los incineradores térmicos recuperativos y regenerativos (o directos), mejoran la eficiencia energética utilizando intercambiadores de calor en que la corriente de salida del reactor y el gas antes de su combustión. La diferencia entre ambas configuraciones radica en que en la incineración regenerativa utilizan intercambiadores de calor construidos con materiales cerámicos que pueden alcanzar elevadas temperaturas, y que están en contacto directo con el gas contaminante, mientras que en la recuperativa el contacto no es directo.

Esta tecnología presenta elevadas eficacias de eliminación, pero es necesario aportar un combustible adicional si las concentraciones de COV en el aire a depurar están por debajo del punto de autoignición, y en cualquier caso, durante la puesta en marcha y para el mantenimiento de la llama. Por lo tanto, las condiciones óptimas de utilización de la incineración se restringen a aplicaciones de altas concentraciones de COV, con un intervalo óptimo de caudales volumétricos de gas comprendidos entre 100 y 85 000 Nm³ h⁻¹ para la oxidación térmica recuperativa y entre 1 000 y 85 000 Nm³ h⁻¹ en los casos de la incineración regenerativa y directa (Generalitat de Catalunya, 2005). Para tratar bajas concentraciones de COV alternativamente se puede utilizar un concentrador de vapor con zeolitas como pretratamiento.

Algunos de los inconvenientes relacionados con esta tecnología aparecen en combustiones incompletas donde se producen emisiones de monóxido de carbono (CO) y NO_x y; además, en presencia de COV clorados existe el riesgo de formación de dioxinas.

1.3.1.2.2 *Incineración catalítica*

La incineración catalítica es un proceso de combustión que utiliza un lecho catalítico, de manera que permite realizar la combustión a temperaturas más bajas (entre 500 y 700 °C) en comparación con la incineración térmica. Aunque las eficacias de eliminación son un poco menores que en la incineración térmica, la cantidad necesaria de combustible auxiliar es muy inferior. Las emisiones de monóxido de carbono se reducen por la acción del catalizador, aunque existe el riesgo de formación de dioxinas para COV clorados. Uno de los principales costes de este tipo de tecnología es la sustitución del catalizador, con una vida útil alrededor de 3 y 5 años, que puede verse reducida si la corriente de gas residual contiene venenos catalíticos.

1.3.1.2.3 *Biofiltración*

La biofiltración es un proceso de tratamiento biológico en el que la corriente de gas residual pasa a través de un lecho de relleno, de modo que los contaminantes son degradados a dióxido de carbono y agua por los microorganismos presentes sobre la superficie del relleno. La biofiltración se puede utilizar en un amplio intervalo de caudales volumétricos de aire, desde 50 hasta 300 000 Nm³ h⁻¹ para concentraciones comprendidas entre 0.01 y 5 g m⁻³ (Deviny, J.S. y col., 1999). Esta tecnología es de construcción sencilla y, para condiciones de operación similares, presenta menores costes de inmovilizado y de operación respecto a las técnicas físico-químicas convencionales. Se trata de una tecnología cuyas principales desventajas están asociadas a la complejidad inherente del proceso biológico, destacando la posibilidad de obstrucción del relleno por el crecimiento excesivo de la biomasa y la dificultad de controlar la humedad en el lecho de relleno.

1.3.1.2.4 *Biolavado*

El bioavado o biosorción es un proceso de tratamiento biológico en dos etapas. En la primera se produce la absorción de los contaminantes del gas en la fase líquida, proceso que se realiza en una torre de absorción. En la segunda etapa el líquido se regenera en un reactor biológico de fangos activados con recirculación del efluente en la torre de absorción. Este proceso permite el tratamiento de gases con concentraciones de 0.01 a 2 g m⁻³, e incluso emisiones con compuestos que contengan azufre, cloro y / o

nitrógeno. Esta tecnología está limitada a la eliminación de contaminantes que presentan una elevada solubilidad en agua. Un coste adicional a considerar es la necesidad de realizar una purga del reactor de lodos activados para mantener una concentración estable de biomasa en suspensión.

1.3.1.2.5 *Filtro biopercolador*

En los biofiltros percoladores el aire contaminante entra en contacto con un cultivo de organismos degradantes del contaminante que se encuentra adherido sobre la superficie de un relleno. Como material de relleno se utiliza un soporte inerte de elevada superficie específica, fabricado normalmente de plástico o cerámica y que puede ser estructurado o desordenado. Los nutrientes y el agua necesaria para el desarrollo de la película de la biomasa se introducen mediante una recirculación permitiendo controlar la humedad y el pH. Los COV se transfieren de la fase gas a la fase líquida, difundiéndose en la biopelícula donde son degradados.

Contrariamente a los biofiltros, en los biofiltros percoladores no se requiere humidificar el aire de entrada antes de su tratamiento, en la mayoría de los casos el aire se saturará de agua rápidamente. Si el aire contiene polvo, partículas sólidas o grasas abandonarán el sistema por la purga del líquido de recirculación.

1.3.1.2.6 *Bioreactores de membrana*

El biorreactor de membrana es una técnica en la que el aire contaminado no tiene contacto directo con la biomasa ya que los contaminantes del aire se transfieren a la biopelícula a través de una membrana. Esta técnica, que está en fase de investigación, puede presentar ciertas ventajas sobre los otros métodos biológicos. Por ejemplo, cuando el gas posee unas características que no permiten su contacto directo con la biomasa por existir algún compuesto en concentraciones tan elevadas que son tóxicas para los microorganismos.

1.3.2 Criterios de selección de técnicas de control de emisiones industriales de COV

La selección de la técnica más adecuada para el control de las emisiones de COV de origen industrial se realizará atendiendo a factores como la eficacia requerida, los costes de tratamiento y los impactos ambientales, ya que no existe una tecnología de tratamiento de emisiones de COV que se muestra siempre superior en todos estos factores para todas las aplicaciones industriales disponibles.

En la bibliografía existen recomendaciones generales para la selección preliminar de alternativas de tratamiento en función del caudal volumétrico de aire y de la concentración de COV en la corriente a depurar, como la que se muestra en la Figura 1.6. En esta figura se observa como el campo de aplicación recomendado para los sistemas biológicos corresponde a emisiones con elevados caudales y bajas concentraciones, mientras que los procesos físicos, excepto la adsorción, suelen ser más aptos para concentraciones relativamente elevadas.

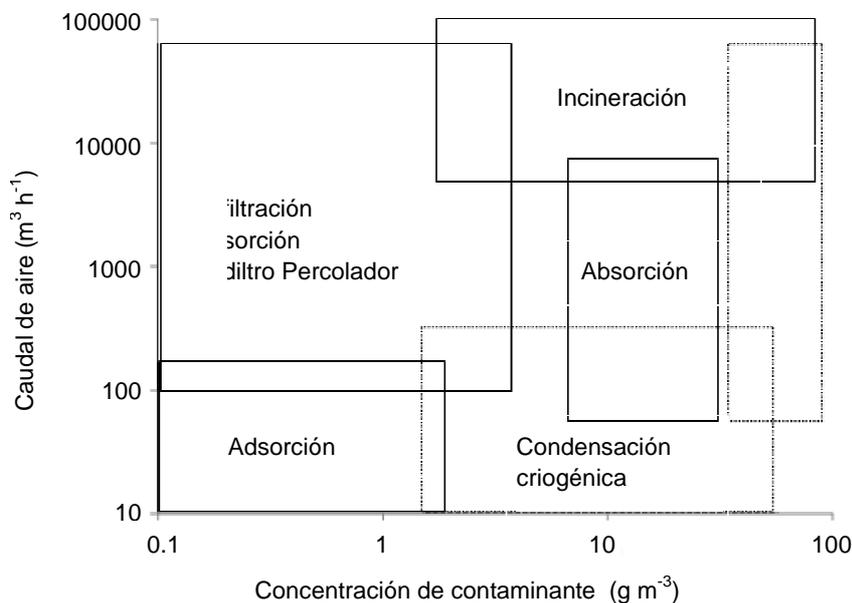


Figura 1.6.- Recomendaciones para la selección de alternativas de tratamiento de emisiones de COV en función de las propiedades de la corriente a depurar. Adaptado de Shareefdeen y Singh (Shareefdeen, Z. y Singh, A., 2005).

La viabilidad económica de cada una de las tecnologías de depuración viene determinada tanto por los costes de inmovilizado como los de operación. Estos, a su vez, dependen de factores como las características de la corriente de gas a tratar, el material utilizado en la construcción del equipo y los sistemas de control y de seguimiento requeridos.

La oxidación fotocatalítica en fase gaseosa es una de las tecnologías de oxidación avanzada que ha sido particularmente recomendada para corrientes de aire con baja concentración de contaminante (< de 100, ppmv) y de bajos a moderados flujos de trabajo (< 200 L min⁻¹) (Sánchez, B. y col., 2004). Esta característica puede hacer que esta tecnología sea menos atractiva para el tratamiento de altos volúmenes de aire frente a procesos como la oxidación térmica, oxidación catalítica y la adsorción sobre carbón activo. Sin embargo, las técnicas convencionales de tratamiento presentan algunas desventajas. La absorción y adsorción no degradan el contaminante si no que lo transfieren a otro medio o corriente. La incineración térmica y catalítica requiere una elevada energía de operación además de poder generar subproductos peligrosos como las dioxinas. Por último, los métodos biológicos están limitados por la toxicidad y la baja biodegradabilidad de algunos los contaminantes.

Cuando se compara con otras tecnologías, la oxidación fotocatalítica tiene generalmente costes de capital similares o ligeramente superiores; sin embargo los costes de operación son de los más bajos dentro de las tecnologías de control de los compuestos orgánicos volátiles. Por ello cuando se evalúan los costes de operación (incluida la amortización), la oxidación fotocatalítica con luz solar o lámpara resultan competitivos sobre otras tecnologías destructivas en el rango de las condiciones especificadas.

Así pues, la oxidación fotocatalítica está en total concordancia con lo establecido en los apartados c y d del Artículo 22 de la Ley 34/2007, de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera, de 15 de noviembre. Este artículo se centra en el fomento de:

“la investigación, el desarrollo y la innovación para prevenir y reducir la contaminación atmosférica y sus efectos en las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza, prestando particular atención a promover:

c) El desarrollo de tecnologías y productos más respetuosos con el medio ambiente.

d) El fomento del ahorro y la eficiencia energética y el uso racional de los recursos naturales.”

**2. CONTROL DE LAS EMISIONES INDUSTRIALES
DE LAS EMISIONES DE COV MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

La fotocatalisis se engloba dentro de los procesos de oxidación avanzados capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, involucrando la generación y uso de especies transitorias con elevado poder de oxidación como el radical hidroxilo (HO^\bullet). En la década de los setenta se realizaron los primeros estudios y pronto se generaría un aumento en el número de publicaciones. Desde entonces, y especialmente durante estos últimos años se han realizado numerosos trabajos para mejorar el conocimiento sobre esta técnica. Actualmente, aunque se han producido progresos en el tratamiento de corrientes gaseosas mediante fotocatalisis heterogénea, todavía es necesario seguir realizando un mayor esfuerzo que profundicen en el conocimiento del proceso y permitan trasladar esta técnica a los procesos industriales.

2.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico promovido por la absorción directa o indirecta por parte de un semiconductor de fotones de luz con energía igual o superior a la energía de salto de la banda prohibida del semiconductor, haciendo que éste se comporte como un material conductor. Cuando hablamos de catálisis heterogénea, las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie del sólido excitado interaccionando con las especies del entorno sin que este sufra cambios químicos. El semiconductor más utilizado para esta finalidad es el dióxido de titanio (TiO_2) por su capacidad de catalizar o promover la oxidación de gran parte de los compuestos orgánicos y por tener un potencial redox adecuado. Además, es resistente a los ataques ácidos y básicos, es inocuo, posee gran estabilidad térmica y es económico. Para este semiconductor, la fuente lumínica capaz de excitar los electrones ha de ser ultravioleta por ser capaz de proporcionar la energía adecuada para que el electrón pase de la banda de valencia a la de conducción (3.2 eV). Los mecanismos básicos de la fotocatalisis heterogénea han sido investigados en numerosos estudios y puede ser representada a través del modelo de la banda prohibida. La banda prohibida es característica de la estructura electrónica de cada semiconductor y está definida como el intervalo energético (ΔE_g) entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). La banda de valencia se define como la banda más alta de energía en la que todos los niveles electrónicos están ocupados por electrones. La banda de conducción es la banda energética más baja sin electrones. En la Figura 2.1 se observa el esquema del proceso fotocatalítico según el modelo mencionado.

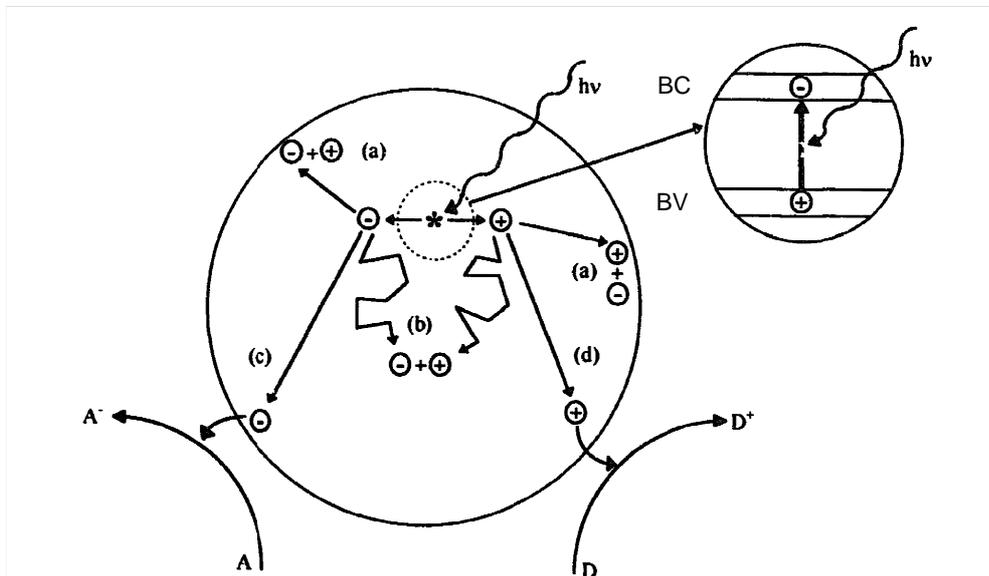
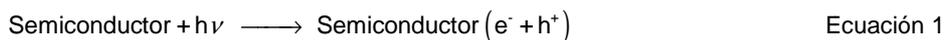


Figura 2.1.- Esquema del proceso fotocatalítico. a) recombinación de electrón-hueco. b) recombinación en el interior del semiconductor. c) proceso de reducción. d) proceso de oxidación (Mills, A. y Le Hunte S., 1997).

Como se muestra en la Ecuación 1, cuando el semiconductor es iluminado por fotones con energía suficiente se genera un par electrón - hueco ($e^- - h^+$), al pasar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.



La migración en la superficie del semiconductor (camino c y d en la Figura 2.1) del par electrón - hueco puede generar reacciones redox con las especies adsorbidas con un potencial redox adecuado. Desde el punto de vista termodinámico, los huecos de la banda de valencia d pueden oxidar compuestos adsorbidos si su potencial de la banda de valencia es más positivo que el de los compuestos adsorbidos. Los electrones de la banda de conducción c pueden reducir las especies adsorbidas si poseen un potencial redox mayor que el que presentan los adsorbidos. En competencia con el proceso de transferencia electrónica entre fases se encuentra la recombinación del par electrón - hueco. La recombinación se puede dar en el seno del catalizador (b) o en la superficie del mismo (a), dando lugar a la emisión de energía térmica y/o luz. El proceso

de recombinación limita la actividad fotocatalítica ya que una mayor recombinación genera una menor capacidad de interactuar con los compuestos a degradar al reducir el número de pares electrón – hueco disponibles, reduciendo la eficacia de eliminación. En consecuencia, para que un semiconductor sea eficiente como catalizador tiene que presentar un balance positivo a favor de la transferencia electrónica frente a su recombinación.

2.1.1 Procesos de oxidación y reducción de las especies adsorbidas

Se han propuesto dos mecanismos de oxidación que describen como se degradan los compuestos orgánicos. En el primero, los huecos fotogenerados (h^+_{BV}) oxidan directamente los compuestos adsorbidos (D_{ads}) en la superficie del semiconductor (Ecuación 2). En el segundo, los huecos oxidan el agua adsorbida o a los grupos hidroxilo para formar radicales que oxidan el compuesto orgánico (Ecuación 3).



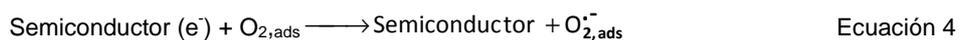
Primer mecanismo



Segundo mecanismo



La principal reacción que tiene lugar en la banda de conducción del semiconductor es la reducción del oxígeno molecular por parte del electrón. Algunos investigadores consideran que esta reacción es el paso limitante de la reacción cuando se trabaja con TiO_2 (Gerischer y Heller, 1991). Como resultado, se forman radicales superóxido (Ecuación 4) capaces de generar nuevos radicales hidroxilo, que continua reduciéndose para dar lugar al dianión peróxido.



2.1.2 Cinética del proceso

Aunque se han presentado diferentes cinéticas para modelar el proceso de oxidación fotocatalítica, numerosos estudios han demostrado que la adsorción de compuestos químicos en la superficie de semiconductores puede ser descrita según modelos basados en la isoterma de Langmuir y la cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Habitualmente a concentraciones bajas de compuestos orgánicos volátiles se obtienen velocidades de reacción bajas. Pero, al aumentar esta concentración, se puede observar un incremento de la velocidad de la reacción. Este incremento se debe a que todavía hay suficientes puntos de reacción libres para adsorber el incremento del compuesto a degradar. No obstante, el incremento de la velocidad de reacción se detiene al alcanzar cierto valor crítico a partir del cual se vuelve estable debido a la saturación de los puntos de reacción.

La isoterma de adsorción de Langmuir asume que en equilibrio, el número de sitios en la superficie para la adsorción es fija y que sólo puede ser ocupado por un único sustrato cada vez. Según el modelo de Langmuir-Hinshelwood, la velocidad de una reacción superficial unimolecular es proporcional al recubrimiento superficial, el cual se puede relacionar con la concentración en equilibrio del reactivo en fase homogénea a partir de la isoterma de adsorción de Langmuir. De acuerdo con esto, el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood acepta que la isoterma de adsorción de Langmuir describe adecuadamente la relación entre el recubrimiento superficial de la especie en la superficie del catalizador, θ , y la actividad, a (o la concentración, C) de la misma especie presente en la fase fluida. Este hecho indica que la especie A se encuentra en equilibrio de adsorción-desorción (en ausencia de radiación) entre la superficie del catalizador y la fase fluida. La relación matemática es de la forma:

$$\theta = \frac{K_{ads}a}{1+K_{ads}a} = \frac{K_{ads}Cy}{1+K_{ads}Cy} = \frac{K_{LH}C}{1+K_{LH}C} \quad \text{Ecuación 5}$$

donde θ es el recubrimiento superficial, a es la actividad del sustrato, C es la concentración del sustrato, γ es el coeficiente de actividad del sustrato y K_{LH} constante de adsorción.

Cuando la etapa limitante es la reacción química irreversible, se puede demostrar que la ecuación de velocidad de degradación fotocatalítica se quedaría de la siguiente forma (Froment, G.F. y Bischoff K.B., 1990):

$$r = k \theta = \frac{k K_{LH} C}{1 + K_{LH} C} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde k es la constante cinética aparente de la reacción que transcurriría en el centro activo de la superficie del catalizador.

La constante de velocidad k es una constante de proporcionalidad que da una medida de la reactividad intrínseca de las superficies fotoactivas frente al sustrato (Mills A. y col., 1994). La dependencia de la cinética de oxidación con la radiación lumínica suele describirse en forma de ecuación potencial (Ecuación 7), donde la constante cinética es proporcional a la velocidad con que la superficie del semiconductor absorbe la luz de energía superior al salto de banda, que viene dada por el parámetro I^N , siendo I la intensidad lumínica y N un exponente que puede tomar valores entre 0 para intensidades lumínicas altas y concentraciones bajas y 1 para bajas intensidades lumínicas y altas concentraciones de contaminante (Mills A. y col., 1994). k^0 representa la constante cinética independiente de la intensidad lumínica. En consecuencia, sólo se pueden comparar las constantes de velocidad de diferentes reactivos cuando el catalizador y las fuentes de iluminación utilizadas son las mismas.

$$k = k^0 I^N \quad \text{Ecuación 7}$$

Aunque K_{LH} y k se suponen parámetros independientes, de hecho, en ocasiones parece haberse encontrado una dependencia entre ellos (Hoffmann M.R. y col., 1995). Este comportamiento puede ser consecuencia del cambio que podrían experimentar las constantes de adsorción de equilibrio en presencia de irradiaciones. De hecho, la irradiación puede inducir a la fotoadsorción o fotodesorción los sustratos sobre la superficie del catalizador. En estos casos K_{LH} parece ser una función de la intensidad de la luz, del mismo modo que lo es k .

Para tratar reacciones que involucran la competencia entre dos o más especies por un único centro de adsorción, se propone la ecuación siguiente:

$$r = k\theta = \frac{kKC}{1 + KC + \sum_i K_i C_i} \quad \text{Ecuación 8}$$

donde i es una especie adsorbida competitivamente.

2.2 PROPIEDADES DE LOS SEMICONDUCTORES

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos) donde los átomos constituyen una red tridimensional 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 "gap" (E_g). A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que marcan los límites de la banda de energía prohibida son la banda de valencia, de menor energía, y la banda de conducción, de mayor energía que surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia.

La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida. Para los semiconductores, la banda de energía prohibida es suficientemente pequeña como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia de forma que pueden pasar a la de conducción mientras que para los aislantes, los electrones no son capaces de cambiar de banda, y por lo tanto conducir la electricidad. En la Tabla 2.1 se observan los semiconductores más comunmente utilizados en fotocatalisis heterogénea junto su banda de energía prohibida y longitud de onda necesaria para que se produzca la transferencia electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción.

Tabla 2.1.- Material semiconductor junto al valor de la energía de la banda prohibida y la longitud de onda.

Material	Banda de energía prohibida (eV)	Longitud de onda (nm)
CdSe	1.7	730
CdO	2.1	590
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaP	2.3	540
CdS	2.5	497
TiO ₂	3.2	390
ZnO	3.2	390
BaTiO ₃	3.3	375
ZnS	3.7	336

2.2.1 Fotocatalizadores

Muchos de los fotocatalizadores estudiados son óxidos metálicos (ej. TiO₂ y ZnO) y calcogenuros (ej. CdS, ZnS, CdSe, ZnSe y CdTe). Los criterios de selección de los mismos dependen en gran medida del potencial redox, tanto desde su banda de conducción, que ha de ser suficientemente positivo como para oxidar los hidroxilos o el contaminante directamente; como desde su banda de valencia, que ha de ser suficientemente negativo para reducir el oxígeno o la especie que se quiera reducir. Además, hay que tener en cuenta otros parámetros que afectan a su operación y viabilidad como la resistencia a la fotocorrosión, al ataque de los reactivos, su baja toxicidad y la disponibilidad a bajo coste.

El dióxido de titanio (TiO₂) es el fotocatalizador más ampliamente utilizado por su estabilidad química, que lo hace resistente al ataque de ácidos y bases, su nula toxicidad y el precio de adquisición que es relativamente reducido. Además, muchos compuestos orgánicos tienen un potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO₂, y por tanto pueden ser oxidados fotocatalíticamente.

Respecto a la respuesta espectral del TiO₂, el material es activo en la región ultravioleta debido a que su salto de banda se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV, según si su estructura cristalina es respectivamente, rutilo o anatasa. Ambas estructuras se pueden describir como un octaedro TiO₆ donde en la estructura de rutilo, cada octaedro

está en contacto con diez octaedros vecinos mientras que la estructura anatasa tiene ocho octaedros vecinos (Linsebigler, A. y col., 1995). En este sentido, la mayor actividad fotocatalítica presentada por la estructura de anatasa se explica debido a que posee un potencial redox más negativo en su banda de conducción haciéndole más competitivo que el rutilo (Weng T., 1993; Smyth J. R y Bish D. L., 1988). Por ejemplo, la molécula de oxígeno puede ser reducida a radical superóxido por los electrones de la banda de conducción de la fase anatasa pero no por la de rutilo. No obstante, la recombinación del par electrón-hueco de la estructura anatasa se produce en la misma escala de tiempo que el de las reacciones redox reduciendo su ventaja. Se han publicado diversos trabajos en los que se determina que una mezcla de las fases anatasa / rutilo presenta una mayor actividad o rendimiento que utilizando sólo la fase anatasa (Ohno, T. y col., 2001. Beska R. R. y Kiwi, J., 1998). Los resultados han sido atribuidos a un mayor potencial redox obtenido al transferirse los electrones de la banda de conducción de la fase anatasa a la banda de conducción de la fase rutilo (Sattler, M.L y Liljestrand, H.M.I., 2003).

El catalizador empleado en la presente tesis doctoral ha sido el TiO₂ Degussa P25 está constituido por un 70-80 % de fase anatasa y un 20-30 % de fase rutilo, presentando una elevada fotoactividad y siendo utilizado como referente en numerosas investigaciones de aplicaciones medioambientales (Bhatkhande, D.S. y col., 2001). Este material ofrece un potencial de oxidación / reducción adecuado gracias a su banda de energía prohibida de 3.2 eV cuya transferencia electrónica se inicia tras ser iluminado por fotones del ultravioleta cercano ($\lambda \leq 388$ nm) generando el par electrón-hueco.

2.2.2 Desactivación del catalizador

La desactivación del catalizador es un aspecto importante a tener en cuenta cuando se pretende aplicar la tecnología ya que la desactivación del mismo supondría un coste de operación mayor, debido al cambio de material o regeneración del mismo, implicando un tratamiento discontinuo o la implementación de un sistema en paralelo.

En este sentido, se han realizado estudios de distintos grupos investigadores en los que se ha podido observar la desactivación del fotocatalizador (Lichtenberger, J.y Amiridis, M.D, 2004; Chang, C.P. y col., 2005). La pérdida de la actividad fotocatalítica se puede explicar por la aparición de compuestos de carbono derivados de la

degradación de los compuestos primarios que ocupan y bloquean los sitios activos del catalizador, por el consumo excesivo de las especies de oxígeno superficial y por la deshidroxilación superficial irreversible (Cunningham, B.K. y col., 1981). La disminución de la velocidad de degradación del sustrato como consecuencia de la desactivación se puede cuantificar mediante la Ecuación 9:

$$\frac{r}{r_0} = \frac{1}{1+t^b} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde r es la velocidad de degradación para un tiempo t , r_0 es la velocidad de reacción inicial con el catalizador totalmente activo y b es un parámetro que depende de la sustancia que se degrada.

La desactivación del catalizador depende en gran medida del compuesto que se está tratando así como de los diversos parámetros de operación como la concentración inicial, la humedad relativa y la temperatura de trabajo. Una elevada concentración de entrada favorece la formación y acumulación de productos intermedios al no producirse una oxidación total del compuesto a tratar y por tanto la posibilidad de bloqueo de los centros activos. Una baja humedad relativa favorece la generación de productos intermedios al limitar la presencia de los grupos hidroxilos involucrados en la oxidación del compuesto a eliminar. Por último, la temperatura favorece el proceso de oxidación y acelera la degradación de los compuestos orgánicos disminuyendo la desactivación (Lichtenberger, J. y Amiridis, M.D., 2004; Chang C.P., 2005), no obstante una temperatura muy elevada produce una desactivación del proceso al dificultar la adsorción del compuesto sobre el catalizador (Benigno, S. y col., 1999).

2.3 FOTORREACTORES

Cuando se aborda el diseño del reactor fotocatalítico, los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, las características ópticas de los materiales utilizados, la distribución de luz y el tipo de flujo van a influir sobre el rendimiento final del mismo. Así pues, para construir un reactor fotocatalítico se debe optimizar el aprovechamiento energético de la radiación y la disposición del catalizador.

A la hora de diseñar un reactor fotocatalítico se debe considerar tanto la finalidad que se persigue como la escala a la que se va a trabajar, de tal forma que se pueda seleccionar el modo de operación y la configuración más adecuadas. En los reactores de laboratorio se buscan resultados reproducibles en condiciones muy controladas para comprender los fundamentos del proceso mientras que en reactores a escala piloto o industrial se busca alcanzar la capacidad de tratamiento necesaria minimizando los costes de inversión y de operación, la simplicidad y la seguridad de operación, y el respeto medioambiental.

2.3.1 Parámetros de diseño

En el diseño del reactor fotocatalítico los principales factores que se deben tener en cuenta son la disposición del catalizador y su concentración junto con el aprovechamiento energético de la radiación.

2.3.1.1 Concentración e iluminación del catalizador

Para determinar la concentración e iluminación de catalizador necesaria se ha de considerar el efecto pantalla. Para una determinada fuente de luz, la mayor parte de la radiación debería de ser absorbida por el catalizador. Cuando esto no ocurre se debe a un diseño erróneo y por lo tanto a una distribución inadecuada de catalizador. Cuando existe un exceso de catalizador aparece lo que se denomina efecto pantalla. El efecto pantalla se produce cuando aparecen zonas oscuras en el catalizador, zonas que no son fotoactivadas como consecuencia de un exceso de catalizador que absorbe la radiación e impide la llegada de la energía lumínica a zonas más distantes de la fuente de luz. Por el contrario, si la cantidad de catalizador está en defecto, se produce una pérdida de rendimiento al escapar fotones del sistema sin interactuar o fotoactivar el catalizador. En la Figura 2.2 se observa el efecto pantalla en función de la posición de la fuente de iluminación.

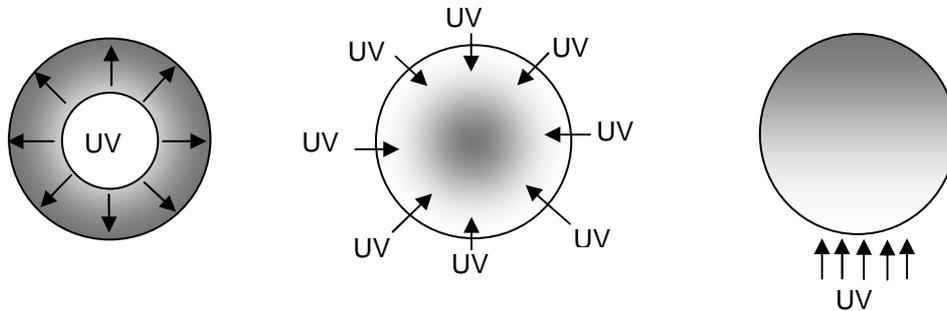


Figura 2.2.- Efecto pantalla según la posición de la fuente de iluminación.

Si la lámpara está en el interior del reactor y coaxial con éste, el camino óptico es corto, el efecto pantalla se produce en la zona exterior si la concentración de catalizador es excesiva. Esta configuración suele dar un buen resultado en cuanto a rendimiento energético. Si la fuente de luz es exterior y existen numerosas fuentes de luz, el efecto pantalla se produce en el centro del reactor. Esta configuración presenta un mayor coste energético. Por último, si es una única fuente de luz, para que no se produzca un efecto pantalla alto hay que utilizar una concentración de catalizador baja.

La velocidad de reacción disminuye como consecuencia de un exceso de opacidad del sistema que impide que una parte del catalizador se ilumine ya que se produce un descenso exponencial de la densidad fotónica a lo largo del camino óptico recorrido. La intensidad con la que se ilumina el reactor afecta a la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de catalizador. Así pues, a mayor intensidad mayor puede ser la concentración del fotocatalizador.

2.3.1.2 Dimensiones del reactor

En un proceso fotocatalítico se debe garantizar que el máximo número de fotones intervengan en la reacción. Para ello, las dimensiones y geometría del reactor juegan un papel importante para obtener un rendimiento elevado y están relacionadas a su vez con la cantidad de catalizador que se puede encontrar en el sistema. Para un reactor tubular, el diámetro es clave en el diseño, con un diámetro grande sólo se iluminará una capa superficial, interna o externa dependiendo de la posición en la luz, implicando un volumen oscuro a tener en cuenta. Por el contrario, si el diámetro es pequeño, se produce una gran pérdida de carga al circular la corriente a tratar.

El tamaño del reactor está relacionado con el tiempo de residencia o tiempo en que permanece el compuesto a tratar dentro del reactor. En los procesos en línea o de un único paso por el sistema se debe conseguir un tiempo de residencia tal, que sea suficiente para completar el proceso fotocatalítico deseado, ajustando las dimensiones del mismo.

2.3.2 Clasificación de los fotorreactores

Los fotorreactores se pueden clasificar de distintas maneras según diversos criterios. Así pues, los podemos clasificar según la clase de operación (continuo, discontinuo), según la técnica de distribución del catalizador en el volumen del reactor (impregnado, soportado, másico, pellets, polvo...), según el tipo de fuente de luz (natural o artificial), según la escala (laboratorio, piloto, industrial) y por último según la geometría del sistema de luz – reactor (planos, tubulares, etc.). En los siguientes apartados se describen diferentes configuraciones de reactores según este último criterio.

2.3.2.1 Reactores planos

2.3.2.1.1 Reactores de plato o ventana

El reactor de plato o ventana es el más simple y ha sido especialmente empleado durante los primeros años para realizar estudios cinéticos. Consiste en una superficie plana cubierta por un material de alta transmisividad capaz de dejar pasar la luz ultravioleta situada normalmente en paralelo en la parte exterior a poca distancia iluminando el catalizador. Sobre la superficie se encuentra inmovilizado el fotocatalizador sobre el que circula el aire a tratar (Figura 2.3).

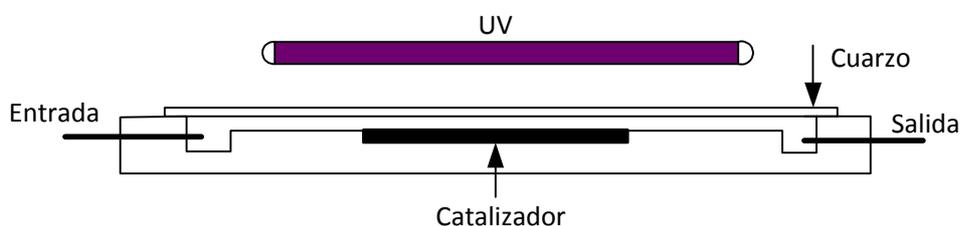


Figura 2.3.- Esquema de un reactor plano o tipo ventana.

2.3.2.1.2 Reactor plano modular o multilámpara

El reactor plano está formado por una serie de módulos paralelos instalados en una cámara donde el aire a tratar transcurre entre unos caminos o líneas marcadas en las que encontramos el catalizador sobre soportes planos en paralelo al flujo de aire, las lámparas se situadas en el espacio generado entre módulos (Figura 2.4). Esta configuración suele emplearse a escala piloto o industrial ya que el reactor presenta una alta versatilidad al poder modificar fácilmente los parámetros de diseño además de ser capaz de tratar grandes caudales.

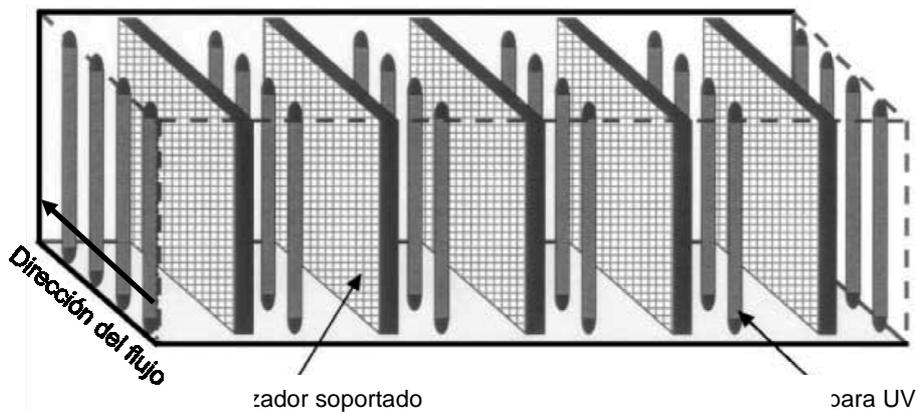


Figura 2.4.- Esquema de un reactor modular multilámpara.

2.3.2.2 Reactores anulares

El reactor anular está formado por dos cilindros de diferentes diámetros situados coaxialmente dejando un espacio vacío entre ellos donde se situará el catalizador y por el que circulará el aire a tratar. La luz ultravioleta se sitúa en el interior del primer cilindro quedando aislada de la corriente contaminada y el catalizador situado en el espacio anular tal y como se observa en la Figura 2.5. Esta geometría permite un aprovechamiento cuántico elevado ya que los fotones emitidos por la lámpara alcanzan rápidamente el medio reactante al poseer un camino óptico corto. Si una cantidad relevante de estos fotones fuera capaz de llegar a la pared exterior se debe de instalar una capa reflectante exterior que permita su aprovechamiento.

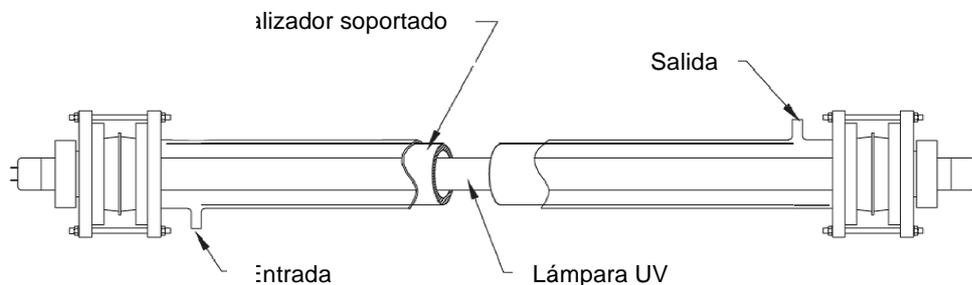


Figura 2.5.- Esquema de un reactor anular.

En este tipo de reactor uno de los parámetros más importantes es el diámetro del reactor ya que se ha de garantizar una adecuada relación entre la distribución lumínica, la concentración del catalizador y la eficiencia del proceso. Los valores prácticos para los fotorreactores anulares se sitúan normalmente entre los 25 y 50 mm de diámetro ya que diámetros menores presentan pérdidas de presión elevadas mientras que si es mayor implica más volumen sin iluminar (Blasco, J. y col., 2001).

2.3.2.2.1 Reactor anular de "pellet"

En esta configuración de reactor anular, el catalizador se encuentra en forma de "pellets" o partículas con diámetro entre 0.1 - 0.5 mm. Así pues, el espacio entre los cilindros es ocupado casi en su totalidad por el catalizador. Este sistema es adecuado para tratar concentraciones elevadas de contaminante pues presenta una elevada relación de catalizador por unidad de volumen. El efecto pantalla será un problema si no se diseña adecuadamente el reactor y se ajusta el diámetro de los cilindros. Por último, este sistema puede presentar una elevada pérdida de presión lo que obliga a tratar caudales pequeños.

2.3.2.2.2 Reactor anular de película

Este reactor también es conocido en la bibliografía como reactor anular de film. Este nombre hace referencia a la película o lámina que se genera en el espacio o cara interior del cilindro externo generando una capa que intercepta la luz antes de que ésta escape del reactor. Esta película se genera a partir de una disolución preparada de catalizador, en una relación de 5 a 10 % en peso. La película puede ser generada

directamente aplicando la disolución y retirarla poco a poco con una velocidad controlada (técnica de impregnación por inmersión) (Chang, C.P. y col., 2005) o usando aditivos que mejoren la adherencia y la creación de la película (técnica sol-gel) (Kim S.B. y col., 2002). Esta configuración presenta una pérdida de presión muy reducida permitiendo tratar caudales elevados. No obstante, la superficie de contacto es pequeña haciéndolo adecuado para tratar corrientes con baja concentración del elemento a tratar.

2.3.2.2.3 *Reactor anular con catalizador soportado en medio poroso*

Esta configuración posee el catalizador soportado sobre un componente poroso. Este componente poroso ha de cumplir determinados requisitos como ser inerte o no deteriorarse en el proceso fotocatalítico y que facilite el paso del aire a través de él. Uno de los materiales utilizados normalmente como soporte es la fibra vidrio ya que es inerte, fácil de manipular y resiste altas temperaturas. La técnica de fijación que se utiliza de forma habitual es la de recubrimiento por inmersión. Posteriormente se realiza un tratamiento térmico para la fijación y estabilización del catalizador sobre la fibra. El sistema posee una elevada superficie de contacto y una pérdida de presión moderada siendo adecuado para caudales medios/altos y concentraciones de contaminante no muy elevadas.

2.4 PARÁMETROS QUE DEFINEN LA EFICACIA DEL PROCESO

La operación y funcionamiento del fotorreactor al igual que el resto de reactores catalíticos para el control de la contaminación, generalmente se presenta en términos de eficacia de eliminación o de capacidad de eliminación de contaminante, que suelen ser dependientes de la carga volumétrica de contaminante o, dicho de otra forma, del tiempo de residencia a volumen vacío y de la concentración del contaminante. Estos términos se definen con las siguientes ecuaciones:

- Tiempo de residencia a volumen vacío (TRVV)

$$\text{TRVV}[\text{s}] = \frac{V_R}{Q} 3600 \quad \text{Ecuación 10}$$

donde V_R es el volumen del reactor (m^3) sin considerar el material en el interior y Q el caudal volumétrico de aire ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

- Carga másica volumétrica de contaminante (CV)

$$\text{CV} [\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}] = \frac{C_{\text{ent}}}{V_R} Q \quad \text{Ecuación 11}$$

donde C_{ent} es la concentración de contaminante en la fase gas a la entrada del fotorreactor (g C m^{-3}).

- Eficacia de eliminación (EE)

$$\text{EE}[\%] = \frac{C_{\text{ent}} - C_{\text{sal}}}{C_{\text{ent}}} 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

donde C_{sal} es la concentración de contaminante en la fase gas a la salida del fotorreactor (g C m^{-3}).

- Capacidad de eliminación (CE)

$$\text{CE} [\text{g C m}^{-3} \text{h}^{-1}] = \frac{C_{\text{ent}} - C_{\text{sal}}}{V} Q \quad \text{Ecuación 13}$$

2.5 PRINCIPALES PARÁMETROS DE OPERACIÓN

Existen numerosos parámetros que pueden causar variaciones en el rendimiento y operación del fotorreactor. En esta sección se describen los que tienen una mayor influencia en su funcionamiento.

2.5.1 Régimen del flujo de gas

Uno de los principales parámetros que afectan a la transferencia es el régimen de flujo del fluido a tratar. Para una concentración constante de contaminante, la cinética de eliminación del contaminante puede verse afectada por tres regímenes diferentes de flujo (Wang, K.H., y Hsieh, Y.H., 1998). Cuando la velocidad del gas es pequeña, la velocidad de reacción aumenta con el caudal indicando que la eliminación del compuesto a tratar está limitada por la transferencia de materia desde el seno de la fase fluida a la superficie del catalizador. A medida que se aumenta el caudal, la velocidad de degradación no se ve afectada por el flujo, indicando que la etapa limitante es la reacción producida en la superficie del catalizador. La transición de un régimen a otro está determinada por la configuración del reactor y la cinética de reacción (Demestere, K. y col, 2007).

2.5.2 Concentración del contaminante

El efecto de la concentración del contaminante sobre la cinética de degradación ha sido estudiado por numerosos autores (Kim, S.B., and Hong, S.C., 2002; Lim, T.H., and Kim, S.D., 2004). En este sentido, por lo que respecta a su dependencia en la cinética, la velocidad de eliminación del compuesto responde a tres situaciones diferentes. Para una concentración baja de contaminante, la velocidad de eliminación suele incrementarse linealmente con la concentración del compuesto orgánico a degradar respondiendo a una cinética de pseudo-primer orden. Para una concentración de contaminante intermedia, la dependencia no llega a ser lineal pese a que la velocidad de eliminación aumenta con la concentración. Por último, para concentraciones elevadas, la velocidad de eliminación puede llegar a ser constante e independiente de la concentración de contaminante correspondiente a una cinética de orden cero. Este comportamiento está perfectamente reflejado en la forma en la que adopta la expresión matemática del modelo cinético de L-H.

2.5.3 Humedad relativa

El efecto producido por la presencia de agua en la corriente gaseosa en la degradación fotocatalítica y el tiempo de vida del catalizador ha sido debatido por numerosos investigadores (Hager, S. y col., 2000; Alberici, R.M. y col., 1998. En este

sentido, el efecto producido por la humedad relativa está fuertemente ligado a su concentración en el aire, y al tipo y concentración de contaminante a degradar. La presencia de agua en la corriente a tratar presenta dos efectos contrapuestos sobre la actividad catalítica. Primero, la presencia elevada de agua aumenta la formación de los radicales OH^\cdot reduciendo la recombinación del par electrón – hueco y, facilitando en este sentido la degradación del contaminante orgánico. No obstante, por otra parte, la molécula de agua también podría competir con el compuesto orgánico por los centros activos de la superficie del catalizador haciendo disminuir la concentración de contaminante adsorbido. Este último efecto se ve minimizado cuando la concentración del compuesto orgánico a degradar es elevada ya que se produce un consumo mayor de OH^\cdot por la reacción y además, una mayor concentración del contaminante mejora la competitividad frente a la molécula de agua sobre los centros activos del catalizador (Demestere, K. y col., 2003). En relación con los compuestos aromáticos monocíclicos, algunos autores han observado un aumento de la eliminación al aumentar la humedad relativa. La hipótesis más aceptada explica que los OH^\cdot participan en los distintos caminos de degradación de los compuestos aromáticos monocíclicos (Belver, C. y col., 2003; Jeong, J. y col., 2005). No obstante, otros autores han descrito efectos negativos sobre la eficacia de eliminación, en estos casos la competitividad por los centros activos prevalece sobre la formación de radicales OH^\cdot cuando la concentración del contaminante es baja (Jo. y col., 2002; Cao, L., y col., 2000)

Además del efecto producido sobre la eficacia de eliminación, la presencia de humedad relativa influye directamente sobre la desactivación del catalizador. En este contexto, existe un consenso en que la presencia de vapor de agua disminuye la desactivación, y por lo tanto aumenta la vida del catalizador (Maira, A.J. y col., 2001; Marci, G. y col., 2003). La presencia de agua en la corriente de gas dificulta la adsorción de los productos intermedios con los centros activos favoreciendo así su degradación (Einaga, H. y col., 1999). De acuerdo con esta explicación, una concentración elevada de agua inhibiría la adsorción de los subproductos generados en los centros activos y daría lugar a una mayor cantidad de OH^\cdot , que potenciaría la degradación de los subproductos generados. En otras palabras, el vapor de agua estabiliza la superficie del catalizador y regenera los grupos hidroxilos consumidos en el proceso de fotodegradación (Maira, A.J. y col., 2001).

2.5.4 Temperatura

La temperatura puede afectar a la relación adsorción-desorción del compuesto orgánico volátil y al grado de conversión o mineralización durante la degradación fotocatalítica (Sánchez, B. y col., 1999). Los estudios realizados no muestran una termoxidación a temperaturas altas pero si un máximo en la velocidad de reacción (Yamazaki, S. y col., 2001). Normalmente, a medida que aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de reacción hasta un máximo que se produce dependiendo del compuesto a tratar en el que se ve afectado la relación adsorción-desorción de los distintos productos. No obstante, a temperaturas muy elevadas se puede producir una desactivación del catalizador junto con una mayor dificultad de adsorción del contaminante produciendo un descenso del rendimiento. De acuerdo con un estudio realizado por Kim y col (2002), a temperaturas altas, la adsorción del compuesto orgánico puede ser la etapa limitante mientras a temperaturas bajas, la etapa limitante podría llegar a ser la desorción del producto. Por otra parte, se ha observado que con el aumento de la temperatura se produce una mayor mineralización del contaminante (Yamazaki, S. y col., 2001).

2.5.5 Intensidad de luz irradiada

Los fotones con energía superior a la banda de energía prohibida del semiconductor son capaces de crear los pares electrón – hueco que participaran en el proceso fotocatalítico. Por lo tanto, sería lógico pensar que se produciría un aumento de la velocidad de reacción cuando se incrementa la intensidad lumínica (I). No obstante, sólo una parte de los pares electrón-hueco participan en las reacciones químicas ya que parte de ellos se recombinan.

En la Figura 2.6 se observan tres zonas diferenciando la variación de la velocidad de reacción al incrementar la intensidad de iluminación (Kim, S.B., y Hong, S.C., 2002) tal y como se ha comentado en apartados anteriores. Para intensidades bajas de iluminación y alta concentración de COV hay una dependencia lineal entre la velocidad de reacción y la intensidad de iluminación (I^1). En ese caso, los pares electrón – hueco participan en mayor medida en las reacciones químicas que en la recombinación de estos. A medida que se incrementa la intensidad de luz, aparece un régimen de orden ~ 0.5 , donde la recombinación del par electrón – hueco es el proceso

dominante. Este orden se observa para concentraciones de compuestos orgánicos elevadas e intensidades lumínicas medias. Por último, a intensidades de luz altas, la velocidad de degradación es independiente de la intensidad lumínica y la reacción se ve limitada por la transferencia de materia (Sun, R. y col., 2000; Kim, S.B. y Hong, S.C., 2002).

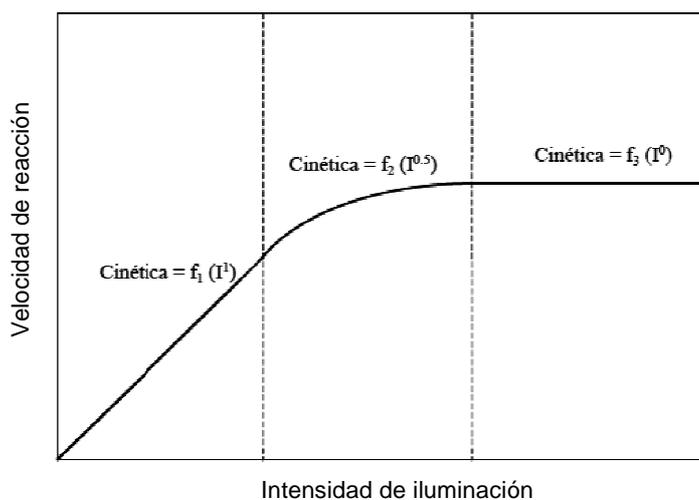


Figura 2.6.- Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

Como se ha mencionado, la dependencia entre la constante de velocidad de la reacción (k) y la intensidad de iluminación se puede expresar a través de una ecuación potencial de la forma:

$$k = k^0 I^N$$

Ecuación 6

donde I es la intensidad de luz (mW cm^{-2}), k^0 es la constante de velocidad independiente de la intensidad de luz y N es el orden de I ($0 < N < 1$).

2.5.5.1 Longitud de onda

Como se ha mencionado anteriormente en la sección 2.1, sólo los fotones con la energía suficiente para excitar los electrones de la banda de conducción a la banda de valencia a través de la banda de energía prohibida serán capaces de generar el par

electrón – hueco. Si utilizamos el dióxido de titanio como catalizador, la banda de energía prohibida es de 3.2 eV, cuya transferencia electrónica se inicia sólo tras ser iluminado por fotones del ultravioleta cercano ($\lambda \leq 388$ nm). En este sentido, lámparas de radiación ultravioleta A, B y C son una opción viable como fuente de fotones capaces de fotoactivar el catalizador. Actualmente, la mayoría de los estudios se realizan con lámparas ultravioleta capaces de centrar su emisión en una longitud de onda de 365 y 247 nm, radiación ultravioleta A y C respectivamente, no existiendo un predominio en el uso de una u otro tipo de fuente de UV.

Sobre el efecto de la longitud de onda UV en el proceso fotocatalítico, en los resultados obtenidos por Nie y col. (2008) se observó que la velocidad de degradación del compuesto en presencia de ultravioleta C era mayor que la mostrada bajo radiación ultravioleta A, indicando que la luz ultravioleta de onda corta era más eficaz. Este resultado se asoció a un mayor rendimiento cuántico que aumentaba drásticamente con la disminución de la longitud de onda. Siendo el rendimiento cuántico primario (relación entre el número de fotones emitidos y en número de fotones adsorbidos o capaces de generar radicales OH[•]) a 254 nm de 1.0, mientras que a 360 nm solo fue de 0.017. En este sentido, el incremento del número de radicales OH[•] causaría una degradación mucho más rápida del compuesto.

En un estudio anterior, Kim y Hong (2002) utilizaron dos lámparas de longitud de onda diferentes, (247 y 365 nm) para estudiar el efecto del tipo de luz. Para todos los compuestos, la lámpara de radiación ultravioleta C obtuvo mejores resultados que la de ultravioleta A. Según el estudio, ambas lámparas poseen energía suficiente para fotoactivar el catalizador, pero tienen distinto flujo de fotones, siendo éste mayor en la lámpara de ultravioleta C, dando lugar a una mayor velocidad de degradación fotocatalítica.

Por último, el estudio realizado por Coutts y col. (2011) para la degradación de etanol utilizando como fuente de fotones lámparas ultravioleta A y C, y un catalizador mixto de titanio y silíceo, concluyendo que independientemente de la fuente de fotones, el aumento del flujo de los mismos producía un aumento de la eliminación, de la mineralización, de la velocidad de reacción y una disminución de la concentración de los productos intermedios en el efluente. Comparando las dos fuentes de luz, para un flujo de fotones similar, la radiación ultravioleta C obtuvo una mayor velocidad de

degradación que la obtenida con la radiación tipo A (38.4 frente a 31.9 nM s⁻¹), una mayor mineralización (53.9 frente 43.4 %), una mayor eficiencia cuántica (63.3 frente 50.1 μmol CO₂ fotón⁻¹) y una menor concentración de subproductos en el efluente. En valores totales, obtuvo una mejora del rendimiento de 1.25 veces debido a la reducción de la recombinación del par electrón – hueco, una mayor transferencia de electrones entre las partículas de catalizador y entre éste y el compuesto a degradar, aumentando el número total de centros activos para la oxidación.

2.6 APLICACIONES POTENCIALES

El número de publicaciones relacionadas con la fotocatalisis heterogénea en fase gas ha ido creciendo debido entre otras causas, a sus aplicaciones potenciales. En este sentido, a continuación se presentan algunos campos de aplicación.

2.6.1 Tratamiento de aire en el interior de edificios

Habitualmente para el tratamiento de aire de interior, principalmente, entre las tecnologías disponibles se utiliza la adsorción del contaminante sobre carbón activo. Se trata de un proceso no destructivo que implica una posterior regeneración que genera otra fase con elevadas concentraciones del compuesto a tratar. La fotocatalisis heterogénea podría convertirse en el método más adecuado para el tratamiento sin los inconvenientes asociados a la técnica de adsorción no sólo para edificios residenciales o de oficina sino también para la zona de trabajo de naves industriales donde los trabajadores están expuestos a numerosos compuestos tóxicos. El contaminante en el interior de los edificios suele presentar una concentración baja pero sus efectos sobre la salud pueden ser importantes.

2.6.2 Tratamiento de emisiones industriales

Según diversos estudios (Pichat, P. y col., 2000) la fotocatalisis heterogénea podría no parecer una técnica adecuada para el tratamiento directo de los efluentes gaseosos concentrados ya que las relativamente elevadas concentraciones propias de las emisiones industriales favorecen la desactivación del catalizador. No obstante, estudios recientes (Koh, L.H. y col., 2004; Mohseni, M. y Zhao, J.L. y col., 2006; Palau, J. y col., 2010; Guaitella, O. y col., 2008; Ru-Bao, S. y col., 2007) han obtenido

resultados satisfactorios donde además de la fotocátalisis heterogénea se ha combinado con otras técnicas de tratamiento (biológico y descarga de barrera dieléctrica) que mejoran la eficacia del proceso.

2.6.3 Tratamiento de olores

Una de las aplicaciones más directas es la eliminación de compuestos que causan malos olores. Existen numerosas fuentes capaces de emitir olores que causan molestias a bajas concentraciones, incluso a niveles de parte por billón, en personas que están expuestas a ellas.

Los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, como aminas y piridinas, compuestos orgánicos como el tolueno o el acetaldehído, o compuestos que contienen azufre como mercaptanos, sulfuros orgánicos y el ácido sulfhídrico presentes en la fase gas se pueden tratar mediante fotocátalisis heterogénea para alcanzar valores por debajo del nivel de percepción.

2.6.4 Tratamiento de suelos y aguas

La técnica de "air stripping" se usa para el tratamiento de suelos contaminados por compuestos que se pueden transferir a la fase gas mediante extracción con vapor. El gas generado en este proceso de descontaminación podría ser tratados mediante fotocátalisis heterogénea. Esta técnica presenta un coste de tratamiento directo significativamente menor que otras técnicas de oxidación avanzada y no presenta un riesgo de formación de subproductos peligrosos.

3. CONTROL DE LAS EMISIONES INDUSTRIALES DE COV MEDIANTE BIOFILTROS

Los procesos biológicos, base fundamental de la depuración de las aguas residuales, comenzaron a emplearse en el tratamiento de gases contaminados hacia 1950 (Devinny, J.S. y col., 1999). Los primeros sistemas que se utilizaron fueron biofiltros abiertos con suelo como material de relleno y su función era eliminar olores en estaciones depuradoras de aguas residuales (Pomeroy, R.D., 1957; Carlson, A.N. y Leiser, C.P., 1966). A partir de 1960 el interés general hacia esta tecnología aumentó y se implantaron las primeras aplicaciones industriales para el tratamiento de olores en los Países Bajos, Alemania y Estados Unidos (Ottengraff, S.P.P. 1986). Actualmente es una técnica habitual para el control de olores (Shareefdeen, Z. y Singh, A., 2005) y está empezando a ser aplicada en el tratamiento de COV en emisiones industriales.

El tratamiento de emisiones a la atmósfera mediante la biofiltración se basa en la capacidad que tienen ciertos microorganismos para transformar los contaminantes inorgánicos y orgánicos presentes en la emisión en compuestos menos olorosos y con propiedades menos tóxicas. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del funcionamiento de un biofiltro para la eliminación de COV. Consiste en un lecho de relleno por el que se hace pasar un flujo de aire contaminado. La eliminación de los contaminantes del aire por los microorganismos requiere que, en primer lugar, los contaminantes que se encuentran en la fase gas se transfieran a la fase líquida, llamada biofilm. Ésta se desarrolla sobre la superficie del relleno y en ella se encuentran los microorganismos encargados de la degradación. En segundo lugar, los microorganismos degradan los compuestos orgánicos utilizándolos como fuente de energía y de materia para su crecimiento, produciendo un aumento de la biomasa, CO₂, agua y otros productos secundarios

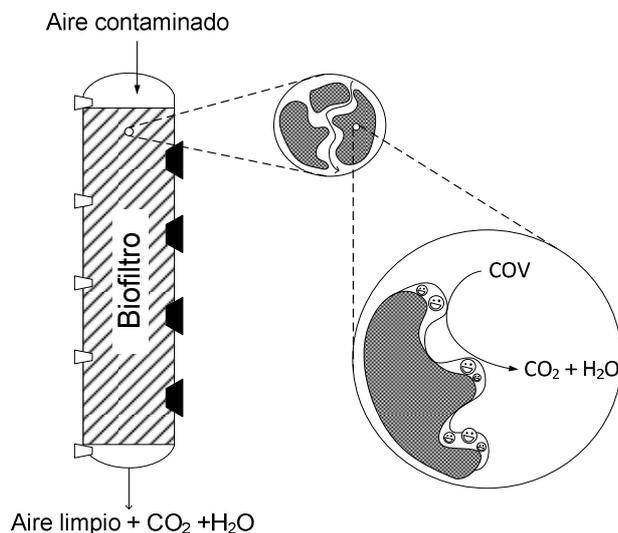


Figura 3.1.- Esquema del funcionamiento de un biofiltro.

Existen dos configuraciones básicas en la construcción de biofiltros. El primer esquema es el biofiltro abierto, que consiste en un depósito abierto a la atmósfera en cuyo interior se deposita el relleno y el gas a tratar se introduce por la parte inferior del biofiltro. Su utilización es muy habitual en las aplicaciones de eliminación de olores que se llevan a cabo en las estaciones depuradoras de aguas residuales. La otra configuración es el biofiltro cerrado, donde el depósito está totalmente cerrado y en su interior se coloca el material de relleno, operando con flujo de gas ascendente o descendente. Esta última configuración, mejora el control de variables de operación como la temperatura, la humedad y el pH (Shareefdeen, Z. y Singh, A., 2005). En ambas configuraciones se precisa la instalación de una torre de humidificación del aire de entrada al biofiltro y un aporte periódico de agua. Estas actuaciones se realizan con el propósito de conseguir una humedad adecuada en el material de relleno que asegure una actividad óptima de los microorganismos (Kennes, C. y Thalasso, F., 1998). Además, según el tipo de soporte utilizado, la adición periódica de nutrientes al sistema puede ser necesaria con el fin de alcanzar un buen crecimiento de los microorganismos (Moe, W.M. e Irvine, R.L., 2001).

3.1 MECANISMOS IMPLICADOS EN LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE CONTAMINANTES

El proceso de eliminación biológica de contaminantes en aire se compone de varias etapas en serie tal y como se esquematiza en la Figura 3.2 la transferencia de los contaminantes y del oxígeno desde el aire a la fase líquida o biofilm; la difusión de los contaminantes y del oxígeno a través del biofilm, y/o la adsorción en el relleno; y finalmente la biodegradación de los contaminantes en el biofilm por la acción de los microorganismos. El conocimiento del papel que las diferentes etapas juegan en la eliminación del contaminante facilita la predicción y la mejora del funcionamiento del biofiltro.

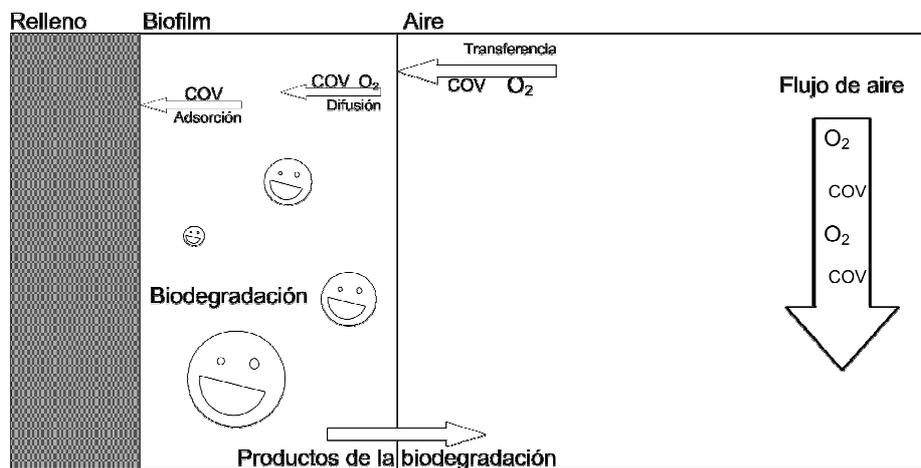


Figura 3.2.- Procesos involucrados en la eliminación biológica de COV.

3.1.1 Transferencia de contaminantes y oxígeno al biofilm

La transferencia de contaminantes y oxígeno a través de la fase gas no es, generalmente, una etapa limitante en la eliminación de COV mediante biofiltración (Devinny, J.S y Ramesh, J., 2005). En estas condiciones se puede asumir que el gas y la fase líquida se encuentran en equilibrio, y la relación entre la concentración en la superficie de la fase líquida y la concentración en el seno de la fase gas se puede describir mediante la ley de Henry. Por lo tanto, el flujo de contaminantes y oxígeno hacia la fase líquida viene determinado por la difusión de éstos a través de la superficie del biofilm. No obstante, algunos autores han descrito limitaciones a la transferencia de

materia en la interfase gas/líquido, especialmente en el caso de compuestos con alta solubilidad y altamente biodegradables (Kim, S. y Deshusses, M.A., 2003). En este caso, la transferencia de materia externa desde la fase gas a la fase líquida se asume proporcional al gradiente de concentración entre las dos fases.

3.1.2 Difusión en el biofilm

Tras la etapa de transferencia de materia desde la fase gas a la fase líquida, los contaminantes y el oxígeno se difunden a través del biofilm. La difusión de los compuestos a través del biofilm se rige por la Ley de Fick.

3.1.3 Adsorción en el material de relleno

Las moléculas del contaminante que se han transferido a la fase líquida pueden difundirse en el biofilm hasta que sean degradadas por los microorganismos o también pueden ser adsorbidas sobre el material de relleno. Normalmente, la importancia de la adsorción en la biofiltración es pequeña, ya que la cantidad de contaminante adsorbido en el relleno suele ser despreciable comparada con la cantidad de contaminante degradado. Aun así, si se utilizan materiales de relleno con elevada capacidad de adsorción, como el carbón activado, y en particular, en condiciones de operación intermitente, este fenómeno debe ser tenido en cuenta para describir / interpretar el funcionamiento del proceso.

3.1.4 Biodegradación de los contaminantes

Los contaminantes una vez transferidos a la fase líquida y difundidos en su interior, son degradados por la acción de los microorganismos presentes en el biofilm. El biofilm, que está adherido en la superficie del material de relleno, se compone de una asociación compleja de microorganismos y contiene productos de las reacciones metabólicas y polímeros extracelulares segregados durante el metabolismo microbiano. El espesor del biofilm, que determina la cantidad de biomasa disponible para la degradación de los contaminantes, puede verse afectado por muchos factores, como son el caudal de aire a tratar, el tipo de material de relleno, el pH del medio o las características de los compuestos a degradar (Cohen, Y., 2001). Los microorganismos que predominan en la eliminación de COV son microorganismos heterótrofos,

fundamentalmente bacterias y/o hongos. Estos microorganismos consiguen la energía necesaria para sus funciones vitales de la oxidación de las moléculas orgánicas y asimilan parte del carbono orgánico como tejido celular. Para describir el metabolismo celular se utilizan ecuaciones de cinética microbiana en las que se relaciona la velocidad de consumo de sustrato con la velocidad de crecimiento microbiana a través del coeficiente estequiométrico biomasa – sustrato.

La velocidad global de eliminación de contaminante vendrá determinada por la etapa limitante del proceso. Se pueden presentar dos situaciones que producen perfiles de concentración de contaminante en el biofilm diferentes. En el primer caso (Figura 3.3 a), la etapa limitante es la reacción de biodegradación; en estas condiciones no se degrada todo el compuesto que se ha transferido al biofilm. En el segundo caso (Figura 3.3 b) la etapa limitante es la difusión interna de manera que todo el compuesto que se transfiere al biofilm es asimilado por los microorganismos. En esta situación se puede diferenciar entre una zona de biofilm activo y otra de biofilm inactivo (Lazarova, V. y Manem, J., 1995).

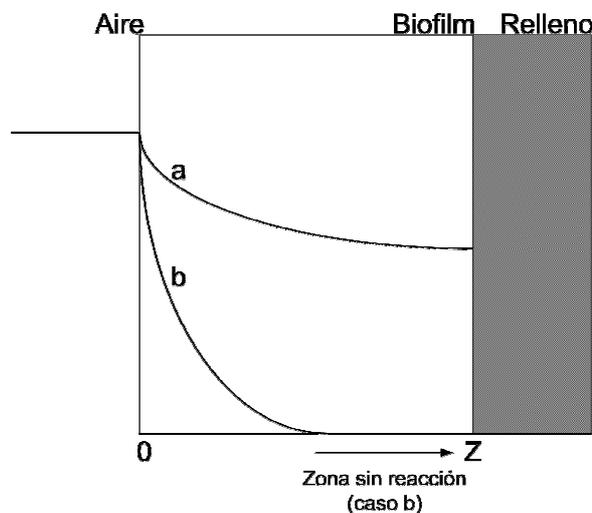


Figura 3.3.- Perfil de contaminante en el interior del biofilm según la etapa limitante del proceso. Reacción de biodegradación (a) y difusión interna (b).

3.2 PRINCIPALES FACTORES Y PARÁMETROS DE OPERACIÓN

Existen numerosos parámetros que pueden causar variaciones en el rendimiento y en la vida útil del biofiltro como por ejemplo el material de relleno, el contenido de humedad, temperatura, concentración de oxígeno disuelto, etc. En esta sección se describen los principales factores de operación que influyen en el funcionamiento de los biofiltros.

3.2.1 Material de relleno

El material de relleno tiene diversas funciones en la operación de los biofiltros, siendo una de éstas servir como soporte para la formación en su superficie del biofilm, que es el lugar de crecimiento de los microorganismos encargados de la degradación de los contaminantes. Además, el relleno ha de favorecer el contacto del biofilm con la fase gas para que exista una buena transferencia de los contaminantes y del oxígeno hacia el biofilm, y es fundamental para conseguir una buena distribución del flujo de aire por toda la superficie del biofiltro. Bohn, H.L, (1996) propuso una lista de características generales que debían poseer los materiales de relleno utilizados en biofiltración. Las más importantes se resumen a continuación:

- Elevada área superficial y porosidad, para favorecer la absorción de los contaminantes en el biofilm, el desarrollo de los microorganismos, la distribución del gas a través del lecho y ofrecer baja pérdida de presión.
- Baja densidad para facilitar la construcción y reducir los costes de inmovilizado.
- Existencia de un contenido inicial de microorganismos para mejorar la puesta en marcha del proceso.
- Cantidad suficiente de nutrientes inorgánicos para el correcto crecimiento de la biomasa.
- Buena retención de la humedad para favorecer el desarrollo de la biomasa.
- pH neutro y capacidad de amortiguación. La mayoría de microorganismos necesitan para su desarrollo un pH comprendido entre 5 y 9.

Entre los rellenos habitualmente utilizados se encuentran tanto materiales con alto contenido en materia orgánica como materiales inertes. Las principales ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1.- Propiedades, ventajas e inconvenientes de los rellenos típicos utilizados en biofiltración. Adaptada de Shareefdeen y Singh (2005) y de Devinny y col. (1999).

Relleno	Ventajas	Desventajas
Alto contenido materia orgánica - Suelo - Compost - Turba - Astillas de madera	- Bajo coste - Capacidad de aportar nutrientes - Contiene un inoculo de biomasa - Ecosistema similar a los naturales	- Difícil separación de biomasa/soporte. - Necesidad de controlar la humedad para evitar secado o exceso agua. - Bajas velocidades de degradación. - Alturas limitadas de relleno. - Posibles limitaciones en la transferencia de oxígeno. - Posibles cortocircuitos y caminos preferenciales.
Inertes Desordenados - Anillos Rasching - Sillas Bert	- Disponible en muchos tamaños y formas. - Buena distribución del líquido. - Baja pérdida de presión. - Baja densidad. - Buen contacto con el líquido.	- Desarrollados para absorción donde la velocidad del líquido es más alta. - Superficie inadecuada para la formación de biomasa.
Estructurados	- Elevada área superficial. - Baja pérdida de presión. - Elevada porosidad. - Baja densidad.	- Superficie inadecuada para el crecimiento del biofilm. - Alto coste.

Los soportes con alto contenido en materia orgánica son los más empleados como relleno en biofiltración. El suelo ha sido utilizado ampliamente en biofiltros: Pomeroy, R.D., (1957) construyó el primer biofiltro para el control de olores usando suelo como relleno. Hodge, D.S. y col., (1991) estudiaron el rendimiento de un biofiltro de suelo en el tratamiento de emisiones de gasolinas. Actualmente el empleo del suelo como relleno se ha desechado por la elevada pérdida de presión que presenta (Devinny, J.S. y col., 1999).

Un soporte muy utilizado por sus adecuadas características en la biofiltración de COV es la turba. Este material se viene empleando tanto en el tratamiento de corrientes de aire contaminadas por un único compuesto como por mezclas de COV. Sorial y colaboradores estudiaron la influencia del TRVV y de la temperatura en el tratamiento de aire contaminado por tolueno con biofiltros de turba, obteniendo una eficacia de eliminación del 99 % para un TRVV de 2 minutos a una temperatura de 32.2 °C (Sorial, G.A. y col., 1997). El compost se presenta como el material empleado con mayor frecuencia en la biofiltración, ya que ofrece una alta diversidad y densidad de microorganismos lo que facilita la etapa de puesta en marcha. Existen diversos estudios de la utilización de compost como soporte en biofiltros. Por ejemplo, Delhoménie y colaboradores obtuvieron para el tolueno una capacidad de eliminación máxima de 55 g m⁻³ h⁻¹ para una CV de 65 g m⁻³ h⁻¹ (Delhoménie, M.C. y col., 2002).

Los rellenos inertes carecen de muchas de las propiedades que ofrecen los rellenos con alto contenido en materia orgánica, como por ejemplo, el aporte de nutrientes o de materia orgánica y la presencia de una población inicial de microorganismos. Por ello, estos materiales se utilizan normalmente mezclándolos con soportes orgánicos con el fin de proveer al relleno de una mayor resistencia mecánica, alargando la vida útil de éste. Se pueden encontrar estudios de biofiltración utilizando mezclas de compost o turba con perlita (Metris, A. y col., 2001), con materiales cerámicos (Znad, H.T. y col., 2007), con espuma de poliuretano (Shareefdeen, Z. y col., 1993), con materiales plásticos (Taghipour, H. y col., 2008) o con nuevos materiales poliméricos (Hernández-Meléndez, O. y col., 2008).

Todos los materiales de relleno que se utilizan en la biofiltración pueden presentar problemas derivados de la excesiva acumulación de biomasa. La elección y el diseño de los rellenos, así como la selección de las condiciones de operación, deben realizarse para prevenir este fenómeno, también conocido como *clogging*. Este fenómeno se produce por una excesiva acumulación de los microorganismos debido a elevadas cargas de alimentación y elevadas concentraciones de nutrientes. Los principales problemas asociados a la excesiva acumulación de biomasa son la elevada pérdida de presión, que se traduce en mayores costes de operación, y la formación de caminos preferenciales que provocan una disminución del tiempo de residencia. Éste último afecta de forma negativa a la carga eliminada y facilita la formación de zonas anaerobias que provocan olores desagradables (Delhoménie, M.C. y Heitz, M., 2005). La acumulación de biomasa es uno de los mayores problemas asociados a la biofiltración. Por ello, se han realizado diferentes estudios con el objetivo de limitar este problema, de los cuales se pueden destacar los siguientes: García-Peña y col. (2001) estudiaron la influencia de la humedad en el crecimiento excesivo de biomasa. Moe e Irving (Moe, W.M. y Irvine, R.L., 2001) y Allan y colaboradores (Allan, V.J.M. y col., 2002) utilizaron la limitación de nutrientes como técnica para el control del crecimiento de biomasa. Otro método, estudiado por Cox y Deshusses (Cox, H.H.J. y Deshusses, M.A., 2002), fue la interrupción periódica de la alimentación de contaminante al sistema, situación que, por otra parte, es una práctica habitual en la industria. Existen otros métodos como la limpieza mecánica del relleno colmatado (Laurenzis, A. y col., 1998), los lavados del soporte con agua a presión u otros compuestos (Alonso, C. y col., 1997; Sorial, G.A. y col., 1995) y los métodos microbiológicos como la predación por organismos superiores (Seigneur, C. y col., 2005).

3.2.2 Contenido en humedad del lecho

El contenido en humedad del lecho es un factor crítico para el buen funcionamiento de los biofiltros. Según Auria y col. (2000), el 75 % de los problemas operacionales están relacionados con un ineficaz control del contenido en humedad. El agua es requisito indispensable para el desarrollo del metabolismo microbiano. Además, los microorganismos se desarrollan en la fase líquida, adherida al relleno, por lo que un secado del biofilm causa la muerte de los microorganismos, produciendo también caminos preferenciales en el soporte. Si poca cantidad de agua no es recomendable, tampoco lo es un elevado contenido en humedad, ya que puede dar lugar a limitaciones a la transferencia de oxígeno y de contaminantes a la fase líquida, favoreciendo la aparición de zonas anaerobias en el biofiltro.

Los niveles óptimos de agua en los biofiltros dependen del material de relleno que se utilice pero, en general, se aconseja que esté en valores comprendidos entre el 30 y el 60 % de humedad (Ottengraff, S.P.P., 1986; van Lith, C. y col., 1990), aunque para rellenos como la turba o el compost se pueden alcanzar valores de hasta el 80 % (Kennes, C. y Thalasso, F., 1998).

Al ser un factor tan importante en el rendimiento de los biofiltros es fundamental controlar el contenido en humedad del relleno mediante técnicas eficaces. Existen dos técnicas ampliamente utilizadas tanto en equipos de laboratorio como en instalaciones industriales. La primera de ellas es la utilización de una etapa de humidificación previa del aire introducido en el biofiltro hasta alcanzar casi la saturación. La segunda técnica es el aporte de agua al lecho en forma de riego periódico (Devinny, J.S y col., 1999).

3.2.3 Temperatura

La actividad microbiana es función de la temperatura por lo que un cambio de este parámetro provoca un efecto en la actividad de la biofiltración. Los estudios realizados por Leson y Winter (1991) y Bohn (1992) recomiendan que el intervalo de temperaturas para el proceso de la biofiltración se encuentre comprendido entre 15 y 40°C, ya que las especies de microorganismos que predominan son mesófilas. En los últimos años ha aumentado la investigación del proceso en condiciones termófilas, ya que, en ocasiones, las corrientes gaseosas a tratar se pueden encontrar a temperaturas

elevadas. Mohammad y col. (2007) han estudiado la biofiltración de una mezcla de monoaromáticos (BTEX) en condiciones mesófilas (20 °C) y termófilas (50 °C) con eliminaciones promedio durante el experimento del $84.0 \pm 8.2 \%$ y del $82.5 \pm 12.0 \%$, respectivamente.

3.2.4 Concentración de oxígeno

La presencia de oxígeno en concentración suficiente es vital para el correcto funcionamiento de la operación de biofiltración, ya que los microorganismos predominantes son aerobios. El oxígeno necesario se obtiene de la corriente de aire a depurar alimentada al sistema. Los mayores problemas asociados a la limitación de oxígeno se producen debido a la insuficiente velocidad de transferencia de éste al biofilm. Generalmente, las limitaciones de oxígeno se encuentran en sistemas que operan a altas cargas de contaminante (Yang, H. y col., 2002), condiciones en las que existe un elevado crecimiento de los microorganismos, lo que conlleva unas necesidades elevadas de oxígeno en el biofilm. Otra causa de limitación de oxígeno aparece, como se ha comentado anteriormente, con elevados contenidos en humedad que provocan la aparición de zonas anaerobias en el biofiltro.

3.2.5 pH

Existe un estrecho intervalo de pH en el que el metabolismo microbiano se desarrolla adecuadamente. Debido a que la mayoría de los microorganismos implicados en la biofiltración son neutrófilos (Delhoménie, M.C. y Heitz, M., 2005), el intervalo de pH óptimo suele estar comprendido entre 5 y 9. Dada la influencia que el pH presenta sobre la actividad microbiana, éste debe ser controlado y para ello se puede añadir una solución tamponada como agua de riego (Kennes, C. y Thalasso, F., 1998). En este sentido, diversos autores han llevado a cabo investigaciones centradas en el uso de hongos como microorganismos para la biofiltración de COV. Así, Arriaga y Revah (Arriaga, S. y Revah, S., 2005) estudiaron la biofiltración de hexano identificando los hongos *Cladosporium* y *Fusarium spp.* como las especies predominantes en el biofiltro. A su vez, Estévez y col. (2005) investigaron la degradación de tolueno con los hongos *Exophiala oligosperma* y *Paecilomyces variotii* en biofiltros de perlita.

3.2.6 Aporte de nutrientes

Los microorganismos necesitan, junto con el carbono y el oxígeno presentes en la emisión a depurar, otros nutrientes como nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, oligoelementos (Fe, Mg, Mo, etc.) y vitaminas. Estos nutrientes pueden ser en parte suministrados por los rellenos de alto contenido en materia orgánica, aunque estudios a largo plazo han demostrado que independientemente del material de relleno utilizado, se necesita una adición periódica de nutrientes, fundamentalmente N y P, para obtener un funcionamiento óptimo de la biofiltración (Delhoménie, M.C. y Heitz, M., 2005). La forma más común de aportar estos nutrientes es introduciéndolos en el agua de riego, lo que supone un coste de operación adicional. Por otra parte, una dosificación excesiva puede acelerar el proceso de acumulación de biomasa. Se han realizado estudios con el fin de optimizar la cantidad suministrada de nutrientes a los biofiltros. Por ejemplo, Delhoménie y col. (2001) investigaron la influencia de diferentes soluciones de nutrientes en la biofiltración de tolueno, obteniendo que la carga de nitrógeno aportada con la solución de nutrientes debiera mantenerse entre 440 y 670 g N m⁻³ d⁻¹. Deshusses y Cox (1999) realizaron un estudio de la influencia de la adición de nutrientes sobre los costes de operación de filtros biopercoladores. En este caso, la carga de nutrientes para un coste óptimo de tratamiento se estableció entre 4 y 30 g N m⁻³ d⁻¹.

3.2.7 Pérdida de presión

La pérdida de presión está íntimamente ligada a los costes de operación; a mayor pérdida de presión mayores serán las necesidades energéticas. Los valores típicos de pérdida de carga que se pueden encontrar en la operación de biofiltración no exceden de algunos centímetros de columna de agua por metro de relleno. En general, la pérdida de carga es función del material de relleno utilizado y se incrementa de forma cuadrática con la velocidad de circulación del gas (Yang, Y. y Allen, E.R. 1994). Adicionalmente, la pérdida de carga aumenta exponencialmente con la concentración de biomasa (Morgan-Sagastume, F. y col., 2001). Elevadas pérdidas de presión se pueden producir por una compactación del material de relleno, por un largo periodo de uso o por un contenido en humedad excesivo (Pinnette y col., 1994). Las dimensiones del biofiltro, y en especial la altura del relleno, también influyen en la compactación del soporte y por lo tanto en la pérdida de carga. Generalmente, los valores de altura de relleno suelen estar comprendidos entre 0.5 y 2 m (Delhoménie, M.C. y Heitz, M., 2005).

**4. CONTROL DE LAS EMISIONES INDUSTRIALES
DE COV MEDIANTE DESCARGA DE BARRERA
DIELÉCTRICA**

No fue hasta 1928 cuando se acuñó el término plasma por Irving Langmuir al gas constituido por partículas cargadas de iones libres y cuya dinámica presenta efectos colectivos dominados por las interacciones electromagnéticas de largo alcance entre las mismas (Langmuir, I., 1928). Atendiendo a su origen, el plasma artificial puede ser generado bajo la acción de campos electromagnéticos muy intensos sobre un gas o bien por la exposición a temperaturas extremadamente altas. Bajo estas condiciones, los electrones de los átomos y moléculas se excitan y aumentan su velocidad hasta el punto de poder abandonar su órbita generando electrones libres e iones de carga positiva.

El plasma de descarga de barrera dieléctrica (DBD) fue documentado por primera vez en 1857 por Werner von Siemens con la finalidad de generar ozono. Actualmente, la generación de ozono se realiza habitualmente mediante reactores de descarga de barrera dieléctrica capaces de producir microdescargas que rompen el enlace de las moléculas de oxígeno. No obstante, en los últimos años, el control de la contaminación y la destrucción de compuestos tóxicos han recibido una atención creciente. Diversos investigadores han aplicado esta tecnología en sus estudios para eliminar óxidos de nitrógeno, de azufre y compuestos orgánicos volátiles. (Lee, H.M. y Chang, M.B., 2003; Chen, Z. y Mathur, V.K., 2002; Subrahmanyam, Ch. y col., 2007; Park, S.Y. y col., 2008)

4.1 DESCARGA DE BARRERA DIELECTRICA

El plasma generado por un reactor de descarga de barrera dieléctrica, se genera al aplicar una descarga eléctrica en el gas que se encuentra entre los electrodos del reactor. El elemento que caracteriza a este tipo de reactor es el material dieléctrico (barrera dieléctrica) que aísla al menos uno de los dos electrodos. Dentro de este tipo de reactor existen diversas configuraciones o geometría tipo dependiendo de la disposición de los electrodos, siendo las más comunes las que se muestran en la Figura 4.1. En este tipo de geometría, los dos electrodos se encuentran separados por un espacio en el cual se encuentra el gas a tratar. En este espacio, se genera el plasma como microdescargas eléctricas producidas entre los dos electrodos. Debido a la presencia de la barrera dieléctrica entre los electrodos, se hace necesario el empleo de voltajes alternos de alta frecuencia para conseguir la generación de las descargas, dado que el material dieléctrico impide el paso de la corriente continua.

Las configuraciones típicas de los electrodos planos y cilíndricos de la descarga de barrera dieléctrica se muestran en la Figura 4.1.

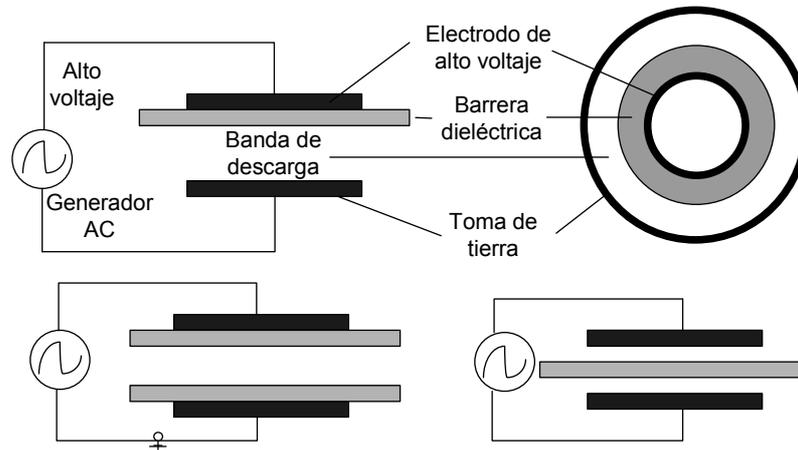


Figura 4.1.- Configuraciones típicas de los electrodos planos y cilíndricos de la descarga de barrera dieléctrica.

La constante dieléctrica y el grosor de la barrera, en combinación con la derivada del voltaje aplicado respecto del tiempo, dv / dt , determinan la cantidad de corriente que circula a través del material dieléctrico. Para que se produzca el transporte de la corriente entre los electrodos, el campo eléctrico ha de ser lo suficientemente intenso como para producir la ionización del gas, momento en el cual se inician las microdescargas. En un plasma de descarga de barrera dieléctrica, el material dieléctrico realiza dos funciones: En primer lugar, extingue las microdescargas que se producen como consecuencia de la carga que se acumula en su superficie. Gracias a este fenómeno, la duración de las microdescargas es del orden de nanosegundos evitando un calentamiento excesivo del sistema. En segundo lugar, el dieléctrico distribuye las microdescargas homogéneamente por toda la superficie, como pueden ser las descargas de corona, permitiendo un tratamiento uniforme. Los materiales más utilizados para la barrera dieléctrica son el vidrio y, en algunos casos, finas capas de polímeros o materiales cerámicos.

El término “descarga corona” hace referencia al fenómeno visual que aparece sobre la superficie del conductor eléctrico cuando el voltaje aplicado supera un valor crítico y se define como la descarga localizada producida por la ionización del gas en un sistema aislado cuando el nivel de voltaje excede el valor crítico. En el proceso de descarga de corona, la descarga eléctrica se produce en un sistema homogéneo formado por dos electrodos con el aire como dieléctrico. A diferencia de este proceso de descarga de corona, cuando hablamos de descarga de barrera dieléctrica, el proceso se produce en un medio no homogéneo donde se sucede el mismo fenómeno en la cámara de aire pero se evita la formación de la descarga de arco al colocar un segundo dieléctrico entre los dos electrodos.

4.2 RUPTURA ELÉCTRICA

En general, todos los gases son neutros, tienen una carga eléctrica neutra haciendo que se comporten como buenos aislantes eléctricos. Para que exista un flujo de corriente a través de ellos es necesario ionizarlos mediante una carga eléctrica para polarizarlos. Una vez que el gas está ionizado, los electrones libres se mueven a través del campo electromagnético colisionando con las especies neutras presentes en el gas. De este modo se produce la formación de nuevas especies, incluyendo átomos, iones y radicales libres que por lo general son químicamente activas.

Cuando un átomo es sometido a un campo electrostático, tanto el electrón con carga negativa, como el núcleo de carga positiva son sometidos a fuerzas electrostáticas con sentido opuesto. Así pues, si la fuerza electrostática vence la fuerza de atracción del átomo, el electrón externo será expulsado del átomo moviéndose rápidamente hacia el electrodo positivo mientras que el núcleo será arrastrado hacia el lado negativo. Debido al gradiente de potencial, un electrón libre moviéndose en un gas se acelera. El electrón gana suficiente velocidad para arrancar otro electrón al colisionar con un átomo dejando este último ionizado. Este proceso se puede reproducir a lo largo de la trayectoria formando una avalancha electrónica. La ruptura eléctrica es el proceso de transformación de un material no conductor en conductor, mediante la aplicación de un campo eléctrico lo suficientemente intenso que excede el valor umbral. La avalancha electrónica consiste en un aumento de electrones debido a los mecanismos de ionización del campo eléctrico. Este aumento de corriente se determina mediante la siguiente ecuación establecida por Townsend:

$$I = I_i \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad \text{Ecuación 14}$$

donde I_i es la corriente inicial que abandona el cátodo, α es el coeficiente de ionización de Townsend, γ es el coeficiente de ionización secundario que depende del cátodo y del gas, y d es la distancia de separación entre los electrodos.

El coeficiente de ionización α , define el número de electrones producidos en la trayectoria de un electrón viajando un centímetro en la dirección del campo eléctrico. Townsend estableció una aproximación del coeficiente de ionización a temperatura constante expresado por la ecuación siguiente:

$$\alpha = A p e^{-B p / E} \quad \text{Ecuación 15}$$

donde A y B son constantes propias para cada gas, E es el campo eléctrico entre los electrodos y p es la presión del gas.

La ruptura eléctrica ocurre cuando la corriente I tiende a infinito, es decir $\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$ a partir de la cual se produce la descarga eléctrica. Finalmente, el voltaje umbral asociado a la corriente I , se puede determinar a partir de la siguiente ecuación.

$$V_{th} = \frac{B p d}{\ln(A p d) - \ln(1/\gamma + 1)} \quad \text{Ecuación 16}$$

La ecuación muestra que el voltaje umbral V_{th} dependerá de las características del gas α , del material de los electrodos γ (coeficiente de emisión secundario), de la presión p y del espacio entre electrodos d .

Cuando el voltaje supera el umbral se producen millones de microdescargas, la duración de estas descargas es del rango de nanosegundos. Éstas consisten en una multitud de filamentos de plasma cuyo diámetro es del orden de 100 μm y tienen una duración de 100 ns o menor. La duración y el diámetro dependen de la presión y el gas utilizados. A presiones más bajas los diámetros de los filamentos aumentan y tienden a ser más numerosos provocando una apariencia más difusa.

En el ciclo de vida de una microdescarga se pueden observar tres etapas:

- Formación de la ruptura eléctrica del espacio de descarga debido al intenso campo eléctrico aplicado.
- Transporte de la carga por medio de la formación del filamento de corriente.
- Excitación de átomos y moléculas presentes en el espacio de la descarga activando los diferentes mecanismos de reacción.

4.3 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS ELÉCTRICOS DEL REACTOR

Para poder determinar el valor de los parámetros es necesario utilizar un método de medida indirecto (Fernández J., 2005). Normalmente el más utilizado es el diagrama carga-voltaje o figuras de Lissajous. El esquema representado en la Figura 4.2 muestra los elementos del modelo eléctrico del reactor. Este método consiste en medir el voltaje ($V_{\text{Reactor}}(t)$) en el reactor y en determinar la cantidad de carga ($q_o(t) = C_m v_{C_m}(t)$) mediante la medida de la diferencia de potencial ($v_{C_m}(t)$) en un condensador auxiliar (C_m) conectado en serie con el reactor. Las señales se muestran en un osciloscopio en modo X-Y donde el eje X representa la señal v_{Reactor} y el eje Y para v_{C_m} . Las pendientes de la gráfica corresponden a los valores de las capacidades eléctricas equivalentes de la celda normalizadas al valor C_m .

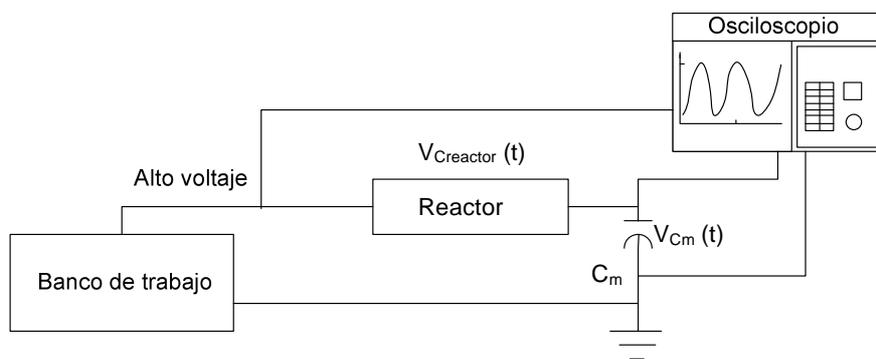


Figura 4.2.- Esquema de medición de los parámetros del reactor

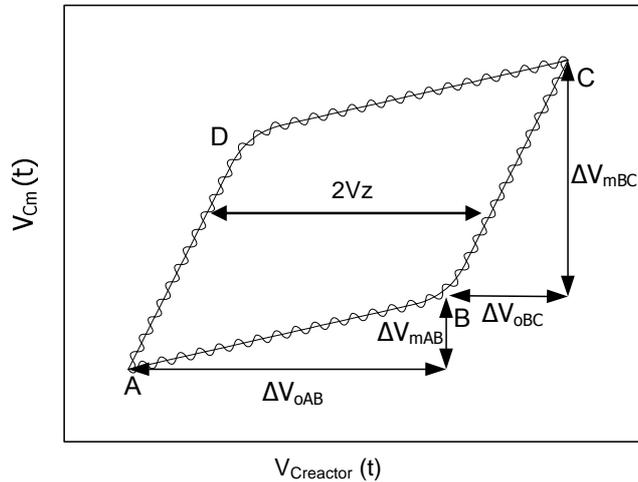


Figura 4.3.- Figura típica de Lissajous $V_{Cm}(t) - V_{Creactor}(t)$.

La Figura 4.3 es similar a un paralelogramo tipo que posee unos lados que representan los dos intervalos que existen debido a las microdescargas. El segmento de la recta AB corresponde al intervalo de pausa de la descarga. La cantidad de carga que pasa por la celda está representada por la ecuación siguiente:

$$\Delta q = C_{ad} \Delta V_{oAB} \quad \text{Ecuación 17}$$

donde C_{ad} es la capacitancia del reactor y ΔV_{oAB} es el cambio de voltaje en en dicho condensador durante el segmento AB.

La cantidad de carga que pasa por el condensador auxiliar C_m se define como:

$$\Delta q = C_m \Delta V_{mAB} \quad \text{Ecuación 18}$$

donde C_m es el condensador auxiliar de medición y ΔV_{mAB} es el cambio de voltaje en en dicho condensador durante el segmento AB.

Por lo tanto, la capacitancia C_{ad} se puede estimar a partir de las Ecuaciones 17 y 18.

$$C_{ad} = C_m \frac{\Delta V_{mAB}}{\Delta V_{oAB}}$$

Ecuación 19

donde ΔV_{mAB} es el cambio de voltaje en el condensador durante el segmento AB y ΔV_{oAB} es el cambio de voltaje en el reactor para el mismo segmento.

Para determinar los parámetros del modelo eléctrico del reactor se ha de seguir los siguientes pasos:

- El sistema se ha de conectar como se muestra en la Figura 4.2 El condensador de medición (C_m) se conecta en serie con la celda y se debe seleccionar en la base al máximo rango de entrada del instrumento
- Una vez el sistema esté conectado hay que proporcionar los voltajes necesarios para que la descarga se produzca.
- Por medio del osciloscopio y el gráfico en modo XY se pueden medir los voltajes del condensador $v_{C_m}(t)$ en el eje Y y de la celda $v_{C_{reactor}}(t)$ en el eje X.
- A través del osciloscopio se miden los incrementos de los voltajes ΔV_{oAB} , ΔV_{mAB} , ΔV_{oBC} y ΔV_{mBC} .
- Utilizando la Ecuación 19 se puede calcular la capacidad eléctrica equivalente. C_{ad}
- Para estimar V_z , que es el voltaje constante en el espacio de la descarga producido por los filamentos de corriente, se puede determinar de la intersección del paralelogramo con el eje X de la Figura 4.3.

4.3.1 Potencia

La potencia consumida en el reactor es proporcional al área de la figura Lissajous en referencia a la energía de descarga por ciclo (Aguilar, J, 2005). La potencia se obtiene multiplicando la energía de descarga por ciclo por la frecuencia fundamental del voltaje aplicado, siguiendo la expresión:

$$P = Wf$$

Ecuación 20

Donde W es la energía de descarga en cada ciclo y f es la frecuencia del voltaje aplicado.

Una alternativa para medir la energía de descarga por ciclo es medir el área de la figura de Lissajous resultante al medir el voltaje del reactor $v_{\text{Reactor}}(t)$ y el voltaje del condensador auxiliar C_m .

$$W = \int_{t_0 - T/2}^{t_0 + T/2} v_{\text{Reactor}} \times i_{\text{Reactor}} \times dt \quad \text{Ecuación 21}$$

La corriente en la celda es la misma que la que fluye por el condensador de medición auxiliar, expresándose como:

$$i_{\text{Reactor}} = \frac{dq}{dt} = C_m \frac{dv_{Cm}}{dt} \quad \text{Ecuación 22}$$

La energía se puede expresar combinando las Ecuaciones 21 y 22 como:

$$W = \int_{t_0 - T/2}^{t_0 + T/2} v_{\text{Reactor}} \times i_{\text{Reactor}} \times dt = \int_{t_0 - T/2}^{t_0 + T/2} v_{\text{Reactor}} \times C_m \times dv_{Cm} \quad \text{Ecuación 23}$$

donde v_{Reactor} es el voltaje en el reactor y dv_{Cm} es la diferencial del voltaje en el condensador de medición auxiliar.

Con la ayuda de un osciloscopio se pueden obtener los voltajes como una serie de valores obtenidos a partir de la Ecuación 23. La energía puede aproximarse mediante la siguiente ecuación:

$$W = C_m \sum_{i=1}^n (v_{cm(i+1)} - v_{cm(i)}) \frac{v_{\text{Reactor}(i+1)} + v_{\text{Reactor}(i)}}{2} \quad \text{Ecuación 24}$$

donde $v_{Cm(i)}$ es el i -ésimo voltaje medido en el capacitador auxiliar y $v_{\text{Reactor}(i)}$ es el i -ésimo voltaje aplicado al reactor.

4.3.2 Aplicaciones de la descarga de barrera dieléctrica

El reactor de descarga de barrera dieléctrica presenta un potencial industrial alto respecto otro tipo de configuraciones al poder operar a temperatura y presión ambiente lo que simplifica el modo de operación. La mayoría de las aplicaciones industriales de la descarga de barrera dieléctrica utilizan descargas tipo filamento que son aquellas pequeñas descargas del orden de μA en forma de filamentos que se forman en las placas o electrodos al aplicar un voltaje determinado. La aplicación industrial de la tecnología más extendida es la producción de ozono. No obstante, actualmente la descarga de barrera dieléctrica ha encontrado nuevas aplicaciones como el control de contaminantes, lámparas de excímer y pantallas de plasma, laser de CO_2 de descarga silenciosa y recubrimiento y modificación de superficies y el control de contaminantes (Kogelschatz, U., 2000).

5. OBJETIVOS

El objetivo general del trabajo de tesis doctoral presentado es el de estudiar y evaluar la aplicación de la fotocatalisis heterogénea como tecnología de tratamiento para el control de emisiones atmosféricas de COV y su combinación con otras tecnologías como la biofiltración o la descarga de barrera dieléctrica.

El desarrollo de este objetivo general se desarrolla en tres partes diferenciadas: fotocatalisis heterogénea, combinación con biofiltración y combinación con descarga de barrera dieléctrica. Para cada una de ellas se concretan diferentes objetivos parciales que se describen a continuación.

5.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

5.1.1 Reactor de geometría anular

- Diseño e implementación de un reactor fotocatalítico anular.
- Estudio de la influencia en el rendimiento del fotorreactor de los diferentes parámetros de operación y variables del sistema: Concentración del contaminante, humedad relativa, tiempo de residencia a volumen vacío e intensidad lumínica.
- Estudio y selección del conjunto de parámetros de operación que permitan optimizar la eficiencia de eliminación en el fotorreactor.
- Evaluación del rendimiento del sistema para contaminantes tipo. Determinación de la capacidad de eliminación de contaminante en función de la carga introducida y del tiempo de residencia a volumen vacío para tres compuestos tipo: acetato de butilo, tolueno y xileno.
- Evaluación de la eliminación conjunta de estos compuestos y comparación con el tratamiento individual de los mismos para determinar posibles efectos inhibitorios.
- Análisis cinético: selección del modelo cinético representativo del sistema.
- Estudio de la influencia del soporte empleado en el catalizador. Fibra de vidrio estructurada y lana de vidrio.

5.1.2 Reactor de geometría rectangular

- Diseño, implementación y puesta en marcha de un reactor fotocatalítico rectangular.
- Estudio y selección del conjunto de parámetros de operación que permita una mayor eficacia de eliminación.
- Estudio del rendimiento del sistema utilizando isovaleraldehído como contaminante. Determinación de la capacidad de eliminación en función de la carga del contaminante y del tiempo de residencia a volumen vacío.
- Comprobación de posibles efectos de la inhibición competitiva en la eliminación conjunta del isovaleraldehído con el ácido isovalérico.

5.2 COMBINACIÓN CON TRATAMIENTO BIOLÓGICO: BIOFILTRO

- Implementación y puesta en marcha del biofiltro. Caracterización y selección de los parámetros de operación del sistema para alcanzar el estado estacionario.
- Implementación del sistema biológico con pretratamiento fotocatalítico.
- Estudio de la influencia en el rendimiento biológico del pretratamiento fotocatalítico o fotocatalítico en el rendimiento del biofiltro.
- Seguimiento de la evolución de la población microbiana en el sistema y el efecto en la misma de la introducción del pretratamiento fotocatalítico.

5.3 COMBINACIÓN CON DESCARGA DE BARRERA DIELECTRICA

- Implementación y puesta en marcha del reactor de plasma de descarga de barrera dieléctrica.
- Estudio de la influencia de los diferentes parámetros de operación y variables del sistema.
- Estudio y selección del conjunto de parámetros de operación que permita obtener elevadas eficacias de eliminación.
- Evaluación de la capacidad de eliminación de isovaleraldehído en función de la carga de contaminante y del tiempo de residencia a volumen vacío.
- Implementación del sistema fotocatalítico en el reactor de descarga de barrera dieléctrica.
- Estudio comparativo del tratamiento de isovaleraldehído mediante tres métodos de tratamiento empleados: fotocátalisis, descarga de barrera dieléctrica y combinación de estas dos técnicas.

6. MONTAJES, MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente apartado se detallan los montajes y materiales de los reactores usados en las tres fases de investigación detallados en los objetivos. También se presentan las técnicas analíticas utilizadas, así como los métodos para medir y determinar los principales parámetros de operación de los distintos reactores.

6.1 MONTAJES Y MATERIALES

Durante el desarrollo experimental de este trabajo se han utilizado cuatro equipamientos distintos, dos reactores fotocatalíticos, uno anular y otro plano, un biofiltro y un reactor de descarga de barrera dieléctrica. Todos ellos se describen a continuación.

6.1.1 Montaje experimental del sistema fotocatalítico

6.1.1.1 Fotorreactor anular

Para llevar a cabo los experimentos a escala de laboratorio, se ha utilizado en la mayoría de los casos un fotorreactor anular de iluminación interna cuyo esquema transversal está representado la Figura 6.1. Esta configuración, descrita ampliamente en la bibliografía (Ao, C.H. y col, 2003; Kim, S.B. y col, 2002), minimiza el efecto pantalla al igual que el camino óptico generando un gran número de fotones activos, y por lo tanto, se considera una configuración óptima al presentar un rendimiento cuántico elevado.

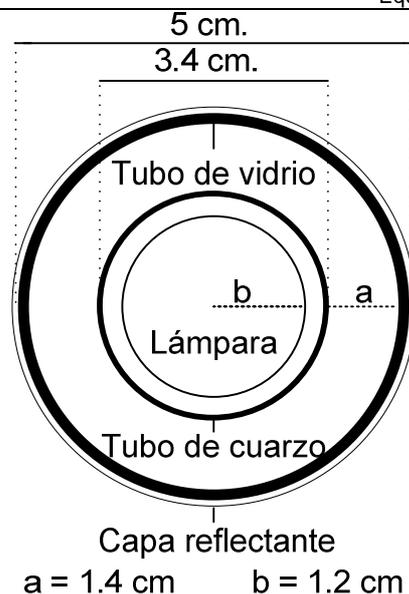


Figura 6.1.- Esquema transversal del fotorreactor anular diseñado.

El reactor fotocatalítico estaba constituido por un tubo exterior de vidrio de 1 200 mm de longitud, un espesor de 2.3 mm y un diámetro interno de 46 mm. El tubo interior de cuarzo estaba situado concéntricamente respecto al tubo exterior y medía 1 120 mm de longitud con un espesor de 1.3 mm y un diámetro externo de 34 mm. La utilización de cuarzo como material de construcción del tubo interior se debe a su baja absorción de la radiación ultravioleta, permitiendo que una mayor cantidad de luz emitida por la lámpara interactúe con el catalizador. El espacio confinado entre los tubos definió un volumen efectivo del reactor en 0.885 L. En la parte exterior del reactor de vidrio se hallaba dispuesta una capa de papel de aluminio encargada de retornar parte de los fotones que no han sido interceptados por el sistema, aumentando el rendimiento cuántico, además de proteger e impedir la difusión de la radiación ultravioleta en el entorno de trabajo. Los puertos de entrada y salida estaban situados en el tubo exterior, diagonalmente opuestos para permitir una mejor distribución del flujo de contaminante a lo largo del fotorreactor.

Una lámpara ultravioleta tipo C con longitud de onda de 254 nm (TUV TL-D 36W, Phillips, Holanda) encargada de suministrar la energía para fotoactivar el catalizador estaba situada en el espacio interior del tubo de cuarzo, en el centro coaxial del reactor.

En la Figura 6.2a se observan con detalle los elementos que conformaban el reactor desde una vista en planta a la izquierda mientras que en la Figura 6.2b se puede observar con detalle cómo quedaban situado el catalizador en el reactor tras su instalación.

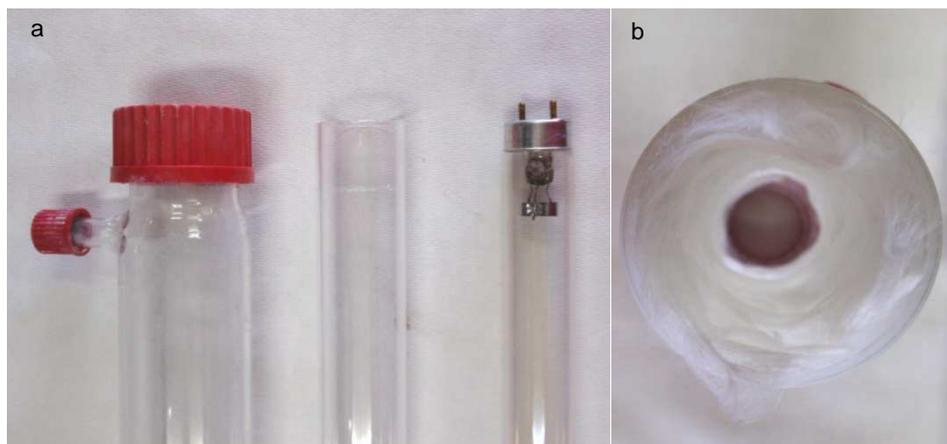


Figura 6.2.- Detalle de los diferentes componentes del reactor, de izquierda a derecha se observa el tubo de vidrio exterior, el tubo de cuarzo interior y la lámpara ultravioleta. b) Detalle del interior del reactor donde se observa el catalizador soportado.

El aire utilizado en los experimentos llegaba de un compresor (Hidrovane 04, CompAir, Reino Unido) que poseía dos etapas en serie para el acondicionamiento del aire a suministrar, filtrado para eliminar aceites y partículas, y secado para eliminar la humedad. La humedad relativa de este aire seco estaba en torno al 4 % en condiciones ambientales. Mediante controladores de flujo másico (EL-FLOW F-201AV, Bronkhorst Hi-Tec, Holanda) se fijaba y controlaba el caudal volumétrico de aire para trabajar con el tiempo de residencia a volumen vacío (TRVV) deseado. Este caudal se hacía pasar a través de un humidificador consistente en un recipiente plástico con capacidad máxima de 5 L de agua desionizada. El aire introducido en el humidificador, alcanzaba valores de humedad relativa de en torno al 70 – 75 % a temperatura ambiente. El aire húmedo se contaminaba con los disolventes seleccionados para cada estudio utilizando una bomba de jeringa de impulsión (NE 1000, New Era Pump Systems Inc., EEUU). Una vez el aire contaminado se hacía pasar por un tanque de homogeneización construido con un recipiente de 5 L de capacidad.

Para medir las concentraciones de COV de forma continua tanto a la entrada como en la salida del reactor se utilizaba un analizador de hidrocarburos totales (AHT) Durante el análisis del analizador de hidrocarburos totales se intercalaban medidas con el cromatógrafo de gases para identificar y comprobar la concentración de cada compuesto.

En la Figura 6.3 se muestra un esquema del montaje experimental utilizado para la realización de los diferentes experimentos llevados a cabo con el fotorreactor anular, donde se observan las líneas de entrada y salida al fotorreactor y el sistema de líneas y válvulas para llevar a cabo el seguimiento analítico en continuo.

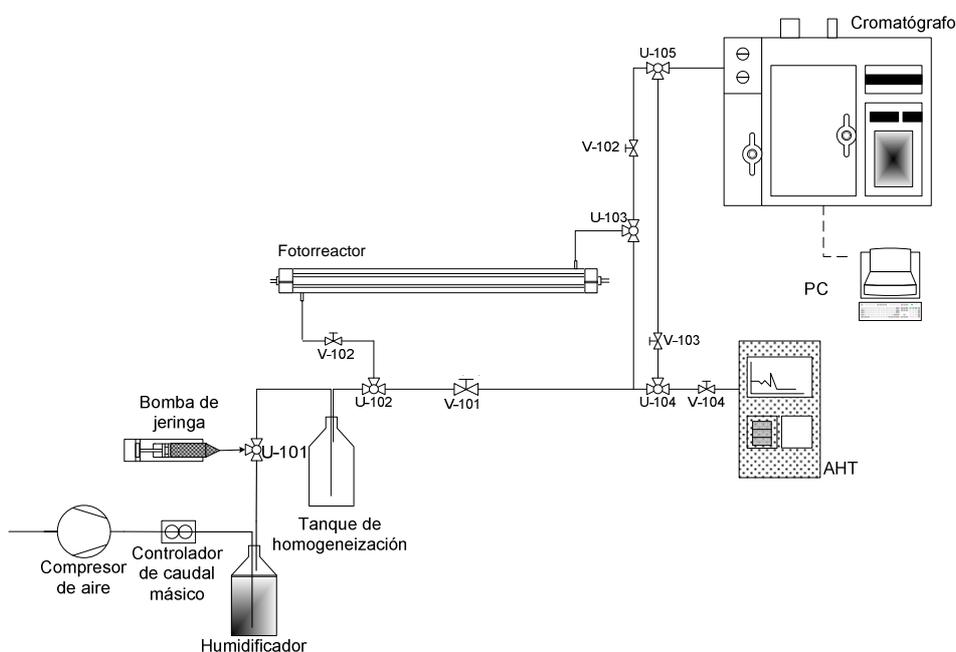


Figura 6.3.- Esquema del montaje experimental utilizado para el fotorreactor anular.

6.1.1.2 Fotorreactor rectangular

El reactor de geometría plana estaban constituido externamente por una cámara rectangular de polimetilmetacrilato cuyas dimensiones son 1 000 x 135 x 135 mm. En la parte interna del reactor estaban emplazadas dos láminas paralelas de polimetilmetacrilato de espesor 4 mm de iguales dimensiones. La distancia entre láminas era ajustable lo que permitía modificar la distancia entre ellas a voluntad.

En el centro del reactor se situaban 8 lámparas ultravioleta tipo A (PL-S 9W/10/4P, Phillips, Holanda) con el espectro centrado en 365 nm distribuidas equidistantemente con el fin de asegurar una buena distribución de la radiación. Cada lámpara se había conectado individualmente para poder variar la distribución e intensidad de la radiación en el reactor y poder observar su influencia sobre la velocidad de reacción. La lámina comercial preparada de fibra de vidrio (Ahlstrom, Finlandia) era un soporte comercial que incluía el catalizador con una concentración de TiO_2 de 13 g m^{-2} . La longitud de la lámina comercial era de 0.8 m, y se hallaba fijada sobre la cara interna de las dos láminas de polimetilmetacrilato, lo que otorgaba una superficie de contacto de 0.19 m^2 .

En la Figura 6.4 se observan con detalle los elementos que conformaban el reactor mediante una sección (parte superior de la figura), mientras que en la parte inferior, podemos observar con detalle cómo quedaban situados los elementos en el reactor tras su instalación.

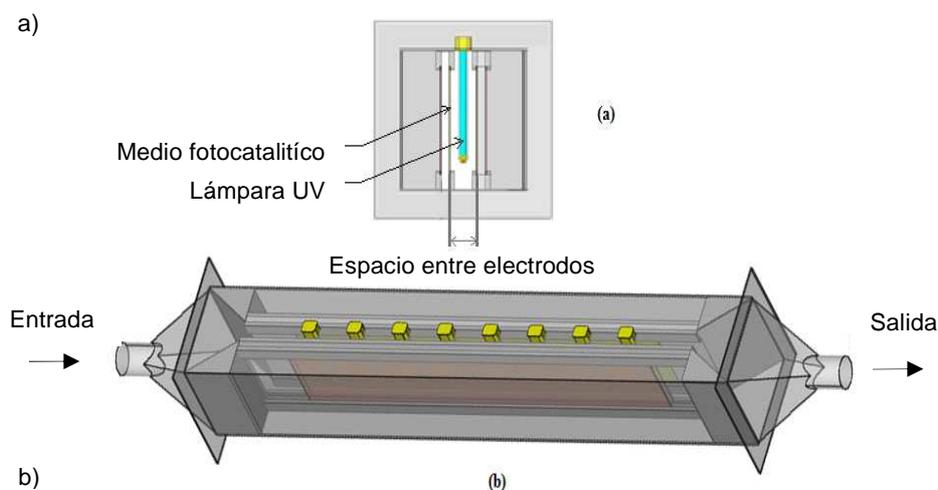


Figura 6.4.- a) Detalle transversal del reactor plano, b) Perspectiva global del reactor

El aire de alimentación del sistema de reacción se suministraba a partir de la red de aire comprimido con una humedad relativa de alrededor del 5 %. El caudal de aire de entrada se regulaba con un controlador de flujo másico (EL-FLOW F-201AV, Bronkhorst Hi-Tec, Holanda) alcanzando un valor máximo de $10 \text{ N m}^3 \text{ h}^{-1}$. Con el fin de poder ajustar la humedad relativa a un determinado valor de consigna (entre 5 y 90 %), parte

del caudal se derivaba a un sistema de humidificación formado por una columna que introduce agua a contracorriente con el aire mediante la acción de una bomba centrífuga. El aire era contaminado inyectando el compuesto orgánico volátil a través de una bomba de jeringa (Model 100 Series, Kd Scientific. EEUU) de recarga manual de 5 mL de capacidad. En la zona de mezcla se instaló un sistema de calefacción mediante resistencias eléctricas para favorecer la volatilización del COV y un venturi para mejorar la mezcla del mismo en la corriente de gas.

Tanto a la entrada como en la salida del reactor existían puertos de toma de muestra. Mediante una jeringa de extracción se recogía la muestra y era analizada en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama con columna capilar FFAP-CB Chrompack adaptada a ácidos grasos volátiles.

En la Figura 6.5 se muestra un esquema del montaje experimental utilizado para la realización de los diferentes experimentos llevados a cabo con el fotorreactor plano.

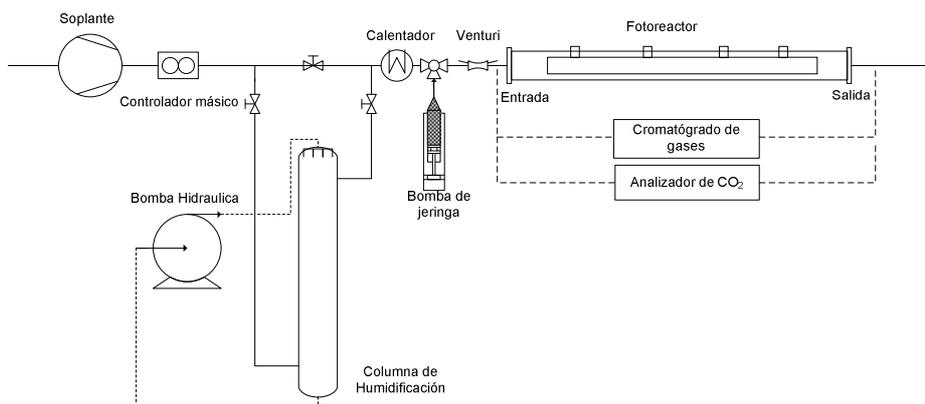


Figura 6.5.- Esquema del montaje experimental utilizado para el fotorreactor plano.

6.1.2 Montaje experimental del sistema biológico

Para llevar a término los experimentos a escala de laboratorio para la depuración de emisiones contaminadas con tolueno mediante biofiltración y la combinación de esta con un pretratamiento fotocatalítico o fotolítico se utilizó el sistema que se describe a continuación.

El biofiltro utilizado durante el estudio estaba fabricado con metacrilato, con una longitud de 97 cm y un diámetro interno de 13.6 m. En el interior del biofiltro se depositó el material de relleno donde se desarrollaban los microorganismos. Tanto en la parte superior como en la parte inferior del biofiltro se había instalado unas tapas de unos 10 cm de altura que aportaba un espacio adicional vacío que permitía una mejor distribución del gas contaminado y de los nutrientes, que se añadieron periódicamente, a través del biofiltro. Además, para favorecer esa distribución se había instalado entre las tapas y el biofiltro unas placas perforadas de metacrilato. El biofiltro estaba equipado con 5 puertos situados en la parte posterior para la toma de muestras gaseosas, localizados a una distancia de 0, 25, 50, 75 y 95 cm, siendo el primer puerto y el último el correspondiente a la entrada y a la salida del aire a depurar, respectivamente. Además, cada biofiltro disponía de 4 puertos localizados en la parte frontal a una distancia de 20, 40, 60 y 80 cm de la entrada de aire para la medición de la temperatura y la toma de muestras del material de relleno.

El caudal de aire se contaminaba con tolueno utilizando una bomba de jeringa de impulsión (NE 1000, New Era Pump Systems Inc., EEUU) y se introducía en la tapa superior del biofiltro. Se adoptó el esquema de alimentación por la parte superior junto con el riego periódico de agua y nutrientes porque proporcionaba un mejor control del contenido de humedad del material de relleno (Devinny, J.S. y col., 1999; Sharrefdeen, Z. y Singh, A., 2005). El modelo de bomba de jeringa seleccionado permitía realizar el llenado automáticamente. Para ello, el sistema de alimentación de compuestos orgánicos volátiles disponía de una válvula de tres vías accionada neumáticamente que conectaba la jeringa con el depósito que almacena el compuesto orgánico o con la conducción de tratamiento del gas.

Previamente a la mezcla del disolvente con la corriente de gas a tratar, el flujo de aire seco se hacía pasar por dos humidificadores conectados en serie con el objetivo de aumentar su contenido en humedad relativa hasta valores próximos a la saturación.

Con el objetivo de analizar la concentración de tolueno en la fase gas, el montaje experimental disponía de dos equipos de medida: un cromatógrafo de gases y un analizador de hidrocarburos totales. Además, el análisis de la concentración de CO₂ en aire se realizaba mediante un analizador de CO₂ por infrarrojos no dispersivo.

En la Figura 6.6 se muestra un esquema del montaje experimental del sistema combinado del biofiltro y el reactor fotocatalítico.

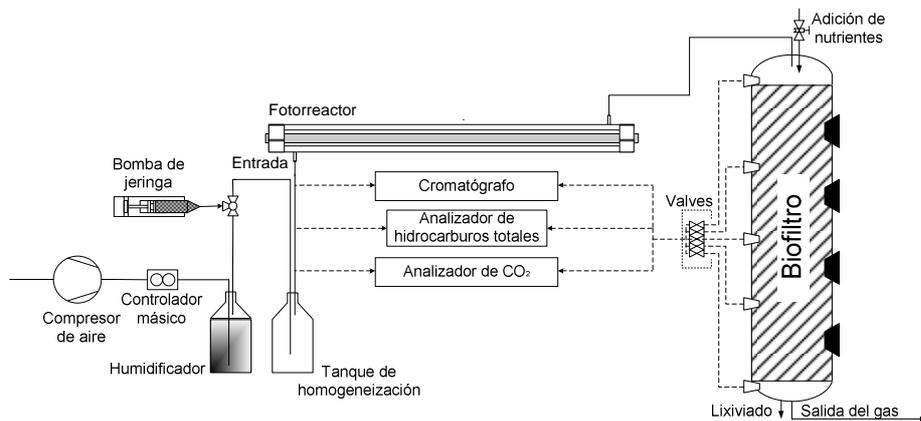


Figura 6.6.- Esquema del montaje experimental del sistema combinado del biofiltro y el reactor fotocatalítico.

6.1.2.1 Material de relleno para el biofiltro

Los materiales con alto contenido en materia orgánica son ampliamente utilizados como relleno de los biofiltros. Las aplicaciones de estos rellenos han sido comentadas en la revisión bibliográfica de los materiales realizada en el capítulo 3. El material de relleno utilizado fue una turba fibrosa suministrada por ProEco Ambiente (España) cuyas propiedades físicas y químicas se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1.- Propiedades físicas y químicas de la turba empleada como relleno.

Composición química por análisis elemental, % peso	
Carbono	48.5
Hidrógeno	5.8
Oxígeno	40.0
Nitrógeno	0.6
Azufre	0.1
Contenido en materia orgánica, %	95
Área superficial específica BET, m² g⁻¹	13.4
pH	4.8
Densidad, kg m⁻³	133
Capacidad de retención de agua, %	88

La turba seleccionada presenta un carácter ácido (pH = 4.8), así pues, antes de poder ser utilizada en los biofiltros fue necesario un pretratamiento o lavado con una disolución de NaOH diluida con posterior lavado con agua hasta alcanzar un valor de pH superior a 6.5 que nos permitía trabajar en valores cercanos a la neutralidad.

6.1.2.2 Composición de los nutrientes

La adición de nutrientes a los biofiltros se realizó por la parte superior del mismo y de forma periódica suministrando una disolución con efecto tampón que a su vez permitía controlar la humedad en el sistema. La disolución de nutrientes empleada se detalla en la Tabla 6.2 siendo su dosis de entre 300 - 700 mL cada 3 - 4 días.

Tabla 6.2.- Composición de la disolución de nutrientes.

Componentes mayoritarios	(g L⁻¹)	Oligoelementos	(µg L⁻¹)	Vitaminas	(µg L⁻¹)
K ₂ HPO ₄	3.84	Calcio	7500	Batacaroteno	20
KH ₂ PO ₄	1.94	Magnesio	2650	Vitamina B ₁	70
NH ₄ Cl	3.00	Hierro	700	Vitamina B ₂	70
		Yodo	8	Vitamina B ₆	95
		Zinc	550	Vitamina B ₉	10
		Selenio	3	Vitamina B ₁₂	50
		Molibdeno	3	Vitamina C	3000
		Cromo	2	Vitamina D	250
		Cobre	50	Vitamina E	500
				Biotina	2
				Niacina	900

6.1.2.3 Reactor de inoculación

Se realizó una inoculación de microorganismos adaptados específicamente al contaminante a degradar sobre la turba. Estos microorganismos fueron desarrollados en un reactor de siembra de 4 L de capacidad cuya procedencia era un fango activado de depuradora de aguas residuales. En el proceso de adaptación se mantuvo aerado el reactor mediante un difusor de burbuja fina instalado en la parte inferior encargado de aportar el oxígeno necesario a los microorganismos. El COV a degradar se introducía utilizando una bomba de jeringa (NE 1000, New Era Pump Systems Inc., EEUU) con un caudal de 1 mL h⁻¹. A lo largo de su crecimiento se realizó un seguimiento respirométrico (a partir de la variación de la concentración de oxígeno con el tiempo) y de los sólidos suspendidos en el sistema, controlando el crecimiento de éstos mediante una purga de fondo.

6.1.3 Reactor de descarga de barrera dieléctrica

El reactor de descarga de barrera dieléctrica consistió en una conducción rectangular. El material de construcción del armazón o parte principal del reactor era de polimetil metacrilato (PMMA). Dos placas de vidrio, se incorporaron dentro del canal para permitir colocar los electrodos y a su vez actuar como barrera dieléctrica. Además, la distancia entre las dos placas se podía modificar. Las dimensiones y el esquema del reactor empleado no se han podido detallar se mantienen confidenciales bajo patente.

El plasma no térmico se obtuvo al aplicar a los electrodos una alta tensión sinusoidal entre 0 – 60 kV (pico a pico) con una frecuencia de 50 Hz. Entre el electrodo exterior e interior se colocó un condensador de 700 pF y una conexión a tierra con la finalidad de recoger o determinar la carga transferida a través del reactor (método de Manley). El voltaje aplicado (V_{Reactor}) y la tensión de alta capacidad (V_{Cm}) utilizados eran medidos por sondas de alta tensión y registrados por un osciloscopio digital (Wave Surfer 24Xs, 200 Mhz, LeCroy, EEUU)

El procedimiento de alimentación de aire contaminado era idéntico al descrito en el apartado 6.1.1.2 referente al fotorreactor rectangular.

En la Figura 6.7 se muestra un esquema del montaje experimental utilizado para realizar los ensayos en el reactor de descarga de barrera dieléctrica.

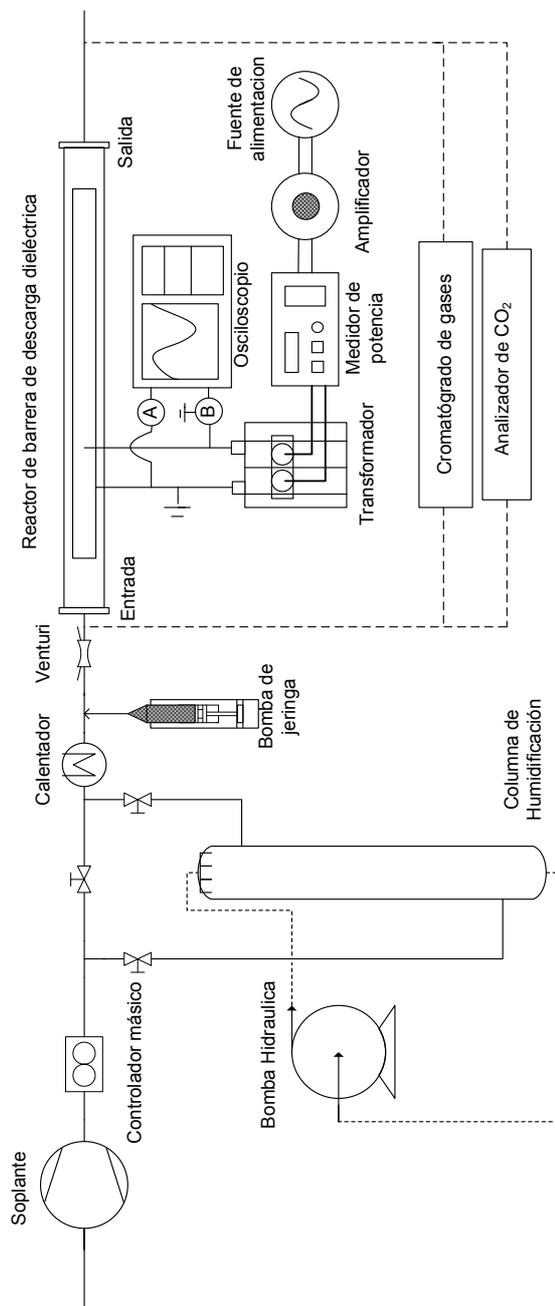


Figura 6.7.- Esquema del montaje experimental del reactor de descarga de barrera dieléctrica.

6.2 MATERIALES

6.2.1 Catalizador

El catalizador seleccionado para este trabajo fue dióxido de titanio (Aeroxide TiO₂ P25, Evonik Industries, Alemania). Este catalizador comercial posee una relación anatasa: rutilo del 80:20. La presencia de estas dos fases en el material le proporciona una elevada actividad fotocatalítica tal y como se ha descrito en sección 2.2. Su relativamente pequeño tamaño de partícula favorece el contacto entre el contaminante y el catalizador al presentando una elevada superficie. En la Tabla 6.3 se detallan las características del producto Aeroxide TiO₂ P25.

Tabla 6.3.- Características del catalizador TiO₂ Aeroxide P25

Propiedad	TiO ₂ P25
Área superficial específica (m ² /g)	3.84
Tamaño de partícula (nm)	21
Densidad (g/L)	130
Área específica (m ² /g)	50
pH	3.5-4.5
Pérdida tras secado (% en peso)	<1.5
Pérdida tras calcinación (% en peso)	2
TiO ₂ (% en peso)	>95.5
SiO ₂ (% en peso)	<0.2
Al ₂ O ₃ (% en peso)	<0.3
Fe ₂ O ₃ (% en peso)	<0.01

6.2.1 Tratamiento térmico del catalizador

Para preparar el catalizador soportado se realizaba un tratamiento térmico posterior para mejorar las propiedades fotocatalíticas y la adherencia sobre el material de soporte. El primer paso era eliminar el agua absorbida, para ello, se introducía el catalizador en una estufa y se incrementaba la temperatura paulatinamente de 25 a 120 °C. Tras este secado, se elimina el agua ligada a los grupos OH o a la red cristalina elevando la temperatura a unos 200 – 300 °C. Por último, se elevaba la temperatura a unos 350 °C para eliminar por combustión / oxidación los restos orgánicos u otras impurezas, temperatura que favorece cierta cristalización que mejora el rendimiento.

6.2.2 Material de soporte

6.2.2.1.1 Reactor de lecho o empacado

El reactor de lecho presentaba un tubo de vidrio exterior de diámetro interior de 37.5 mm y el tubo de cuarzo de dimensiones descritas anteriormente. El espacio creado entre el tubo de vidrio y cuarzo fue de 213.5 mL. El TiO_2 suministrado en polvo se prensó bajo presión de 5 toneladas para generar un sólido que tras su rotura se pasaba por un conjunto de tamices con tamaño de paso comprendido entre 0.2 y 1 mm, El espacio anular fue ocupado por 238 g de catalizador particulado.

6.2.2.1.2 Reactor de película o film

Este sistema está constituido por una película de catalizador adherido en la parte interna del tubo de vidrio externo. Para ello se utilizó el método de recubrimiento por inmersión (Kim, S.B. y col., 2002; Portela, R. y col., 2007) que consistía en la generación del film interior mediante la retirada lenta y constante de la disolución de dióxido de titanio al 10 % en peso.

La técnica más sencilla (Chang, C.P. y col., 2005) consiste en generar una suspensión con un 10 % en peso de dióxido de titanio con agua destilada. Una vez rellenado el espacio anular con esta disolución, se retira lentamente a la vez que se va adhiriendo la disolución a la pared creando una película uniforme en la pared interna. Una vez retirada por completo la disolución, se seca el reactor a 110 °C durante una hora.

Se puede encontrar en la bibliografía diversos procedimientos (Kim S.B. y col., 2002) que modifican el proceso añadiendo otros productos para mejorar la adherencia de la disolución en la superficie. Para preparar el reactor de película se siguió el procedimiento de recubrimiento por inmersión (Kim, S.B. y col., 2002). Este procedimiento constaba de tres pasos, en el primero se preparaba una disolución con 34.6 g de alcohol isopropílico (IPA anhídrico 95 %, Aldrich, EEUU), 6.9 g de tetraetil ortosilicato (TEOS 98 %, Aldrich, EEUU) y 3.46 g de dimetoxi dimetil silano (DMDMS 95 %, Aldrich, EEUU). En el segundo paso, la disolución se mezclaba y se dejaba durante una hora a 5 °C con otra disolución con 34 g de IPA, 1.7 g de agua desionizada y 0.103

g de ácido nítrico. Por último, en el tercer paso, se mezclaba 77.8 g de la disolución resultante del paso dos con una disolución que contenía 43 g de TiO₂ (Aeroxide TiO₂ P25, Evonik Industries, Alemania), 130 g de agua desionizada y 52 g de IPA. Esta última disolución se dejaba durante 60 minutos a 5 °C que posteriormente se agitó durante 3 horas. El reactor se llenaba con esta última disolución y se vacía despacio para dejar una capa fina en la pared del vidrio. Para finalizar se dejaba secar para conseguir una mejor adherencia.

6.2.2.1.3 Reactor con catalizador soportado sobre fibra de vidrio

En esta tercera configuración el catalizador se depositó sobre un material que realizó la función de matriz al soportar el catalizador. Este soporte se impregnaba con una disolución de TiO₂ (Aeroxide TiO₂ P25, Evonik Industries, Alemania) en agua destilada en una proporción del 5 % en peso del catalizador. Tras introducir la fibra de vidrio en la disolución se extraía el material recubierto para secarlo durante una hora en una estufa a 120 °C. Para fijar el catalizador a la fibra de vidrio se calcinó a 350 °C durante 3 horas.

Durante esta fase se emplearon dos tipos diferentes de materiales de fibra de vidrio como soporte. El primer material que se utilizó fue fibra de vidrio en forma de fibras desestructuradas tipo hebra de lana (TiO₂/L) (Scharlau, España) mientras que el segundo material era una lámina comercial de fibra de vidrio fijas y entrecruzadas formando una estructura laminar, TiO₂/M (300-125-1M, Jordi Sagristà, España).

Tabla 6.4.- Nomenclatura del material empleado.

Material de soporte	Hebra de lana	Fibra estructurada
Catalizador	TiO ₂ Degussa P25	TiO ₂ Degussa P25
Nomenclatura	TiO ₂ /L	TiO ₂ /M

6.2.3 Compuestos

Los compuestos utilizados durante los distintos capítulos de la tesis fueron seleccionados como habituales y mayoritarios en los distintos sectores industriales en los que la emisión de compuestos orgánicos volátiles es significativa, y por tanto necesaria la aplicación de medidas para el control. Acetato de butilo, tolueno y xileno

han sido seleccionados como compuestos habituales en las emisiones de los procesos productivos del mueble, pintura, recubrimientos (Martínez-Soria, V. y col., 2009), y el isovaleraldehído como compuesto presente en algunos en la emisiones farmacéuticas, pesticidas, disolventes y suavizantes (Screening Information Data Set, Organization for Economic Cooperation and Development, 2011).

En la siguiente tabla se presentan las propiedades físicas de los diferentes compuestos (Perry, R.H y col., 1997; Instituto Nacional de Seguridad y Higiene en el Trabajo, 2010).

Tabla 6.5.- Propiedades físicas de los contaminantes representativos

Propiedad	Acetato de butilo	Tolueno	Xileno	Isovaleraldehído
Fórmula química	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₅ H ₁₀ O
Número CAS	123-86-4	108-88-3	108-38-3	590-86-3
Peso molecular, g mol ⁻¹	116.16	92.13	106.16	86.13
Punto de ebullición, °C ^(a)	126.0	110.8	139.3	91-93
Densidad relativa del líquido ^(b)	0.882	0.866	0.864	0.800
Presión de vapor a 20 °C, Pa	1136	2910	836	3999
Solubilidad en agua, g L ⁻¹	7 (a 20 °C)	0.5 (a 16 °C)	Insoluble	15 (a 20 °C)
Punto de inflamación, °C	22	4	27	-1
Temperatura de autoignición, °C	420	480	527	*
Límite de explosividad, % vol	1.1-7.6	1.1-7.1	1.1-7	*

^(a) para 1 atm. ^(b) a 20 °C y referida al agua a 4 °C * sin datos

Del análisis de las propiedades físicas de los compuestos seleccionados se puede destacar la mayor solubilidad en agua de los compuestos oxigenados.

Los límites de exposición a los compuestos en el lugar de trabajo se presentan en la Tabla 6.6 donde se muestran los valores establecidos en el Estado Español por el Instituto Nacional de seguridad y Higiene en el trabajo, de acuerdo con la Directiva 98/24/CE. En esta tabla se presentan los valores ambientales de exposición diaria (VLA-ED) como media de una jornada de trabajo de 8 horas, y los valores ambientales de exposición de corta duración (VLA-EC) para un periodo de exposición de 15 minutos.

Tabla 6.6.- VLA-ED y VLA-EC de los compuestos seleccionados. Del Instituto Nacional de Seguridad y Higiene en el Trabajo.

Compuestos	VLA-ED, mg m ⁻³	VLA-EC, mg m ⁻³
Acetato de butilo	724	965
Tolueno	192	384
Xileno	224	442
Isovaleraldehído	*	*

* sin datos

6.3 PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

6.3.1 Determinación de la concentración de COV en el aire

La medida de las concentraciones de COV en el aire se ha realizado utilizando dos equipos distintos: el analizador de hidrocarburos totales y el cromatógrafo de gases.

6.3.1.1 Analizador de hidrocarburos totales

Las concentraciones de COV se midieron frecuentemente utilizando un analizador de hidrocarburos totales (AHT) (Nira Mercury modelo 901, Spira Sarco, Italia) equipado con un detector de ionización de llama y una bomba integrada para introducir la muestra de gas. Este equipo se calibraba periódicamente utilizando, según el rango de medida de concentraciones de COV, dos balas de una mezcla sintética estándar de propano en nitrógeno gas (Carburos Metálicos, España) de 1 000 y 5 000 ppm_v de concentración (1 473 y 7 363 mg C m⁻³ respectivamente). El analizador de hidrocarburos totales se calibraba mensualmente y se validaba el calibrado cada semana.

El equipo realizaba una medida cada 6 s. y se utilizaba para determinar de forma dinámica las concentraciones de entrada, y salida del reactor fotocatalítico anular y, además, para determinar las concentraciones de COV en el biofiltro tanto en la entrada como en la salida y en los puertos intermedios.

6.3.1.2 Cromatógrafo de gases

Para determinar la composición y concentración de las mezclas de los compuestos en el aire se utilizó un cromatógrafo de gases (7890, Agilent Technologies, EEUU) equipado con una válvula de inyección automática de gases, detector de ionización de llama con helio de gas portador. Los parámetros establecidos para realizar los análisis se pueden observar en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7.- Características del cromatógrafo y condiciones de análisis.

Parámetro	7890 Agilent Technologies
Volumen de inyección	1.00 mL
Columna	Capilar HP-5
Dimensiones	30m x 0.32 mm x 0.25 μ m
Gas portador/ Caudal	Helio/ 2.12mL min ⁻¹
Presión/ Split ratio	10 psi/ 2:1
Detector	FID
Caudal hidrogeno	30 mL/min
Caudal aire	400 mL/min
Temperatura de inyección	180 °C
Temperatura horno	50 °C
Temperatura detector	250 °C

Este equipo se calibraba periódicamente utilizando una bala patrón sintética (Carbuos Metálicos, España) de acetato de etilo (750 ppm) y tolueno (750 ppm). El calibrado del cromatógrafo frente al resto de los compuestos utilizados en el trabajo se realizaba analizando la respuesta relativa del cromatógrafo a muestras que contienen composiciones conocidas del compuesto correspondiente y acetato de etilo o tolueno.

El isovaleraldehído y el ácido isovalérico se analizaron por cromatografía de gases (GC Termo Focus, EEUU) equipado con un detector de ionización de llama (FID). La columna cromatográfica es una columna capilar FFAP-CB Chrompackt 25 m de largo, especialmente adaptado para la separación de ácidos grasos volátiles (AGV). El gas portador utilizado es el nitrógeno. Todas las inyecciones se realizan manualmente con una jeringa de 250 μ L.

6.3.2 Determinación de la concentración de dióxido de carbono en el aire

La medida de dióxido de carbono en las corrientes de entrada y salida se utilizó como parámetro de control para contrastar el rendimiento de los sistemas de reacción, relacionado con la respiración celular de los microorganismos, y con la mineralización u oxidación total de los compuestos orgánicos a dióxido de carbono y agua en el reactor fotocatalítico. Las medidas se realizaron con el equipo base (MI 70, Vaisala, Finlandia) de parámetros ambientales al que se acopló el sensor de infrarrojo de CO₂ (GMP 222, Vaisala, Finlandia), con un intervalo de concentración de entre 0 y 3 000 ppm_v. El analizador dispone de un filtro de partículas integrado junto a un filtro de gel de sílice en la entrada para atrapar la humedad presente en el aire.

Para el calibrado del detector se utilizaba una bala patrón (Carburos Metálicos, España) de una mezcla sintética de CO₂ y aire sintético con un valor de concentración de CO₂ de 2 018 ppm_v.

6.3.3 Caudal de aire

El caudal de entrada a los diferentes reactores se comprobaron periódicamente por duplicado mediante un gasómetro (BK-G4, Kromschroeder, Alemania) de intervalo de medida de 0.04 a 6 m³ h⁻¹ de caudal mínimo y máximo, respectivamente. Para la regulación y control del caudal se utilizó un controlador másico (EF-Flow, Bronkhorst hi-tec, Holanda).

6.3.4 Pérdida de presión

La pérdida de presión a través de los reactores del laboratorio se midió con un manómetro digital (MP101, KIMO Instruments, España) con un sensor de presión con un rango de medida de 0 a ± 2 000 mbar.

Las medidas se realizaron cada vez que se cambiaba o modificaba la configuración del sistema para los reactores fotocatalíticos. Para el biofiltro se realizaba un seguimiento diario de la pérdida de presión.

6.3.5 Humedad relativa

Al equipo base de medida (MI70, Vaisala, Finlandia) de parámetros ambientales se acopló el sensor de humedad relativa (HMP75B, Vaisala, Finlandia) El sensor es capaz de medir un rango de 0 a 100 % de humedad relativa con una temperatura ambiente de -20 a 60 °C.

Las medidas se realizaban en cada experimento para comprobar que se realizaban bajo las mismas condiciones tanto para la entrada como para la salida con y sin humidificador.

6.3.6 Radiación ultravioleta

La radiación de luz ultravioleta C (TUV TL-D 36W, Phillips, Holanda) se determinó con un radiómetro de UV (UV radiometer UM-10, Minolta, Japón) equipado con un sensor de radiación ultravioleta C (UM-250). Este sensor captura la radiación ultravioleta entre 220 y 300 nm.

6.3.7 Temperatura

Para determinar la temperatura se utilizó un termopar tipo K (1314-2 channel, RS thermometer, Reino Unido). El control de la temperatura se realizó en la entrada, tres puntos intermedios de control y en la salida del reactor fotocatalítico.

La temperatura del material de relleno en el biofiltro se determinó usando termistor de temperatura (107, Cambell Scientific, EEUU). El control diario de la temperatura se realizaba en el primer y último cuarto del biofiltro.

6.3.8 Determinación de la concentración celular

La determinación de la concentración celular en el biofiltro se realizó mediante la técnica de recuento por tinción con fluorocromos. Concretamente se ha utilizado el reactivo de viabilidad celular Live/Dead BacLight™ bacterial viability kit L7012 (Invitrogen, EEUU) que permite el recuento simultáneo de bacterias viables y no viables. El procedimiento implementado fue el desarrollado por Álvarez-Hornos y col. (2009).

6.3.8.1 Toma y preparación de muestras

Es necesario extraer las bacterias adheridas a la superficie del relleno para poder realizar el recuento. El método de extracción de bacterias seleccionado fue el de trituración mecánica a alta velocidad. Esta técnica presenta buenos resultados para turba comparándola con otros métodos como la agitación y la aplicación de ultrasonidos (Khammar, N. y col., 2004). Para la extracción y disgregación de los microorganismos se utilizó un triturador mecánico Ultra-Turrax (T18, IKA-Werke, Alemania) con 6 velocidades de trituración. La trituración se realizó refrigerada y en dos etapas en serie.

- Trituración a 14 000 rpm durante 1 minuto.
- Trituración a 24 000 rpm durante 3 minutos.

Las muestras de turba para el recuento celular se obtuvieron de los cuatro puertos del biofiltro. La muestra de turba se cortaba con tijeras para conseguir una buena homogeneización. De la turba cortada y homogeneizada se pesaba 0.5 g, se añadían a un tubo de centrifuga que contenía 20 mL de disolución tampón de hexametáfosfato de sodio al 1 % previamente esterilizada (120 °C durante 30 minutos). Se procedía a la extracción de las células siguiendo las dos etapas evitando el calentamiento de la muestra debido al rozamiento introduciendo la muestra en un baño de agua fría durante el proceso. De esta manera se evitaba la mortalidad de las bacterias. Como los resultados de concentración celular se expresaban en bacterias por gramo de turba seca, era necesario conocer el contenido en humedad del relleno en cada una de las muestras. Así pues se determinaba el contenido de humedad de la turba por gravimetría mediante secado a pesada constante.

Una vez la muestra está triturada, se dejaba decantar 3 minutos para separar los restos de turba. Transcurrido este tiempo se tomaba 1 mL del líquido sobrenadante y se centrifugaba a 80 rpm durante 60 s. Se aplican 3 o 4 diluciones seriadas 1:10 al sobrenadante de la centrifugación dependiendo de la concentración de microorganismos esperada.

6.3.8.2 Tinción de la muestra mediante Live/Dead BacLight™

Para realizar la tinción se utilizaba una mezcla 1:1 en volumen de los dos componentes del reactivo: SYTO 9 y yoduro de propidio. La cantidad de reactivo de tinción recomendada por el proveedor era de 3 μ L por mililitro de muestra a teñir. La disolución resultante se incubaba durante 15 minutos en agitación (1 000 rpm) y en oscuridad. Transcurrido el tiempo de tinción, se realizaba el filtrado de un volumen de 0.8 mL de muestra teñida. El filtrado se efectuaba en una rampa de filtrado a vacío empleando un microfiltro negro de policarbonato con un tamaño de poro de 0.2 μ m (Millipore GTBP, EEUU). El filtro se lavaba tres veces con adiciones sucesivas de 5 mL de agua destilada esterilizada. Una vez la muestra estaba filtrada y lavada, el filtro se montaba en una lámina portaobjetos de microscopía (76x26x1 mm), se añade una gota de aceite de montaje (Invitrogen, EEUU) y se cubre con un cubreobjetos (24x24 mm).

6.3.8.3 Recuento celular en microscopio de fluorescencia

El recuento celular de los filtros montados en los portaobjetos se realizaba con un microscopio de fluorescencia (Eclipse E800, Nikon, Japón) que pertenece al Servei Central de Suport a la Investigació Experimental de la Universitat de València. El microscopio estaba equipado con dos filtros de excitación apropiados para visualizar los componentes del reactivo live/Dead BacLight™. El recuento de células vivas (coloreadas en verde) se hizo con un filtro azul (B-2A, excitación en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 450 y 490 nm), y el recuento de células muertas (coloreadas en rojo) se realizaba con un filtro de excitación verde (G-2ª, intervalo de longitudes de onda comprendido entre 510 y 560 nm). Los recuentos se efectuaron utilizando el objetivo de 100x aumentos y una vez enfocada la muestra se contaban 10 campos. El recuento se hacía por triplicado para cada muestra.

6.3.9 Observación por microscopía electrónica de rastreo

La observación del catalizador soportado se realizó utilizando un microscopio electrónico de rastreo (S4100, Hitachi, Japón) propiedad del Servei Central a la Investigació Experimental de la Universitat de València. El equipo contaba con un cañón de emisión de campo, un detector de electrones retrodispersados AURATA, un sistema de captación de imágenes EMIP 3.0 y un sistema de microanálisis RONTEC.

Previamente a la observación con el microscopio, las muestras del catalizador soportado se deshidratava con disoluciones alcohólicas, se fijaba la placa metálica y finalmente se realizaba el recubrimiento metálico con oro-paladio en atmósfera inerte de argón.

6.3.10 Identificación de compuestos por espectroscopía de masas

La identificación y cuantificación de los COV y sus principales productos y subproductos en las emisiones se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de masas (5973N, Agilent Technologies, EEUU) acoplado a un cromatógrafo de gases (6890N, Agilent Technologies, EEUU) equipado con una columna capilar HP-5MS (30m x 0.25mm x 0.26 μ m, Agilent Technologies, EEUU). El gas portador fue el helio con una velocidad de flujo de 4.4 cm³ min⁻¹. La temperatura del inyector fijada era de 250 °C. La identificación de los compuestos se basó en los patrones de su fragmentación y por comparación de sus espectros de masas con la base de datos con la V2.0 NIST y biblioteca de espectro de masas Wiley.

7. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Una de las fuentes industriales más importantes de emisión de compuestos orgánicos volátiles está relacionada con las aplicaciones de pintado y recubrimiento de superficies. Este tipo de aplicaciones emplea disolventes que contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles. Dependiendo del tipo de práctica y recubrimiento, entre un 70 y un 90 % del fluido aplicado termina en el aire como emisión gaseosa de compuesto orgánico volátil. Estas emisiones están compuestas, tanto por compuestos hidrofóbicos (por ejemplo, tolueno y xileno) como hidrofílicos (por ejemplo, acetato de butilo). El estudio y desarrollo de las metodologías que permiten controlar este tipo de emisiones resulta por tanto de gran interés. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea se ha mostrado como una técnica prometedora para la eliminación de COV en el aire, en particular para concentraciones no muy elevadas de contaminantes.

El propósito de esta parte del trabajo ha sido estudiar la eliminación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos representativos en un reactor continuo a escala de laboratorio. En este sentido, los compuestos objeto de estudio fueron acetato de butilo, tolueno, xileno, isovaleraldehído y ácido isovalérico como compuestos representativos de diferentes sectores industriales como el del mueble, pintura, recubrimiento, pesticidas y farmacéutico. Los resultados incluidos en el trabajo presentan especial interés dado que la eliminación fotocatalítica de estos compuestos ha sido escasamente referenciada en la bibliografía o al menos, en ensayos similares a los propuestos (Ao C.H. y col., 2003; Boulamanti, A.K. y col., 2008).

El estudio se realizó en dos fases. En una primera fase se puso en marcha un fotorreactor anular para la eliminación de acetato de butilo, tolueno, xileno presentes como contaminantes únicos en el aire, así como la mezcla de estos compuestos. En una segunda fase, se diseñó un reactor rectangular para la eliminación de isovaleraldehído mediante fotocatalisis. En ambas fases y tras un proceso de montaje, puesta en marcha y optimización del sistema experimental, se evaluó la influencia de variables como la concentración de contaminantes y el caudal de gas. También se estudió la influencia de la humedad relativa del aire y la intensidad de la luz UV en la degradación de los compuestos objetivo. Tras evaluar los parámetros de operación en el caso del reactor anular, se comparó el rendimiento ofrecido por dos materiales basados en fibra de vidrio como soportes del catalizador. Por último, se realizó un estudio cinético, obteniéndose los parámetros de la ecuación de velocidad, basado en el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

En el capítulo 6, Montajes, Materiales y Métodos, se describen los montajes experimentales, esquematizados en las Figuras 6.3 y 6.5, utilizados durante esta fase de experimentación, es decir, los reactores fotocatalíticos anular y rectangular, respectivamente.

7.1 PLAN DE TRABAJO

A continuación se describe el plan de trabajo seguido en el estudio del proceso fotocatalítico realizado, en primer lugar sobre el reactor anular y posteriormente sobre el reactor de geometría rectangular.

7.1.1 Reactor de geometría anular

7.1.1.1 Estudio y selección de la configuración del reactor anular

Durante este estudio, se planificó un ensayo para determinar la configuración más adecuada para realizar los ensayos posteriores. Inicialmente, se probaron tres configuraciones diferentes en el diseño del reactor anular que contemplaban tres formas distintas de mantener el catalizador en el interior del reactor. Las configuraciones utilizadas para llevar a cabo la puesta en marcha han sido: la de lecho empacado, soportado sobre lana de vidrio y, por último, formando una película o film sobre el cilindro exterior. Para comparar las configuraciones se evaluaron dos parámetros críticos como son la pérdida de presión y la actividad. Para determinar la pérdida de presión de los distintos tipos de reactores se aplicaron caudales de entrada de entre 0 y 520 L h⁻¹. Los estudios para evaluar la actividad fotocatalítica del reactor consistieron en realizar experimentos preliminares para cada uno de ellos con un caudal común de 520 L h⁻¹ y una concentración de entrada de entre 100 y 250 mg C m⁻³, dependiendo del tipo de reactor y cantidad de catalizador introducido. El compuesto orgánico volátil utilizado para este ensayo fue una mezcla de tolueno, acetato de butilo y xileno en una relación másica de 1:2:1. Para evitar la posible influencia de una desactivación del catalizador por formación de depósitos, tras cada experimento se realizaba una regeneración del catalizador empleando una corriente de aire húmedo y radiación ultravioleta durante al menos dos horas. Esta metodología ya ha sido descrita por otros investigadores demostrando su eficacia (Chang, C.H. y col., 2005). En nuestro caso pudimos comprobar que se obtenían idénticos resultados al repetir experimentos consecutivos, lo

que sugiere la inexistencia de una desactivación apreciable del catalizador y por tanto, la metodología parece que fue adecuada para este fin.

La repetitividad de los experimentos fue estudiada mediante la repetición de un experimento de control no consecutivo. En este experimento de control se seleccionó el tolueno como compuesto orgánico volátil de referencia con concentración de entrada de 200 mg C m^{-3} y un tiempo de residencia de 6 s con una humedad relativa aproximada del 70 %. De este modo, también se pudo descartar la existencia de una posible desactivación apreciable durante todo el conjunto de series experimentales.

7.1.1.2 Estudio de los parámetros de operación.

En esta fase se realizó un estudio de la influencia de la variación de los parámetros de operación sobre el sistema. Para ello y después de asegurar una estabilidad en la concentración de entrada al sistema, se estudió el efecto de concentración de entrada, tiempo de residencia a volumen vacío, humedad relativa e intensidad lumínica. En esta fase también se determinó el perfil de temperatura a lo largo del reactor y la repetitividad antes mencionada.

Para comprobar el efecto de cada elemento del reactor sobre la intensidad de luz que se emitía y/o transmitía, se midió el flujo de radiación en los diferentes elementos del reactor fotocatalítico mostrándose en la Tabla 7.1 los valores obtenidos.

Tabla 7.1.- Potencia e intensidad lumínica de la lámpara UV 254 nm (TUV TL-D 36W, Phillips, Holanda)

	Intensidad de luz* mW cm^{-2}	Potencia lumínica W
Lámpara	20.1	19.7
Lámpara + Tubo de cuarzo	16.2	19.40
Lámpara + Tubo de cuarzo + Catalizador soportado	<0.1	<0.2
Lámpara +Tubo de cuarzo + +Catalizador soportado + Tubo de vidrio	<0.001	<0.0002

* Determinado con el equipo UV radiometer UM-10, Minolta, Japón

Comparando el valor nominal de consumo eléctrico de esta lámpara al 100 % de funcionamiento (36 W) con el valor de potencia lumínica (19.7 W) se puede apreciar un rendimiento de la lámpara en torno al 50 % que es un valor razonable teniendo en cuenta que se trata de una lámpara de descarga, de elevada eficiencia.

La diferencia de intensidad observada entre la luz emitida por la lámpara y la que atraviesa el tubo de cuarzo se puede considerar despreciable, observándose que la fase que absorbe la mayoría de la radiación es la que contiene el catalizador soportado. La mayoría de los experimentos se llevaron a cabo con la misma intensidad de luz en la superficie del catalizador, alrededor de 16.2 mW cm^{-2} .

La determinación experimental de la concentración de los compuestos orgánicos contaminantes mostró una gran dispersión en los ensayos iniciales para un determinado punto de consigna. Para reducir esta dispersión, se instaló un tanque de homogeneización con un volumen de 5 L. Como se muestra en la Figura 7.1, donde se representa la concentración de COV frente al tiempo para una concentración de entrada teórica de 100, 200, 300, y 600 mg C m^{-3} , la variación de la concentración es mayor cuando menor es la concentración de consigna debido a que el sistema de inyección de COV en la corriente de aire, es más estable a caudales altos, inyectando de forma constante el compuesto orgánico. Tras el sistema de homogeneización se consigue reducir la dispersión en la concentración de entrada para todas las concentraciones ensayadas, obteniendo una reducción considerable de la dispersión de la concentración de entrada, especialmente en las concentraciones más bajas.

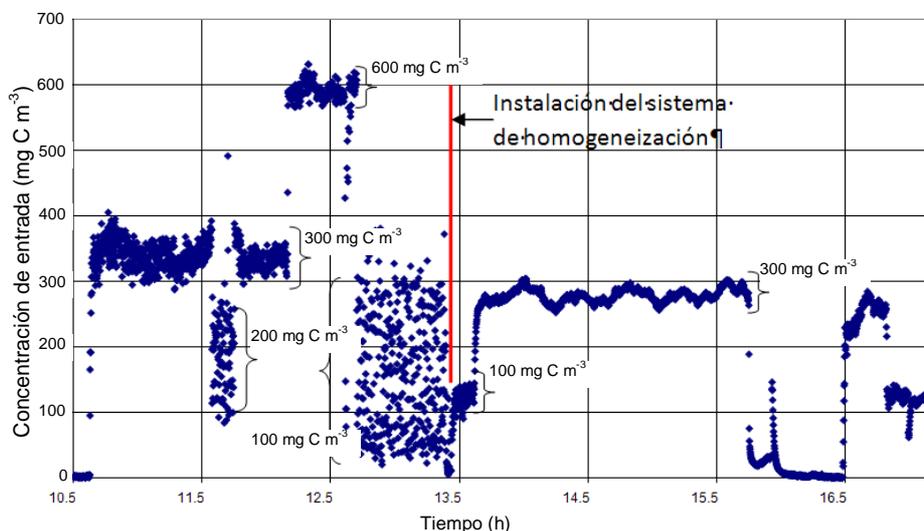


Figura 7.1.- Efecto del sistema de homogeneización para un caudal de 520 L/h. Medidas realizadas con el AHT. Los valores en el interior de la gráfica son valores nominales de concentración.

Para determinar el efecto del vapor de agua se llevaron a cabo experimentos con diferentes niveles de humedad relativa (HR). Para cada compuesto se mantuvieron constantes el resto de parámetros y se variaron los valores de humedad relativa entre 4 y 75 %. Para ello, se dispuso de una corriente de aire relativamente seca procedente del compresor, con un valor de humedad relativa del 4 % y una corriente húmeda con valores en torno al 75 % obtenida mediante el uso de un humidificador. Para obtener valores intermedios de humedad relativa bastaba con realizar la pertinente mezcla entre estas.

En el estudio del efecto de la intensidad de la radiación ultravioleta sobre la actividad catalítica se empleó tolueno como compuesto orgánico volátil objetivo. Manteniendo el resto de parámetros constantes (el tiempo de residencia a volumen vacío, la concentración de entrada y la humedad relativa...), se modificó la intensidad lumínica usando un regulador de potencia eléctrica de la lámpara obteniendo los valores presentados en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2.-Intensidad y potencia de luz a 254 nm a diferentes porcentajes de la potencia eléctrica de entrada total de la lámpara. Intensidad UV ambiental < 0.4 $\mu\text{W cm}^{-2}$.

	Intensidad de luz (mW cm^{-2})	Potencia (W)
Lámpara (40 %)	8.0	7.9
Lámpara (50 %)	10.2	10.0
Lámpara (50 %)	15.8	15.5
Lámpara (100 %)	20.1	19.7

Para determinar el perfil de temperatura del reactor fotocatalítico anular se realizó un estudio longitudinal en el mismo. Para ello se instaló y puso en funcionamiento la lámpara ultravioleta al 100 % de potencia y tomando el valor como referencia la temperatura de entrada, se midió en cinco puntos distribuidos a lo largo del espacio anular del reactor la temperatura alcanzada, asociada a la energía emitida por la fuente de luz.

7.1.1.3 Estudio de la influencia del tipo de fibra de vidrio empleada como soporte del catalizador.

De forma paralela al estudio sobre el efecto de la actividad catalítica y cuantificada la cinética del sistema, se profundizó en la optimización del catalizador. Para ello, se tomó como referencia la pérdida de presión y la cantidad de catalizador como parámetros a optimizar. Una menor pérdida de presión va asociada a un consumo menor de energía de impulsión, mayor facilidad de operación y menores problemas asociados. Por otra parte, una menor cantidad de catalizador en el soporte es deseable si se consigue un rendimiento similar al utilizar menos material para su construcción reduciendo los costes de inversión. Para llevar a cabo este ensayo se compararon los resultados del catalizador soportado en dos tipos diferentes de fibra de vidrio. Por un lado, el catalizador TiO_2/L que empleaba lana de vidrio convencional, que fue el sistema usado en los experimentos anteriores descritos anteriormente, y por otro lado el catalizador TiO_2/M donde el soporte estaba constituido por una matriz estructurada y laminar de fibra de vidrio. Las características de estos catalizadores en sus soportes se describen más adelante descritos en la Tabla 7.3. La técnica utilizada para la deposición del catalizador sobre el material estructurado es análoga a la utilizada en la preparación del catalizador sobre la fibra de vidrio tal y como se ha descrito en el apartado 6.2.2.1.3.

Para determinar la influencia del material de soporte sobre la degradación de los compuestos orgánicos se comparó la pérdida de presión presentada por los dos catalizadores con los diferentes soportes estudiados, para un intervalo de caudal de hasta 520 L h^{-1} . Además, se comparó el comportamiento catalítico de los dos tipos de soportes en la degradación de los compuestos orgánicos objetivo. En esta etapa del estudio se realizaron pruebas para los tres compuestos utilizados, tolueno, acetato de butilo y xileno variando la concentración de entrada entre 50 y 800 mg C m^{-3} con unos tiempos de retención a volumen vacío de 3 y 6 s .

7.1.1.4 Estudio cinético y actividad catalítica

Para poder evaluar correctamente el proceso de degradación fotocatalítica se realizó un ensayo para cada compuesto en ausencia de la fase activa del catalizador (TiO_2). Este ensayo repetía un experimento realizado con anterioridad con la diferencia de que no se había incorporado TiO_2 sobre el soporte. De esta manera se evaluó la posible influencia de la fotólisis, es decir, degradación de los compuestos orgánicos objeto como consecuencia directa de la energía aportada al sistema por la radiación ultravioleta.

Para realizar el estudio cinético se llevaron a cabo experimentos cuyos resultados nos sirvieron para además evaluar cuantitativamente el proceso de degradación fotocatalítica en un sistema continuo. Los contaminantes objetivos del estudio fueron aquellos representativos de los COV que habitualmente están presentes mayoritariamente en las corrientes de aire contaminadas procedentes de industrias de revestimientos o etapas de pintado a determinados materiales o elementos, es decir, tolueno, acetato de butilo y xileno. Este estudio experimental, se realizó en tres etapas. En una primera etapa o fase experimental, se estudió la degradación de cada compuesto orgánico volátil de forma individual. Posteriormente y en una segunda etapa, se simuló una emisión industrial real a partir de una corriente de aire contaminando con una mezcla de estos compuestos con una relación $1:2:1$ en peso (tolueno:acetato de butilo:xileno). Por último, se prepararon mezclas binarias y ternarias equimásicas de estos compuestos profundizando en el estudio de las posibles interferencias entre compuestos. Las condiciones de operación usadas para la serie de experimentos se detallan a continuación. En una primera serie, los experimentos se llevaron a cabo bajo un intervalo de concentraciones de COV de entrada del reactor de entre 70 y 1200 mg

C m^{-3} para un caudal constante de 520 L h^{-1} (unos 6 s de tiempo de residencia) y una humedad relativa en torno al 70 %. En una segunda serie de experimentos, se fijó la concentración de entrada en torno a 200 mg C m^{-3} y se variaba el tiempo de residencia en el reactor a volumen vacío, τ , mediante la modificación del caudal de entrada en 3, 6 y 12 segundos. En todos los experimentos se mantuvo la humedad relativa en un valor cercano al 70 %.

7.1.2 Reactor de geometría rectangular

7.1.2.1 Estudio y selección de la configuración del reactor rectangular

El objetivo principal de esta fase fue optimizar el diseño de un innovador reactor. Para ello, inicialmente se realizó un estudio técnico que concluyó en el diseño y construcción del reactor rectangular detallado en el apartado 6.1.1.2.

Para evaluar el funcionamiento del reactor diseñado se realizó una serie experimental comparativa tomando como referencia un reactor anular utilizado con anterioridad para realizar un estudio similar (Boulinguez, B. y col., 2008). En esta serie experimental se estudió la degradación del compuesto orgánico volátil (isovaleraldehído) producida tanto para el reactor anular como para el rectangular. Se ajustaron las condiciones de operación del reactor rectangular para poder comparar los datos obtenidos con los del reactor anular, utilizando un caudal de aire a tratar de $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, correspondiente a un tiempo de residencia a volumen vacío de 3.3 segundos para un espacio entre electrodos de 40 mm, una temperatura ambiente de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, una humedad relativa de entre el 5 – 7 % y una concentración de COV en la entrada que varió entre 17 y 105 mg C m^{-3} .

7.1.2.2 Estudio de los parámetros de operación.

Al igual que se realizó con el reactor anular, en esta fase se llevó a cabo un estudio de la influencia de los parámetros de operación en la actividad catalítica.

Para determinar el efecto del vapor de agua sobre la eliminación del isovaleraldehído se llevaron a cabo experimentos con diferentes niveles de humedad relativa (5, 52 y 82 %), manteniendo el resto de parámetros constantes ($\tau = 1.3$ s; $Q = 10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$; espacio entre electrodos 40 mm, número de lámparas = 8). Para ello se dispuso de una corriente de aire seco, con un valor de humedad relativa en torno al 5 % y una corriente húmeda con valores en torno al 90 %. Para obtener valores intermedios se realizaron mezclas adecuadas entre estas dos corrientes.

La evaluación del efecto de la intensidad de la radiación ultravioleta sobre la actividad fotocatalítica se determinó mediante la utilización de un diferente número de lámparas; 4 o 8 lámparas que aportaban al sistema 20 o 40 W m^{-2} , respectivamente, de intensidad lumínica. Para ello se fijaron los parámetros de operación: el caudal de trabajo en $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, un espacio entre electrodos de 40 mm y una humedad relativa del 7 %. Se empleó una concentración de entrada que varió entre 8 y 75 mg C m^{-3} . Posteriormente se realizó un estudio para definir el patrón lumínico a lo largo del reactor derivado de la posición de las lámparas en el sistema. Con el radiómetro se determinó el perfil de la intensidad lumínica tanto para 4 como para 8 lámparas. Además, se pudo evaluar el efecto producido en la intensidad lumínica la distancia del catalizador y la fuente de luz para tres distancias entre electrodos diferentes: 20, 30 y 40 mm.

7.1.2.3 Estudio cinético y actividad catalítica

Para determinar la capacidad máxima de eliminación en función de la carga másica volumétrica y el tiempo de residencia a volumen vacío se llevaron a cabo distintos ensayos. Para ello se determinó en primer lugar el efecto producido al modificar la concentración de entrada. El compuesto objetivo de este estudio fue el isovaleraldehído, presente en emisiones industriales farmacéuticas, pesticidas y disolventes entre otros sectores. Se varió la concentración presente en el aire a tratar en un intervalo de valores entre 10 y 75 mg C m^{-3} para un caudal constante de $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y un espacio entre electrodos de 40 mm. Posteriormente para determinar el efecto del tiempo de residencia sobre la capacidad de eliminación, se fijó la concentración de entrada en torno a 40 mg C m^{-3} y se modificó el tiempo de residencia en el reactor a volumen vacío variando del caudal de entrada en 4, 6, 8 y 10 $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ($\tau = 3.3, 2.2, 1.7, 1.3$ s, respectivamente). Tras determinar el efecto del caudal se realizó un estudio completo en el que para cada caudal se varió la concentración de entrada entre 10 y 75 mg C m^{-3} .

7.1.2.4 Estudio de los efectos inhibitorios entre isovaleraldehído y el ácido isovalérico.

Se planteó el estudio con objeto de cuantificar una posible interacción entre la degradación de isovaleraldehído y de ácido isovalérico ya que estos dos compuestos suelen encontrarse en las mismas emisiones. Para ello fue necesario determinar previamente la capacidad de degradación de los compuestos. Tal y como se había hecho con el isovaleraldehído se realizó una serie con un caudal constante de $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ con un espacio entre electrodos de 30 mm y se varió la concentración de entrada desde 35 a 105 mg C m^{-3} . Tras determinar la eficacia de eliminación de forma individual de los dos compuestos se preparó una mezcla 1:1 en peso bajo las mismas condiciones de operación descritas. El análisis de los compuestos se realizó en un cromatógrafo con columna preparada para compuestos ácidos que permitió observar tanto la degradación total obtenida como la degradación individual de cada compuestos en la mezcla tal como se ha descrito en la sección 6.3.1.2.

7.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.2.1 Estudio y selección de la configuración del reactor anular

El estudio realizado permitió determinar qué configuración mostraba una pérdida de presión menor y una mayor actividad catalítica permitiendo seleccionar la configuración más adecuada para el resto de fases.

7.2.1.1 Determinación de la pérdida de presión

En la Figura 7.2 se representa la pérdida de presión del reactor para los tres tipos configuraciones implementadas en el reactor anular, el reactor de lecho particulado, soportado en fibra de vidrio y de película o film y del reactor vacío para un caudal de 120 L h^{-1} .

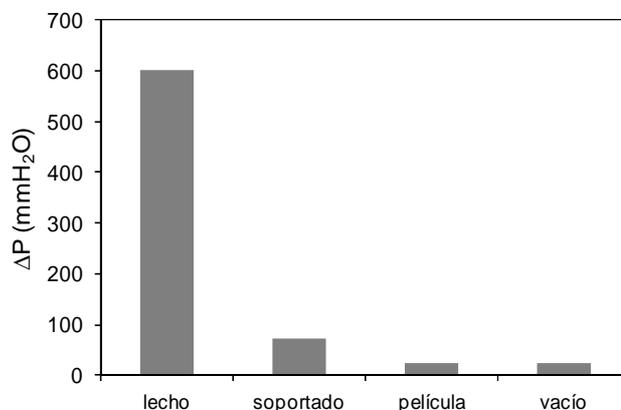


Figura 7.2.-Pérdida de presión mostrada para cada tipo de configuración del reactor / catalizador para un caudal de 120 L h⁻¹.

Como se observa en la Figura 7.2 la pérdida de presión obtenida fue significativamente diferente para cada una de las tres configuraciones del catalizador en el reactor anular. El catalizador de lecho particulado presentó una pérdida de presión mayor con un valor de 600 mmH₂O para el caudal estudiado de 120 L h⁻¹. La configuración con el catalizador soportado sobre fibra de vidrio (TiO₂/L) presentó una pérdida de presión de 72 mmH₂O, ocho veces menor que el mostrado por el reactor de lecho particulado para un mismo caudal. Tal y como se esperaba, el reactor de película fue el que menor pérdida de presión presentó, para un caudal de 120 L h⁻¹. De hecho, la pérdida de presión del reactor vacío fue similar a la obtenida por el reactor de película indicando que la aplicación del catalizador en forma de película no supone un cambio significativo en la restricción al flujo de gas en el sistema. Los resultados obtenidos para el resto de los caudales ensayados (0 a 520 L h⁻¹) presentaron idéntica tendencia.

Los valores observados están de acuerdo con lo esperado, el reactor de película presentaba un espacio de paso mayor que el resto de configuraciones mientras que el reactor empacado presentaba una elevada restricción al paso de gas al estar completamente ocupado por partículas de catalizador. Los valores obtenidos para las distintas configuraciones no son muy diferentes a los de técnicas de eliminación convencionales como la oxidación catalítica que presenta un rango de trabajo de pérdidas de presión de en torno a 100 y 500 mmH₂O para caudales de 0.1 a 0.5 L/h. De esta manera, los valores de pérdida de presión obtenidos se encuentran en el rango adecuado para su uso como técnica de tratamiento (Comisión Europea, 2003b).

7.2.1.2 Evaluación preliminar del rendimiento

7.2.1.2.1 Reactor de lecho particulado

El experimento realizado para determinar el rendimiento del sistema de lecho particulado se llevó a cabo con unas condiciones “suaves” para conseguir resultados significativos y comparables. El espacio anular formado generado por los dos tubos concéntricos fue ocupado por 238 g de TiO_2 particulado. Se trabajó con una concentración de contaminante de entrada en torno a 200 mg C m^{-3} y un tiempo de residencia a volumen vacío de 6 s. El agente volátil utilizado para este ensayo fue una mezcla de tolueno, acetato de butilo y xileno con una relación de 1:2:1 en masa.

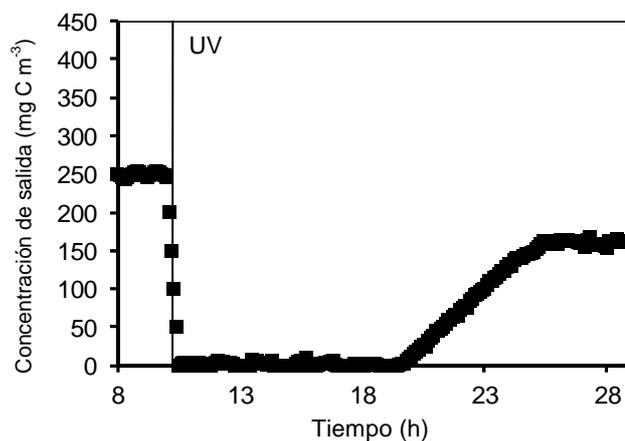


Figura 7.3.- Concentración de salida de COV en el reactor de lecho particulado. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 230 mg C m^{-3} (mezcla 1:2:1 de tolueno, acetato de butilo y xileno), $\tau = 6 \text{ s}$, $\text{HR} = 70 \%$.

La Figura 7.3 representa la variación de la concentración de carbono orgánico a la salida del reactor de lecho particulado. Tras conectar la luz ultravioleta, la concentración inicial de unos 230 mg C m^{-3} disminuye bruscamente hasta valores cercanos a cero, mostrando una eliminación inicial de prácticamente del 100 % durante 7 horas. Después de este tiempo, la concentración de salida aumenta progresivamente durante unas 6 horas hasta alcanzar un valor estacionario de unos 160 mg C m^{-3} , obteniendo un porcentaje de eliminación del 26 %. Una vez finalizado el experimento se observó que el catalizador presenta un color entre amarillo y marrón atribuible a una

posible formación de depósitos de carbón lo que puede ser indicativo de una desactivación del catalizador. Para regenerar el catalizador de lecho particulado, el catalizador se calcinó a 350 °C durante tres horas (Lichtenberger, J. y Amiridis, M.D., 2004). Una vez finalizado el proceso de regeneración el catalizador presentaba el color blanco inicial. Tras realizar este ensayo se repitió la prueba obteniendo el mismo resultado observado en la Figura 7.3.

7.2.1.2.2 Reactor de film o película

La Figura 7.4 muestra la variación de la concentración de carbono de la salida en el reactor de película antes y después de conectar la luz ultravioleta. Al igual que el experimento anterior, el contaminante utilizado es una mezcla de tolueno, acetato de butilo y xileno con una relación en masa del 1:2:1.

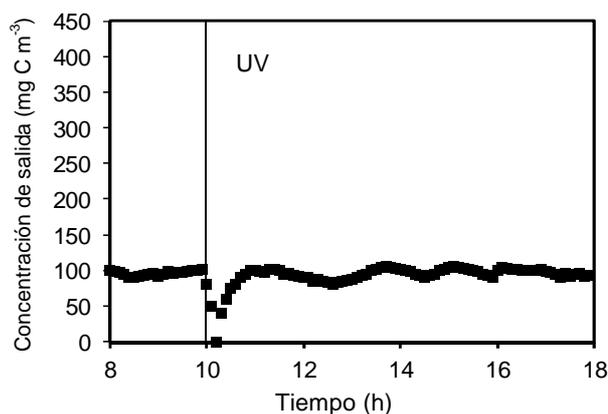


Figura 7.4.- Concentración de salida de COV en el reactor de film. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 100 mg C m⁻³ (mezcla 1:2:1 de tolueno, acetato de butilo y xileno), $\tau = 6$ s, HR = 70 %.

Como se observa en la figura, cuando la luz UV está desconectada, la salida del reactor permanece estable cercana a los 100 mg C m⁻³. Al conectar la luz UV se observa un descenso marcado seguido de una recuperación casi inmediata de la concentración de salida de COV. Los valores posteriores al encendido de la luz UV se mantienen en torno a los valores observados en la entrada del reactor. En este sentido, no se pudo observar una eficacia de eliminación significativa. Posteriormente se realizaron nuevos ensayos en los que el resultado obtenido fue idéntico, no se obtuvieron eficacias de eliminación apreciables. Tras los experimentos, en ningún caso se apreció un cambio de color del catalizador que indicara una desactivación del mismo.

7.2.1.2.3 Reactor soportado en fibra de vidrio

El siguiente experimento se realizó tras instalar en el reactor el catalizador soportado sobre fibra de vidrio. Las condiciones de operación utilizadas son similares a las anteriores, un tiempo de residencia a volumen vacío de 6 s y una concentración de entrada de unos 200 mg C m^{-3} de la mezcla de tolueno, acetato de butilo y xileno.

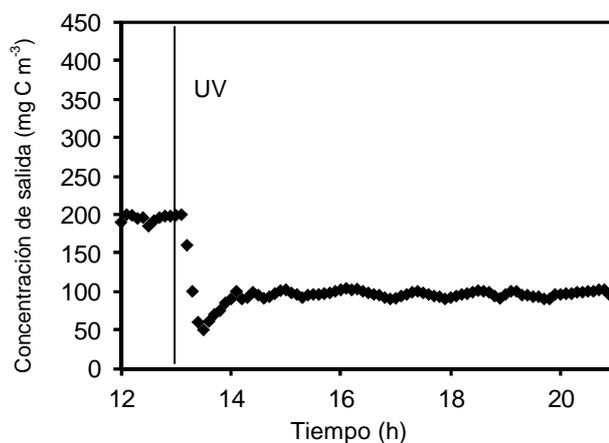


Figura 7.5.- Concentración de salida de COV para el reactor de fibra de vidrio. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 200 mg C m^{-3} (mezcla 1:2:1 de tolueno, acetato de butilo y xileno), $\tau = 6 \text{ s}$, $\text{RH} = 70 \%$.

La Figura 7.5 muestra la variación de la concentración de salida del reactor frente al tiempo. Al igual que en los anteriores experimentos, la concentración de salida en fase oscura se mantiene constante tras alcanzar el equilibrio. Cuando se conecta la luz ultravioleta la concentración desciende de valores estables a 100 mg C m^{-3} tras alcanzar un mínimo justo en la puesta en marcha alcanzando valores que oscilan alrededor de 50 mg C m^{-3} . La eficacia de eliminación que presenta el sistema en estas condiciones una vez estabilizado el sistema de reacción, se halla en torno al 50 %, manteniéndose estable a lo largo del experimento. Es destacable que en este experimento ni en los sucesivos se observa una fase o zona de eliminación completa como lo hacían los dos tipos de reactores anteriores. No obstante, se alcanza un estado estacionario con una eficacia de eliminación significativa. Tras finalizar el ensayo no se observó cambio de color en las partículas del catalizador confirmando la ausencia de desactivación que subyace en los valores constantes de salida mostrados en el estudio.

No obstante, para evitar la deposición de compuestos de carbono y para poder comparar los resultados entre experimentos de forma fiable, se procedía a su regenerar el catalizador al finalizar cada experimento, según se recogen en estudios previos (Chang, C.P. y col., 2005). Para ello se hacía circular aire humedecido a través del reactor con la luz ultravioleta encendida durante más de dos horas. Tal y como se describirá en el apartado siguiente, incluso tras realizar un número amplio de sucesivas regeneraciones no se apreció una disminución de la capacidad de degradación del catalizador y, en consecuencia, se puede concluir que los experimentos realizados son comparables, y no se hallan influenciados por efectos significativos de desactivación del catalizador.

Tras determinar la pérdida de presión para cada una de las tres configuraciones en las que se ha incorporado el catalizador en el reactor anular y estudiar el rendimiento fotocatalítico para cada uno de ellas, se escogió el reactor con el catalizador soportado en fibra de vidrio para los siguientes ensayos al presentar una eficacia de eliminación significativa, una resistencia a la desactivación y una pérdida de presión relativamente baja.

7.2.1.3 Procedimiento experimental

Antes de seguir mostrando los resultados obtenidos es necesario realizar hincapié sobre el procedimiento experimental utilizado para realizar los experimentos a partir del cual se han obtenido los resultados que se presentan.

En la Figura 7.6 se muestra el patrón de evolución realizado durante un ensayo típico. En el periodo a) se conseguía que la concentración de entrada fuese estable antes de introducirla en el reactor. Durante este periodo, se realizaba un seguimiento de la concentración con el analizador de hidrocarburos totales hasta observar valores constantes. Esta información se contrastaba con el cromatógrafo de gases. En el periodo b) del experimento, la corriente de aire contaminado se introducía a través del reactor en ausencia de iluminación ultravioleta y se llevaba a cabo un seguimiento de la concentración de salida del reactor hasta que se alcanzaba el equilibrio en la adsorción gas-sólido, obteniendo una concentración de salida en el reactor igual a la de entrada. Después de que el proceso de adsorción había alcanzado el equilibrio, cuyo tiempo variaba en función de la naturaleza del COV, del caudal a tratar y de la concentración de

entrada, se conectaba la luz ultravioleta. Normalmente el estado estacionario se alcanzaba tras 1 o 2 horas después de que la luz incidía sobre el catalizador según mostraba la estabilidad en el valor de la concentración de salida, analizada mediante el analizador de hidrocarburos totales. Al igual que en la fase a), en la fase c), se utilizaba el cromatógrafo para contrastar los valores obtenidos analizador de hidrocarburos, como se detalló en el apartado 6.1.1 sobre montaje experimental del sistema fotocatalítico.

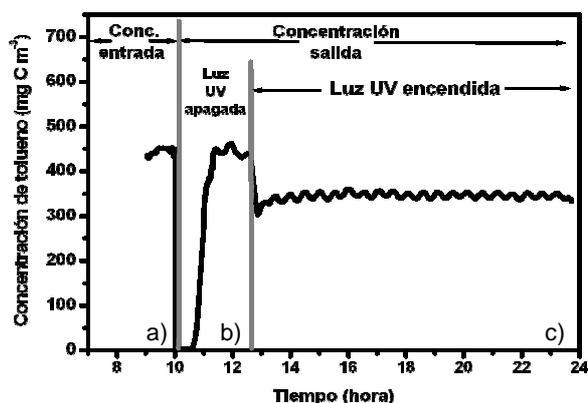


Figura 7.6.- Patrón observado en un test típico en un procedimiento experimental de degradación fotocatalítica de tolueno. Condiciones experimentales: $\tau = 6$ s, HR = 70 %, catalizador soportado en fibra de vidrio (TiO_2/L).

7.2.1.4 Estudio sobre desactivación y regeneración del catalizador

Como se muestra en la Figura 7.6, una vez iniciada la reacción con la radiación ultravioleta, y una vez alcanzado el estado estacionario, no se apreciaba una pérdida notable de la actividad fotocatalítica durante los ensayos a lo largo del tiempo, incluso para experimentos relativamente largos (24 – 48 horas), lo que sugiere que la desactivación del catalizador era despreciable en las condiciones operacionales estudiadas. No obstante, y a fin de asegurar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, se llevaba a cabo una etapa de regeneración a partir del siguiente protocolo. Después de completar cada experimento, el reactor se dejaba bajo fluido de aire sin contaminantes con iluminación UV durante 2 horas (HR 70 %) y carente de contaminante. Se ha descrito (Einaga, H. y col., 2002) que bajo fotoirradiación y aire húmedo, se descomponen los depósitos de carbono sobre TiO_2 , regenerando el catalizador por completo. En este sentido, con el fin de confirmar la ausencia de pérdida de actividad y

la correcta regeneración del catalizador, se estableció un protocolo de control, de forma que tras unos 20 experimentos consecutivos con sus respectivas regeneraciones, se realizaba un experimento de control de degradación de tolueno bajo las mismas condiciones: concentración de entrada $\sim 200 \text{ mg C m}^{-3}$, $\tau = 6 \text{ s}$, HR = 70 %.

Los resultados obtenidos en dos de estos experimentos control se muestran en Figura 7.7. Se obtuvo una salida en torno a 120 mg C m^{-3} presentando una eficacia de eliminación aproximadamente del 40 %. Así pues, tras aplicar 20 ciclos de regeneración sobre el catalizador, se puede comprobar que ambos experimentos presentaban la misma actividad fotocatalítica.

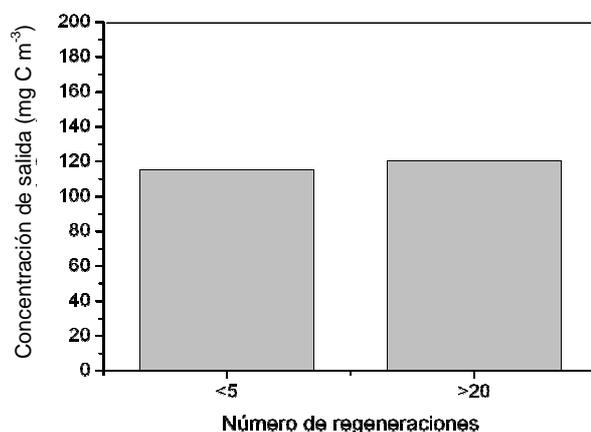


Figura 7.7.- Concentración de salida obtenida en los experimentos de control. Condiciones experimentales: concentración de entrada $\sim 200 \text{ mg C m}^{-3}$ (tolueno), $\tau = 6 \text{ s}$, HR = 70 %.

7.2.2 Estudio de los parámetros de operación

7.2.2.1 Perfil de temperatura

Con objeto de descartar la existencia de una variación significativa de la temperatura a lo largo del reactor, que pudiera afectar en cierta medida al proceso fotocatalítico, así como su dependencia con el caudal, se midió a lo largo del reactor por medio de un termopar móvil. El control de la temperatura en el sistema de reacción se podía llevar a cabo mediante la modificación tanto el aislamiento externo como la

refrigeración externa mediante la instalación de un sistema de convección forzada de aire. La temperatura de entrada de aire a tratar en el reactor era estable e igual a la temperatura del laboratorio que normalmente presentaba valores de 24 ± 2 °C. La temperatura de salida del reactor se puede considerar estable en torno a valores de 70 ± 3 °C

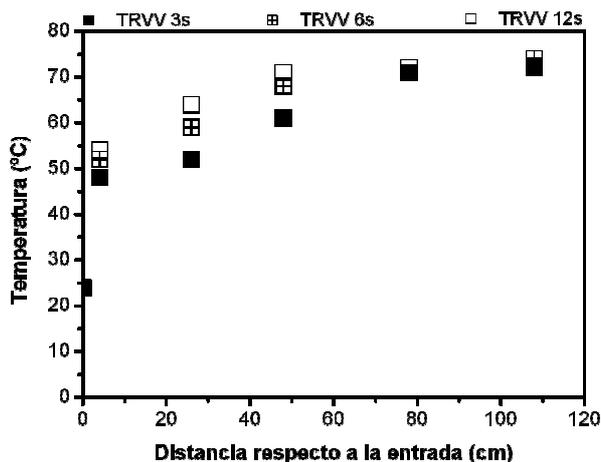


Figura 7.8.- Perfil de temperatura presente en el reactor vacío para un tiempo de residencia a volumen vacío de 3, 6 y 12 s.

En la Figura 7.8 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas realizadas donde se muestra el perfil de la temperatura a 0, 4, 26, 48, 78 y 108 cm respecto a la entrada del reactor. Se obtuvo una temperatura a lo largo del reactor muy cerca del valor de salida, excepto en los primeros centímetros del reactor, cerca de la entrada de corriente de aire, donde la temperatura era algo inferior. Como se puede observar para caudales menores, la temperatura del reactor es prácticamente constante desde el primer cuarto, sólo para un tiempo de residencia a volumen vacío de 3 s se observa una temperatura sensiblemente inferior a la de salida en el seno del reactor.

Adicionalmente se realizaron pruebas para determinar el gradiente de temperatura presente en el reactor cuando se introdujo el catalizador soportado sobre lana de vidrio TiO_2/L . Los resultados mostraron que para los caudales de 260 y 520 L h^{-1} (TRVV~12 y 6 s) que el perfil mostrado entre la entrada y la salida del reactor era más suave, logrando una temperatura prácticamente constante en todo el reactor de 70 °C apreciándose diferencias sólo para distancias menores de 5 cm respecto a la entrada.

No obstante, el perfil de temperatura observado para el caudal de $1\,040\text{ L h}^{-1}$ (TRVV~3 s) el perfil seguía siendo muy parecido al que observábamos en la Figura 7.8.

Así pues, podemos concluir que la temperatura permaneció prácticamente uniforme a lo largo de todo el reactor cuando trabajamos en tiempos de residencia a volumen vacío de 6 y 12 s, sobre todo, si trabajamos con la fibra de vidrio instalada en el espacio anular.

7.2.2.2 Estudio del efecto de la humedad relativa en la conversión de compuestos orgánicos volátiles

La presencia de vapor de agua en el aire podría tener un papel significativo en el proceso fotocatalítico de depuración de agentes contaminantes orgánicos. En este sentido, los experimentos realizados fueron diseñados para determinar el efecto del vapor de agua sobre la actividad del fotorreactor con el catalizador soportado. Así pues, los experimentos se diseñaron con las mismas condiciones operativas para todos ellos excepto el porcentaje de vapor de agua presente en la corriente gaseosa, aire seco (HR ~ 4 %, 1 200 ppm_v), y humidificado (HR ~ 70 %, 23 000 ppm_v).

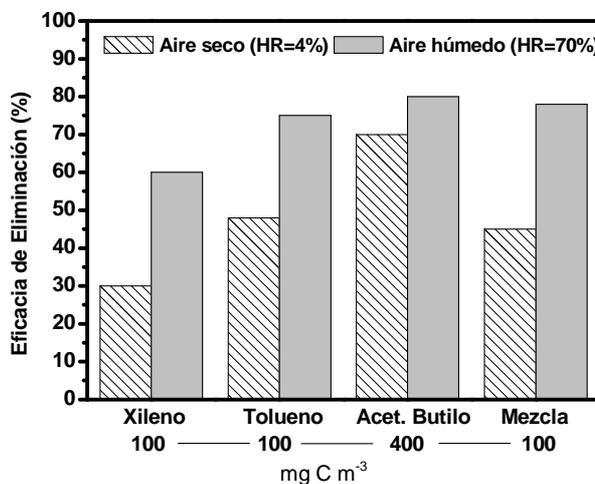


Figura 7.9.- Efecto del vapor de agua en la eficacia de eliminación para diferentes COV. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 100, 100, 400 y 100 mg C m⁻³ (xileno, tolueno, acet. butilo y mezcla, respectivamente), $\tau = 6$ s. TiO₂/L

La eficiencia de eliminación de los tres contaminantes, solos y en la mezcla (tolueno, acetato de butilo y xileno, 1:2:1 en peso) se muestra en la Figura 7.9 para los experimentos con aire seco y humidificado. En todos los casos la eficacia de eliminación obtenida fue mayor cuando se utilizó el aire humidificado. El efecto positivo de la presencia de vapor de agua era más apreciable para el tolueno (la EE aumentó de 50 a 75 %) y, especialmente, xileno (de 30 a 60 %), que para el acetato de butilo (de 80 a 90 %). En ausencia de agua la eliminación fotocatalítica de los compuestos aromáticos ensayados se vio significativamente reducida. El comportamiento de la mezcla fue más similar al de los compuestos aromáticos que al del oxigenado, con un aumento notable de la EE (de 45 a casi 80 %) con el aire húmedo. La actividad de degradación fue inferior para los compuestos aromáticos, especialmente cuando se utilizó el aire seco. La diferente degradación de los compuestos orgánicos se comparará con más detalle en el apartado 7.2.4.1.

Tras realizar el estudio preliminar y observar los resultados obtenidos para situaciones extremas, tanto para aire seco como para aire húmedo y comparar los valores con la bibliografía se realizaron nuevos experimentos con el fin de completar la información obtenida de los ensayos anteriores. El objetivo de esta segunda fase de experimentos era estudiar la influencia de la humedad relativa en la eficacia de eliminación con objeto de comprobar la existencia de un valor de humedad relativa en la corriente de entrada que diera lugar a una eliminación máxima para los compuestos estudiados y profundizar en el conocimiento del proceso.

Éste segundo estudio del efecto de la humedad en la oxidación fotocatalítica se llevo a cabo utilizando un material de soporte estructurado de fibra de vidrio, TiO_2/M . Los resultados obtenidos se pueden ver en la Figura 7.10, donde se ha representado la eficacia de eliminación obtenida para cada uno de las contaminantes en función de la humedad relativa del aire.

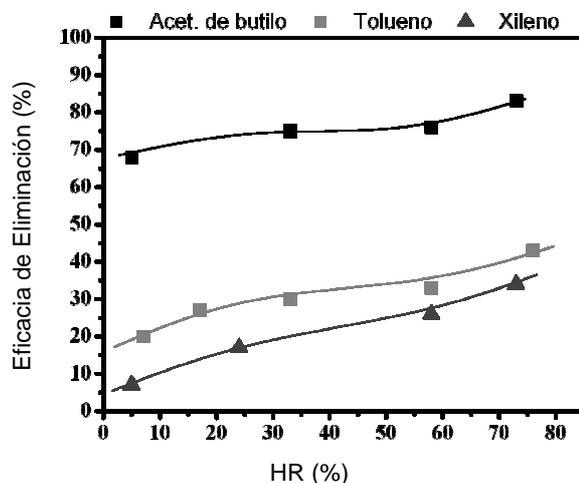


Figura 7.10.- Efecto del vapor de agua en la eficacia de eliminación para diferentes COV. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 200, 200, 800 mg C m⁻³ (xileno, tolueno y acet. Butilo, respectivamente), $\tau = 6$ s. TiO₂/M

Como puede verse en la Figura 7.10 en las condiciones de funcionamiento estudiadas la eficacia de eliminación aumentó con el incremento de la humedad relativa para los tres compuestos estudiados, lo que podría significar que incluso con una concentración de agua elevada en el aire no se produce inhibición de la oxidación fotocatalítica, al menos para una humedad relativa máxima del 75 % y bajo las condiciones de operación y configuración del reactor empleados.

El efecto de la humedad relativa en fase gaseosa en la degradación fotocatalítica de gases COV ha sido objeto de estudio (Demeestere, K. y col.2007) en los últimos años. Parece que el efecto del vapor de agua depende en gran medida de su proporción relativa, así como del tipo y concentración del COV a degradar. Con respecto al efecto de la humedad relativa en la reducción de compuestos monoaromáticos por fotocatalisis, y en concordancia con los resultados presentados en este trabajo, muchos autores describen que se produce un aumento de la eficacia de eliminación al aumentar la humedad relativa (Demeestere, K. y col.2007; Hager, S. y Bauer, R., 1999; Kim, S.B. and Hong, S.C., 2002; Einaga, H., 2002; Belver, C. y col., 2003). Las explicaciones se han relacionado con los radicales hidroxilos (OH[•]), formados en la presencia de vapor de agua que pueden atacar directamente las moléculas de COV, así como dificultar la recombinación electrón – hueco (Fox, M.A. y Dulay, M.T., 1993). Se ha postulado que

esta especie participa en las vías de degradación de los compuestos aromáticos monocíclicos (Pengyi, Z. y col., 2003). Sin embargo, algunos autores han observado que en ciertas condiciones de operación, por lo general con concentraciones bajas de COV y de alta humedad relativa, el efecto de la concentración de vapor de agua puede ser insignificante o incluso negativo (Ao, C.H. y col., 2003; Obee, T. y Brown, R.T., 1995), lo que se ha atribuido a la adsorción competitiva entre las moléculas de agua y los contaminantes.

La degradación fotocatalítica de acetato de butilo fue relativamente alta con aire seco y no muy diferente de la obtenida con el aire humidificado. Esto se podría explicar si se supone que los átomos de oxígeno de este compuesto fueran capaces de facilitar la generación de radicales hidroxilo, incluso a bajas concentraciones de vapor de agua. El efecto de la humedad relativa sobre la degradación de compuestos oxigenados aparece con menos frecuencia en la literatura que la de los aromáticos (Korologos, C.A. y col., 2011; Ao, C.H. y col., 2003). En la mayoría de estos estudios se observó que con una humedad relativa baja, el incremento de la misma produce una mejora en la eficacia de eliminación, mientras que para una humedad relativa alta, un incremento de la humedad provoca un empeoramiento. La dependencia de la velocidad de oxidación con la humedad y la concentración de contaminantes ha sido generalmente explicada como el resultado del aumento de los radicales OH^\cdot al incrementar la humedad relativa para valores bajos de esta, mientras que se produce una adsorción competitiva entre el agua y el compuesto orgánico para valores de humedad relativa elevados.

7.2.3 Estudio de la influencia del soporte: comparativa de dos fibras de vidrio tipo

Dos fibras de vidrio con diferentes propiedades se utilizaron como soporte para el catalizador. La primera fue una lana de vidrio no estructurada (TiO_2/L) y la segunda un material estructurado en forma de lámina (TiO_2/M). En la tabla pueden verse las principales características de estos soportes y los catalizadores finales.

Tabla 7.3.- Propiedades físicas de los materiales de soporte y del catalizador

Soporte	Lana de vidrio	Material laminar estructurado
Catalizador	TiO ₂ /L	TiO ₂ /M
Diámetro de la fibra (μm)	10	10-30
Espesor de la lámina de fibra de vidrio (mm)	4	1.5
Carga de soporte (g m⁻²)	190	100
Proporción de TiO₂ en el soporte (% en peso)	50	30
Concentración de TiO₂ en el reactor (g L⁻¹)	30	5
Porosidad efectiva	0.96	0.97

El soporte de lana de vidrio mostró una densidad de fibras y un espesor sustancialmente mayor, lo que explicaría la capacidad de incorporar más cantidad de catalizador que el soporte estructurado, siendo ésta en torno a seis veces superior. Aunque ambos soportes mostraron un tamaño similar de las fibras, alrededor de 10 micras de diámetro, el material estructurado mostró mayor diversidad, con fibras de hasta 30 micras de diámetro. Este material retiene una menor cantidad de catalizador en el soporte reduciendo la cantidad de catalizador utilizado. La estructura laminar del soporte TiO₂/M, permite cubrir el reactor utilizando menor cantidad de material, reduciendo la cantidad de soporte y de catalizador requerido.

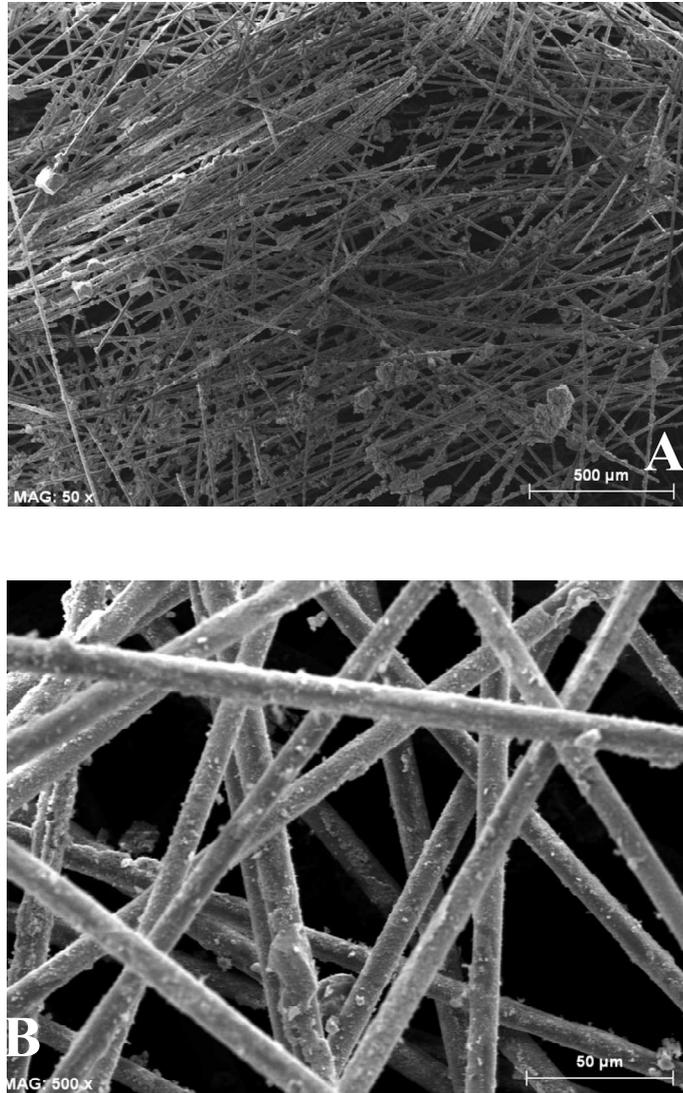


Figura 7.11.- Imágenes obtenidas por microscopia de barrido electrónico de la lana de vidrio (TiO₂/L: A y B).

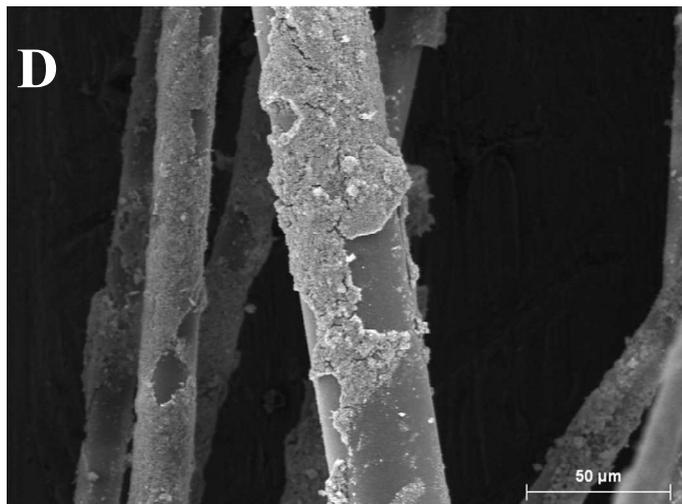
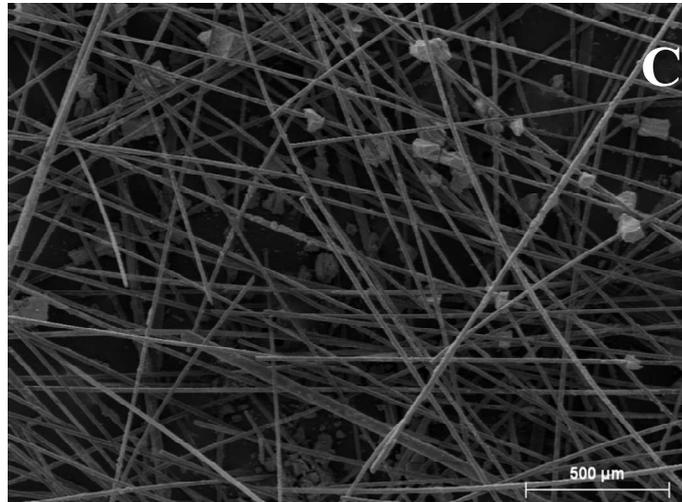


Figura 7.12.- Imágenes obtenidas por microscopia de barrido electrónico de la fibra de vidrio (TiO_2/M : C y D).

Las Figuras 7.11 y 7.12 muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica (S-4100, Hitachi, Japón) de los catalizadores soportados. Como puede verse, ambos catalizadores presentaban una distribución similar de partículas de TiO_2 , observándose principalmente dos estructuras de agregados principales. El primer tipo de estructura de TiO_2 (Figuras 7.11 A y 7.12 C), con diámetros que oscilan desde 20 a 100 micras, aparecen dispersadas al azar sobre las fibras. La formación de estas partículas parece algo más favorable en el material que tiene una aglomeración mayor de fibras, TiO_2/L corroborando el hecho de poseer una mayor cantidad de TiO_2 depositado sobre este soporte. La formación de este tipo de agregados ha sido previamente descrita por Ao y col. (2003) y se ha atribuido al tratamiento térmico en la preparación del catalizador. El segundo tipo de estructura se encuentra unido a la superficie de la fibra de vidrio, formando pequeñas partículas que varía de tamaño, pero por lo que generalmente poseen menos de 1 – 2 micras de diámetro (Lin, C. H i col., 2010; Thevenet, F., y col, 2005). Este tipo de estructura cristalina del catalizador fijado en la fibra de vidrio ha sido previamente descrito por algunos autores (Doucet, N. y col., 2006, Ao, C. H. y col, 2003) en una fibra de vidrio recubierta de TiO_2 .

7.2.3.1 Estudio comparativo de la actividad fotocatalítica para los dos tipos de soporte

La actividad de los catalizadores soportados en la eliminación de los tres compuestos objetivo se muestra en Figura 7.13.

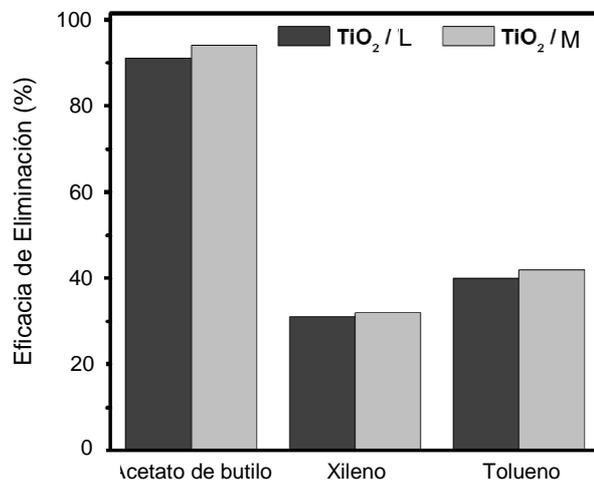


Figura 7.13.- Comparación de actividad para el soporte TiO₂/L y TiO₂/M. Condiciones experimentales: Concentración de entrada = 200, 200 y 450 mg C m⁻³ (tolueno, xileno y acetato de butilo, respectivamente), HR = 75 %, τ = 6 s.

La facilidad de degradación de los COV siguió el orden acetato de butilo >> tolueno > xileno. Este resultado ya se había descrito en el estudio de la influencia de la HR. La mayor facilidad de degradación del acetato de butilo estaba de acuerdo con la mayoría de los resultados descritos en la bibliografía (Hodgson, A.T. y col., 2007; Liang, W.J. y col., 2010; Aoki, K. y col., 2006) que muestran una mayor eficacia de eliminación para los oxigenados que para los compuestos aromáticos. Al comparar el comportamiento entre los dos compuestos aromáticos, se obtuvo una eficacia de eliminación más alta para el tolueno, lo cual está de acuerdo con lo publicado por algunos autores (Liang, W. y col., 2010) pero difiere de otros resultados obtenidos previamente (Boulamanti, A.K. y col., 2008). Este aspecto se analizará con más detalle en el apartado 7.2.4.1

Además, como se puede observar, la eficacia de eliminación para cada uno de los compuestos fue similar para ambos soportes, siendo el catalizador soportado sobre la fibra de vidrio estructurado TiO₂/M el que mostraba una conversión ligeramente superior. Estos resultados parecen estar en contradicción con la cantidad de TiO₂ depositada sobre ambos catalizadores, ya que el soporte TiO₂/L tenía una cantidad de catalizador en el reactor seis veces mayor que el soporte de TiO₂/M pero no mostraba

una mayor actividad. El hecho de que ambos catalizadores mostraron una actividad similar, a pesar de sus diferencias en contenido de TiO_2 , podría explicarse suponiendo que la cantidad de catalizador realmente expuesta a la luz UV era similar en ambas configuraciones pues las capas externas del soporte podrían estar bajo sombra producida por las capas internas impidiendo que la luz active el catalizador. Este catalizador inactivo debería ser más frecuente en el catalizador soportado sobre lana de vidrio (Figura 7.12). Resultados similares se han descrito anteriormente (Taranto J. y col., 2009) para la eliminación de octano con un tejido fibroso estudiando el efecto de las diferentes cargas de TiO_2 donde para las más altas cargas de catalizador no se observaron diferencias significativas en las curvas cinéticas. La eficacia de eliminación ligeramente inferior que mostró el catalizador sobre lana de vidrio podría estar relacionada con la mayor cantidad de partículas de TiO_2 de gran tamaño, ya que diversos estudios indican que en los agregados de TiO_2 de espesor superior a 1 micra sólo una fracción es activa y por lo tanto útil (Wang, W. y Ku, Y., 2003).

7.2.3.2 Estudio comparativo de la pérdida de presión para los dos tipos de soporte

Uno de los parámetros cruciales en el diseño de los reactores catalíticos es la pérdida de carga del fluido que pasa a través del lecho de catalizador. La Figura 7.14 muestra la pérdida de presión en el reactor fotocatalítico frente al cuadrado de la velocidad del aire para los dos catalizadores soportados estudiados.

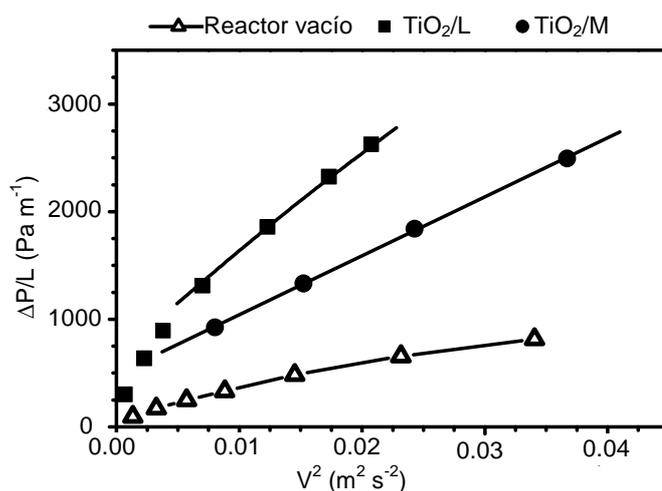


Figura 7.14.- Pérdida de presión frente al caudal utilizado para los dos tipos de soporte.

Como puede verse en el catalizador soportado sobre la lámina de fibra de vidrio estructurada (TiO₂/M) presenta una pérdida de presión significativamente inferior a la mostrada por el soportado sobre lana de vidrio (TiO₂/L). Este resultado fue el esperado teniendo en cuenta las diferentes características físicas mostradas en la Tabla 7.3. El catalizador soportado sobre lana de vidrio era más denso, menos poroso y también tenía un espesor mayor ocupando casi todo el espacio del reactor, mientras que el catalizador sobre fibra de vidrio ocupaba un menor porcentaje de espacio del reactor, además de tener una estructura más abierta. Todas estas características hacían que el flujo del gas atravesara más fácilmente el soporte TiO₂/M, y por lo tanto tuviese una pérdida de carga inferior.

Por otra parte, la Figura 7.14 muestra que los dos materiales mostraron una tendencia lineal para las velocidades más altas ($V > 0.1 \text{ m s}^{-1}$ o $\tau < 12 \text{ s}$). Suponiendo que la pérdida de carga a través del lecho de fibras de vidrio tiene un comportamiento similar al observado para otros medios porosos y descrito por la ecuación de Ergun (Bird R.B, y col., 2002), se puede admitir que la expresión que describe la caída de presión para el flujo de una fase debería poseer términos de viscosidad y cinético. La ecuación de Ergun para medio poroso compuesto de fibras cilíndricas se puede escribir en su forma general (Krotiuk, W. J., 2007) como:

$$\Delta P / L = \underbrace{\alpha \mu V S_v^2 (1 - \varepsilon)^2 / \varepsilon^3}_{\text{Término de viscosidad}} + \underbrace{\beta \rho V^2 S_v (1 - \varepsilon) / \varepsilon^3}_{\text{Término cinético}} \quad \text{Ecuación 25}$$

donde ΔP es la pérdida de presión en el lecho catalítico (Pa), L es el espesor del lecho (m), V es la velocidad del flujo en el lecho (m s^{-1}), S_v es la superficie de contacto de la fibra (m^2), ε es la porosidad (s.d.), ρ es la densidad del fluido (kg m^{-3}), μ es la viscosidad del fluido ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y α (m^{-6}) y β (m^{-3}) son multiplicadores para los términos de viscosidad (régimen laminar) y cinético (régimen turbulento) respectivamente. Para cada catalizador la ecuación dada se puede escribir como una función de la velocidad del gas:

$$\Delta P / L = \underbrace{A V}_{\text{t.v.}} + \underbrace{B V^2}_{\text{t.c.}} \quad \text{Ecuación 26}$$

De esta ecuación se puede concluir que cuando se observe una tendencia lineal en la pérdida de presión frente a V^2 , esto es indicativo de que el término cinético no era despreciable y, por lo tanto en nuestros experimentos, al menos en las condiciones de operación empleadas, el flujo turbulento fue el predominante. Esto está de acuerdo con los estudios previos desarrollados por Vincent y colaboradores (Vincent, G. y col., 2008), donde se realizaron los experimentos de distribución del tiempo de residencia utilizando un pulso de hidrógeno en un reactor anular ocupado por fibra de vidrio, muy similar al utilizado en nuestro estudio, que revelaron que el reactor podría ser considerado como un reactor de flujo de pistón. Parece que la estructura y la rugosidad de la fibra de vidrio podría favorecer la turbulencia en este tipo de reactores anulares. Tal y como se menciona anteriormente y como puede verse en la Figura 7.14, para $V^2 > 0.8-1.0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ ($\tau < 10-12 \text{ s}$) se observó una tendencia lineal que indica que el transporte turbulento fue el predominante en nuestro estudio ya que el tiempo de residencia empleado en nuestro experimentos fue de 3 a 6 s.

7.2.4 Actividad catalítica y cinética

En este apartado se muestran los resultados obtenidos del estudio de la actividad catalítica en función de la concentración de entrada, del tiempo de residencia a volumen vacío y del tipo de compuesto. Con la información obtenida, se llevó a cabo un estudio cinético para los tres compuestos individualmente (tolueno, acetato de butilo y xileno) y su mezcla (1:2:1).

7.2.4.1 Degradación fotocatalítica de los compuestos individualmente

7.2.4.1.1 Efecto de la concentración de entrada

Con objeto de cuantificar adecuadamente el proceso de degradación fotocatalítico, se realizaron una serie de ensayos para determinar la contribución a la degradación de los compuestos orgánicos volátiles de la fotólisis sometiendo la corriente de entrada a la radiación UV en ausencia de catalizador. Los resultados obtenidos muestran una diferencia entre la concentración de entrada y salida muy baja (siempre menor del 2 %). La degradación del compuesto orgánico volátil a través de este proceso puede despreciarse frente al producido en el proceso fotocatalítico. Por otra parte, el argumento más plausible marca que esta diferencia entre entrada y salida es incluso inferior a la asociada a la dispersión intrínseca del método analítico, debido a pequeñas oscilaciones que se producen durante los ensayos, o a la dificultad de análisis simultáneos o al error asociado a la medida del equipo. Resultados similares fueron publicados en otros trabajos en los que se mostró que la luz ultravioleta de 254 nm de longitud de onda no descomponía directamente el tolueno cuya energía de disociación es de 8.8 eV. Resultado lógico si consideramos que la energía de un fotón de luz UV de esa longitud de onda es de 4.9 eV y es insuficiente para producir la degradación directa del compuesto orgánico (Huang, H.B. y col., 2007).

Tras evaluar los resultados obtenidos en los ensayos de fotólisis, se realizó el estudio de la actividad fotocatalítica y cinética de los compuestos objetivo cuyos resultados se muestran a continuación.

En la Figura 7.15 se ha presentado el efecto de la concentración de entrada sobre la eficacia de eliminación para el tolueno, el xileno y el acetato de butilo como contaminantes individuales y su mezcla para el reactor fotocatalítico soportado con lana de vidrio (TiO_2/L). De idéntica manera, en la Figura 7.16 se observa la variación de la eficacia de eliminación en función de la concentración de entrada para el tolueno, el xileno y el acetato de butilo en el reactor fotocatalítico soportado con fibra de vidrio (TiO_2/M).

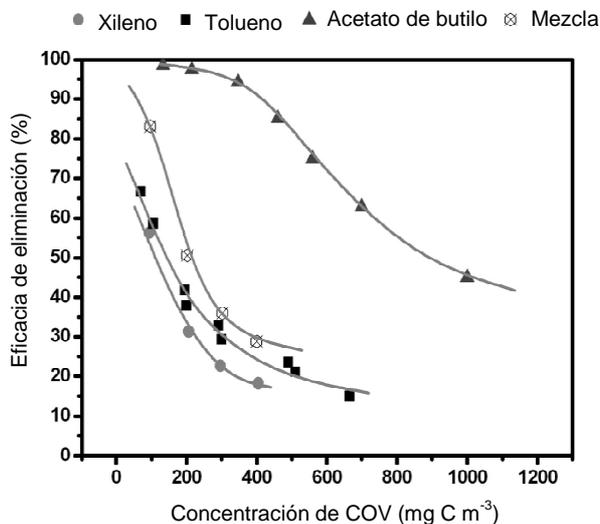


Figura 7.15.- Conversión de COV frente a la concentración de entrada para los tres compuestos y su mezcla. $\tau = 6$ s, HR = 70 %, TiO₂/L.

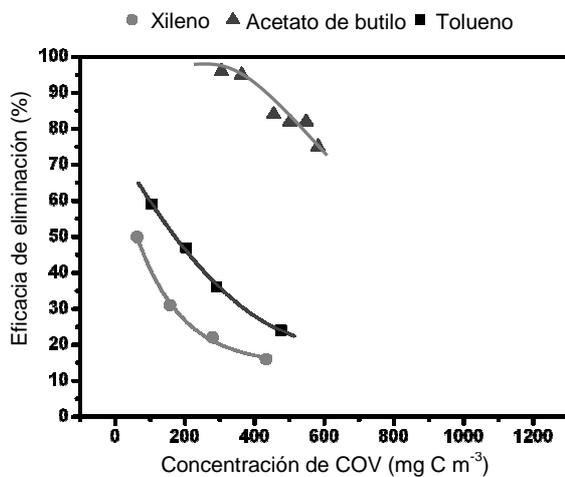


Figura 7.16.- Conversión de COV frente a la concentración de entrada para los tres compuestos y su mezcla. $\tau = 6$ s, HR = 70 %, TiO₂/M.

Como se esperaba la eficacia de eliminación de COV disminuyó cuando la concentración de entrada aumentaba, lo cual podría atribuirse a la cantidad limitada de los sitios activos presentes en la superficie del catalizador disponible para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles.

Como ya se ha introducido anteriormente en el estudio de la influencia de la humedad relativa, al comparar la actividad de los diferentes compuestos en las mismas condiciones operativas, los compuestos aromáticos se han mostrado sustancialmente más resistentes a la oxidación fotocatalítica que el compuesto oxigenado. Resultados similares han sido publicados con anterioridad (Obee, T. y R.T. Brown, R.T, 1995; Bouzaza, A. y col., 2006; Kim S.B., y S.C: Hong, S.C., 2002), donde se presentan mayores velocidades de oxidación de compuestos oxigenados como el alcohol isopropílico, el formaldehído, la acetona o el metanol que para compuestos aromáticos como el tolueno.

La mayor eficiencia de eliminación de los compuestos oxigenados, como el acetato de butilo, podría indicar que: 1) los radicales o grupos OH[•] reaccionan más rápidamente con este tipo de compuestos que con los compuestos aromáticos y/o 2) la polaridad relativamente alta de estos compuestos podrían acelerar su fisiosorción sobre los grupos hidroxilo superficiales a través de enlaces de hidrógeno, y posteriormente promover la reacción superficial.

Comparando los compuestos aromáticos, el xileno mostró siempre una eficacia de eliminación ligeramente menor que la del tolueno (Figura 7.15). Algunos estudios (Ao C.H. y col., 2003; Shen, Y.S. y Ku, Y., 1999) han demostrado que la fotodegradación de o-xileno es más rápida que la del tolueno, lo que parece contradictorio con los resultados presentados en este estudio. Sin embargo, es necesario tener en cuenta la diferente estructura molecular de los dos isómeros del xileno, ya que la proximidad de los dos grupos metilo en el xileno podría dificultar la formación de cualquier producto intermedio de la degradación.

7.2.4.1.2 Efecto de la carga volumétrica de entrada

En las Figuras 7.17 y 7.18 se ha representado la capacidad de eliminación frente a la carga de entrada para los compuestos orgánicos volátiles para los soportes TiO_2/L y TiO_2/M , respectivamente.

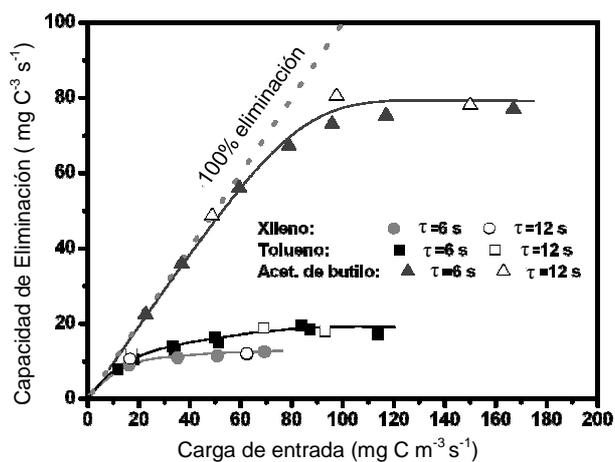


Figura 7.17.- Capacidad de eliminación frente a la carga de entrada para los tres contaminantes individuales. HR = 70 %, TiO_2/L .

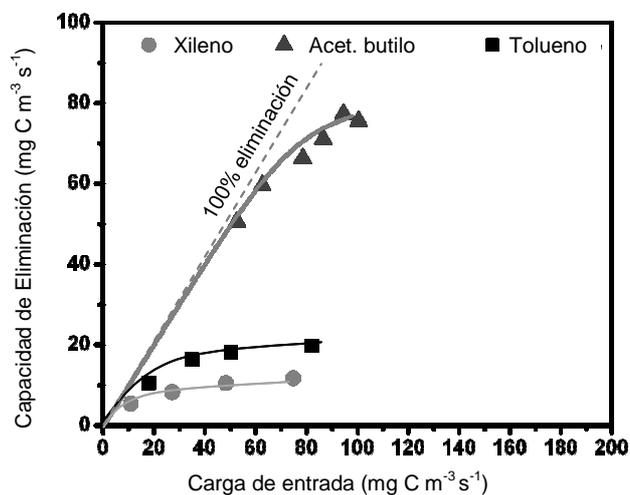


Figura 7.18.- Capacidad de eliminación frente a la carga de entrada para los tres contaminantes individuales. HR = 70 %, TiO_2/M , $\tau = 6 \text{ s}$.

Como puede verse, los tres compuestos orgánicos volátiles mostraron un comportamiento similar. Para cargas de entrada bajas, la capacidad de eliminación del contaminante fue cercana a la eliminación total ($EE > 90\%$) mientras que para las altas cargas de entrada, la capacidad de eliminación alcanza un valor máximo a partir del cual permanece prácticamente constante, demostrando que existe una capacidad de eliminación máxima para cada compuesto independientemente de la concentración de entrada ($70 - 1\ 200\ \text{mg C m}^{-3}$) o el τ ($6 - 12\ \text{s}$), para las condiciones de operación estudiadas.

En los ensayos realizados con el catalizador soportado TiO_2/L (Figura 7.17), la capacidad de eliminación máxima obtenida para el xileno, tolueno y el acetato de butilo fue alrededor de 12 , 18 y $80\ \text{mg C m}^{-3}\ \text{s}^{-1}$, respectivamente. En este sentido, la Figura 7.18 muestra los resultados obtenidos con el soporte TiO_2/M donde la capacidad máxima de eliminación obtenida fue de 12 , 20 y $89\ \text{mg m}^{-3}\ \text{s}^{-1}$ aproximadamente para el xileno, tolueno y acetato de butilo, respectivamente. Así pues, los valores obtenidos de capacidad de eliminación máxima en ambos soportes son muy similares y coherentes entre sí.

7.2.4.2 Degradación fotocatalítica de la mezcla

Dado que en las aplicaciones a escala industrial las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles suelen presentarse como una mezcla, en esta etapa experimental, la corriente de aire a tratar estaba contaminada con una mezcla de los tres compuestos orgánicos (tolueno, acetato de butilo y xileno, con una relación 1:2:1 en peso), simulando la emisión industrial de una cabina de pintura. En la Figura 7.15 se muestra la eficacia de eliminación obtenida para la mezcla frente a la concentración de entrada. Como se puede observar en la misma figura, el comportamiento en la eliminación o degradación de la mezcla presentó valores intermedios entre los mostrados por los compuestos aromáticos y el acetato de butilo, pero más cercanos a los valores mostrados para el tolueno. No obstante, de acuerdo con la composición de la mezcla, con un 50% en peso de acetato de butilo, la eficacia de eliminación obtenida fue inferior a la esperada, lo que sugería que se había producido un efecto negativo en el proceso cuando se intenta tratar los contaminantes conjuntamente.

Las eficacias de eliminación de cada compuesto en la mezcla y la eficacia de eliminación global se muestran en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4.- Eficacias de eliminación global y por compuestos obtenidas en la serie experimental. $\tau = 6$ y 12 s, RH = 70 %, C_{entrada} : 100 – 400 mg C m⁻³. TiO₂/L.

Global EE (%)	Acetato de butilo EE (%)	Tolueno EE (%)	Xileno EE (%)
84	96	60	88
80	95	52	85
53	91	10	35
36	80	3	6
28	70	1	3

Al comparar los datos de cada componente en la degradación individual o conjunta se observó un notable cambio en el comportamiento catalítico. En el estudio de eliminación de compuestos individuales, el tolueno presentaba una mayor eficacia de eliminación que el xileno mientras que en la mezcla se observaba lo contrario. Por otra parte, sólo cuando la eficacia de eliminación del acetato de butilo era elevada, (EE acetato > 90 %) se observaba una degradación apreciable del tolueno (EE tolueno > 10%), y únicamente cuando la eliminación de xileno era elevada (EE xileno > 85 %) la degradación del tolueno comenzó a ser notable (EE tolueno > 50 %).

Este hecho demuestra que la degradación fotocatalítica del tolueno se veía afectada negativamente por la presencia de los otros compuestos. Este fenómeno puede ser más claramente apreciable en la Figura 7.19, donde se compara la capacidad de eliminación del tolueno y el xileno como compuestos individuales y en la mezcla para diferentes cargas volumétricas de entrada.

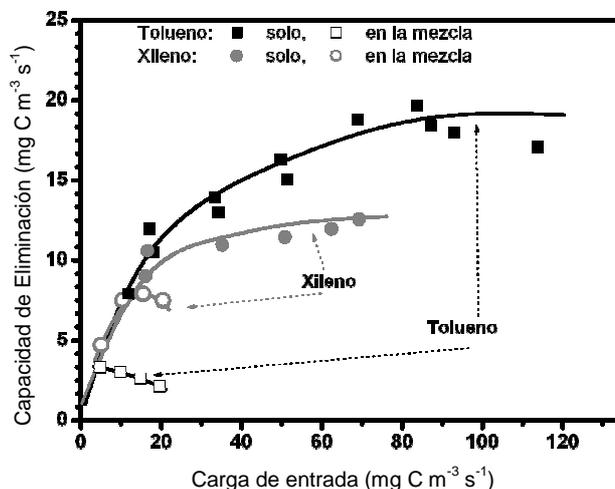


Figura 7.19.- Comparación de las diferentes capacidades de eliminación para el tolueno y las mezclas de éste con acetato de butilo y xileno. Condiciones experimentales: $\tau = 6$ s, HR = 70 %, TiO_2/L .

Considerando el estudio en el que se utilizaba tolueno como contaminante único, la capacidad de eliminación máxima del sistema presentaba un valor cuatro veces mayor que en la mezcla (capacidad de eliminación máxima alrededor de $20 \text{ mg C m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ frente a menos de $5 \text{ mg C m}^{-1} \text{ s}^{-1}$), observándose además, que la capacidad de eliminación disminuyó significativamente al incrementar la carga de entrada. De los resultados obtenidos, parece que la presencia de los otros compuestos podría dificultar especialmente la degradación del tolueno. Esto podría estar relacionado con una adsorción competitiva entre los contaminantes en la mezcla. Para el xileno, este efecto de inhibición parecía menos acentuado, aunque también se pudo observar cierta disminución de la capacidad de eliminación.

En el caso del acetato de butilo, este efecto resultaba difícil de percibir ya que la posible inhibición podía permanecer oculta como consecuencia de su alta velocidad de reacción, que provocaba una eliminación casi completa en la mayoría de los experimentos realizados. No obstante, para los experimentos con una concentración de entrada alta, la degradación de acetato de butilo en la mezcla (Tabla 7.4: EE = 70 %) parecía menor que la obtenida como contaminante único (Figura 7.15: EE > 90 %) indicando un posible efecto de inhibición por adsorción competitiva con los aromáticos.

Tras estos resultados obtenidos en la degradación fotocatalítica de la mezcla se realizó un estudio más profundo para comprobar este efecto inhibitorio por la posible adsorción competitiva entre compuestos de la mezcla, determinar las causas y, en su caso, proponer un modelo cinético adecuado. Para ello se realizó una nueva serie experimental para determinar el diferente grado de inhibición, empleando mezclas equimásicas binarias (1:1) y ternarias (1:1:1) de los tres compuestos seleccionados (tolueno, acetato de butilo y xileno). La nueva serie de experimentos se llevo a cabo utilizando como soporte del catalizador la fibra de vidrio estructurada, TiO_2/M .

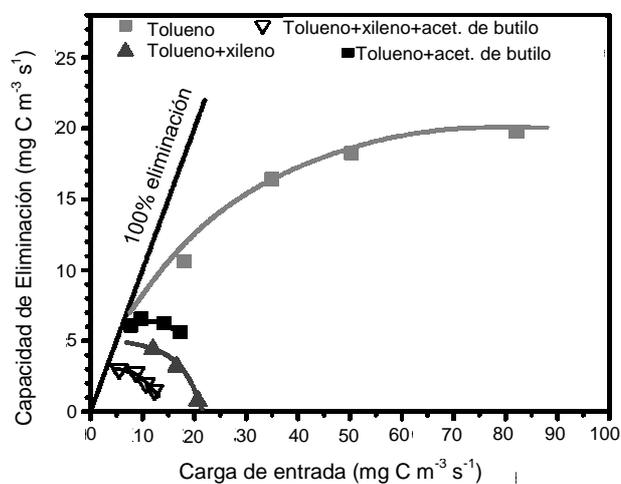


Figura 7.20.- Comparación de las diferentes capacidades de eliminación para el tolueno y las mezclas de este con acetato de butilo y xileno. Condiciones experimentales: $\tau = 3$ y 6 s, HR = 70 %, TiO_2/M .

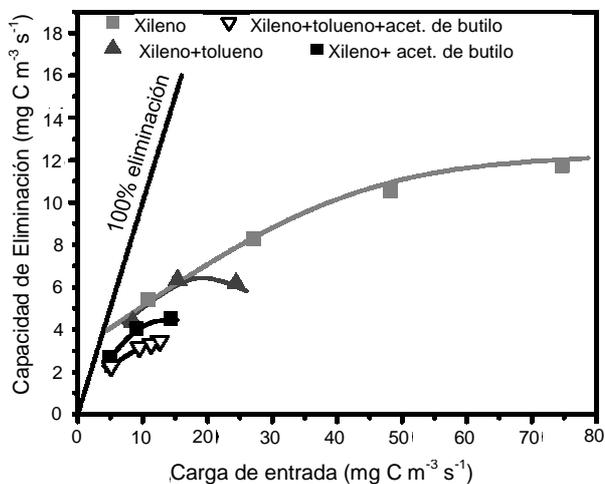


Figura 7.21- Comparación de las diferentes capacidades de eliminación para el xileno y las mezclas de éste con tolueno y acetato de butilo. Condiciones experimentales: $\tau = 6$ y 3 s, HR = 70 %, TiO₂/M.

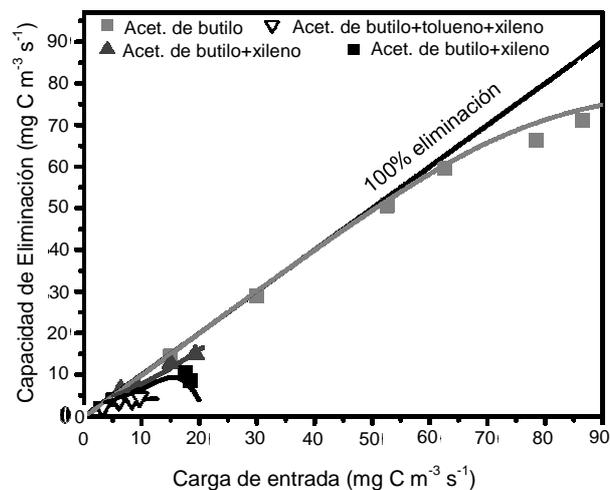


Figura 7.22- Comparación de las diferentes capacidades de eliminación para el acetato de butilo y las mezclas de éste con tolueno y xileno. Condiciones experimentales: $\tau = 3$ y 6 s, HR = 70 %, TiO₂/M.

La capacidad de eliminación de los compuestos objetivo en función de la carga másica volumétrica de entrada sobre el catalizador soportado en material laminar estructurado de fibra de vidrio como compuestos individuales y en sus mezclas binarias y ternarias se encuentra en las Figuras 7.20, 7.21 y 7.22, para el tolueno, el xileno y el acetato de butilo, respectivamente.

Como se puede observar en la Figura 7.20, con respecto a la degradación fotocatalítica del tolueno, se produjo una fuerte inhibición tanto por la presencia del acetato de butilo, como por, y especialmente, la presencia de xileno, reduciendo notablemente su capacidad de eliminación.

La degradación del xileno (Figura 7.21) mostró una considerable inhibición cuando el acetato de butilo estaba presente en la mezcla, mientras que la presencia de tolueno no tuvo una influencia tan negativa en la eliminación de xileno, mostrando un menor efecto inhibitorio.

Por último, tal y como se desprende de la Figura 7.22, la capacidad de degradación del acetato de butilo, los efectos de inhibición parecía de menor relevancia. De nuevo, la inhibición causada por el xileno resultaba ser más alta que la causada por la presencia de tolueno en la mezcla.

Así pues, tras el estudio realizado, el xileno parece ser el compuesto que causa un mayor grado de inhibición sobre la capacidad de eliminación de los otros compuestos, seguido por el acetato de butilo, mientras que la presencia de tolueno tiene poca influencia sobre la eliminación de los dos otros compuestos.

La inhibición del proceso fotocatalítico en un sistema múltiple de compuestos se explica generalmente por una adsorción competitiva de los compuestos que coexisten, algunos de los cuales parecen adsorberse preferentemente (Aoki, K. y col., 2006). De acuerdo con este postulado, se podría pensar que los valores de las constantes de adsorción obtenidas a partir de las expresiones cinéticas, que reflejan la proporción de moléculas del contaminante que se adhieren a la superficie del catalizador, debería ser consistente con la capacidad inhibidora de los compuestos, y seguir el orden de xileno > acetato de butilo > tolueno.

La discusión de este aspecto se retomará con la modelación cinética del sistema en el apartado 7.2.4.4 de esta sección.

7.2.4.3 Determinación de la etapa limitante en el sistema

Tal y como se ha indicado en la introducción (apartado 2.1.2) el proceso fotocatalítico puede venir modelado mediante una cinética de Langmuir-Hishelwood. Asumiendo que los efectos de transferencia de materia son despreciables y considerando el modelo de flujo de pistón en el reactor, el balance de materia a través del reactor fotocatalítico se puede describir con la ecuación siguiente:

$$\frac{dC}{d\tau} = r \quad \text{Ecuación 27}$$

donde C es la concentración de COV (mg C m^{-3}) y r es la velocidad de desaparición del componente ($\text{mg C m}^{-3} \text{s}^{-1}$) y τ el tiempo de retención en el sistema (s).

Considerando constante la concentración de oxígeno y vapor de agua, asumiendo que la reacción es la etapa limitante y que los subproductos presentan una escasa o nula adsorción por los centros activos, el modelo L-H queda descrito por la siguiente ecuación cinética:

$$r = k \theta = \frac{k K_{LH} C}{1 + K_{LH} C} \quad \text{Ecuación 28}$$

donde k es la constante cinética aparente ($\text{mg C m}^{-3} \text{s}^{-1}$) θ es la fracción de centros activos cubiertos por el reactante adsorbido, y K_{LH} es la constante de adsorción ($\text{m}^3 \text{mg C}^{-1}$). Combinando las Ecuación 28 con la Ecuación 27 obtenemos:

$$\left[1 + \frac{1}{K_{LH} C} \right] dC = -k d\tau \quad \text{Ecuación 29}$$

A concentraciones altas de COV, se puede asumir que $1/K_{LH} C \ll 1$, integrando, y reagrupando términos de la Ecuación 29 se obtiene:

$$(C_{\text{entrada}} - C_{\text{salida}}) = k \tau \Rightarrow \frac{C_{\text{entrada}} - C_{\text{salida}}}{\tau} = k \Rightarrow CE = k \quad \text{Ecuación 30}$$

Para una elevada carga de COV y sin limitación de transferencia de materia externa, la capacidad de eliminación es constante e igual a la constante cinética, así pues, la capacidad de eliminación deja de ser dependiente de varios parámetros de operación como por ejemplo, el caudal de tratamiento, la concentración de entrada o la carga de entrada. Tal como ya se ha discutido anteriormente se puede observar en las Figuras 7.17 y 7.18 donde se representa la capacidad de eliminación frente a la carga de entrada para cada componente, para valores elevados de carga de entrada se obtuvo un valor constante e igual al máximo, independientemente de la carga de entrada. Estos valores máximos de capacidad de eliminación estaban alrededor de 12, 20, y 80 mg C m⁻³ s⁻¹ para el xileno, tolueno, y acetato de butilo respectivamente. Estos resultados, sugieren que la suposición $K_{LH} C \gg 1$ era válida y que la velocidad de reacción no estaba cinéticamente limitada por la transferencia de materia. En este sentido, si la transferencia de materia hubiese sido la etapa limitante, la degradación del compuesto, y en este caso, la capacidad de eliminación debería de haberse incrementado al reducir el tiempo de residencia a volumen vacío (Corrigan, T.E., 1955).

Similares resultados han sido descritos por otros autores (Bouzaza, A. y col., 2006; Vincent, G. y col., 2008) utilizando reactores similares basados en un reactor anular con TiO₂ soportado sobre fibra de vidrio, donde degradaron tolueno y acetona en concentraciones comprendidas entre 100 y 2 000 mg C m⁻³ para un tiempo de residencia entre 4 y 40 s, respectivamente. Bouzaza y col. (2006) confirmaron que el efecto producido por la transferencia de materia externa fue despreciable en la fotodegradación de tolueno al comparar el valor del coeficiente de transferencia de materia k_m y la constante de velocidad aparente k . Los valores observados para k_m fueron entre 10 y 100 veces superiores a los obtenidos para k , indicando que la transferencia de materia externa no era la etapa limitante.

Para determinar la existencia de limitación de materia interna es habitual determinar el valor del el modulo de Weisz (M_w), que sirve para comparar la velocidad de reacción observada con la velocidad de difusión. Cuando $M_w \ll 1$ el efecto de la transferencia de materia interna es despreciable. Por otro lado, cuando $M_w \gg 1$, las limitaciones por difusión deben ser tenidas en cuenta (Satterfield, C.N., 1970). M_w se obtiene aplicando la ecuación:

$$M_w = \frac{r \times L^2}{D_e \times C}$$

Ecuación 31

donde r es la velocidad de reacción observada ($\text{mg C m}^{-3} \text{ s}^{-1}$), L es un factor de forma (m)(volumen de las partículas de catalizador / superficie externa), C es la concentración media en la superficie (mg C m^{-3}) y D_e es la difusividad efectiva ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$), que depende de la fracción vacía (ϵ), la simetría de los poros (t) y la difusividad en los poros (D): $D_e = D \cdot \epsilon / t$. Para la determinación del parámetro se han empleado los siguientes valores:

- Diámetro de la partícula de catalizador (en el caso más desfavorable) = $50 \times 10^{-6} \text{ m}$,
- Coeficiente de difusión en aire para el tolueno, xileno, y acetato de butilo (Reid, R.C. y col., 1987) comprendidos entre 6×10^{-6} y $12 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$;
- Valores de $\epsilon \approx 0.5$ y $t \approx 3$ han sido ampliamente utilizados para el mismo catalizador que hemos empleado (TiO_2 Degussa P25) (Vincent G, y col., 2008).
- Los valores de velocidad de reacción han sido obtenidos empíricamente en este trabajo.

Bajo estas consideraciones, el valor obtenido para M_w fue menor de 1×10^{-4} para todos los compuestos estudiados, indicando que la transferencia de materia interna no era la etapa limitante en la reacción de fotodegradación.

Por lo tanto, se puede considerar que las reacciones químicas en la superficie eran la etapa limitante en nuestro sistema, siendo despreciables la resistencia a la transferencia de materia interna y/o externa. Este escenario era deseable para facilitar la interpretación cinética de los resultados.

7.2.4.4 Cinética

Asumiendo que la transferencia de materia no es la etapa limitante y considerando el sistema como un modelo de flujo de pistón, dos expresiones basadas en el modelo Langmuir-Hinshelwood se han utilizado principalmente para interpretar los resultados obtenidos en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles. En primer lugar se utilizó el modelo cinético simple de Langmuir-Hinshelwood (SLH), en el que únicamente es necesario que el compuesto orgánico volátil se adsorba en un

centro activo para producir la reacción, ha proporcionado buenas correlaciones (Demeestere, K. y col., 2007; Wang, S. y col., 2007).

Para el modelo cinético SLH, en una mezcla de N componentes, la expresión de la velocidad para un componente determinado denotado como i es la siguiente:

$$r_i = k_i \theta_i = \frac{k_i K_{LHi} C_i}{1 + \sum_{j=1}^{j=n} K_{LHj} C_j} \quad \text{Ecuación 32}$$

donde k_i es la constante cinética ($\text{mg C}_i \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$), θ_i es la fracción de superficie activa cubierta por el reactante i (adimensional), y K_{LHi} y K_{LHj} son las constantes de adsorción ($\text{m}^3 \text{ mg C}_i^{-1}$ y $\text{m}^3 \text{ mg C}_j^{-1}$) de los compuestos i y j. La ecuación es aplicable bajo las siguientes suposiciones: 1) puede considerarse constante la concentración de oxígeno y de vapor de agua, 2) los productos intermedios o subproductos no participan en la adsorción en los centros activos o, si lo hacen, su contribución es despreciable, 3) la etapa que controla el proceso es la reacción fotocatalítica y 4) existe una adsorción competitiva entre los diferentes compuestos orgánicos volátiles.

En segundo lugar, se utilizó el modelo bimolecular de Langmuir-Hinshelwood (BLH) usado comúnmente para estudiar la influencia de la humedad relativa y del oxígeno en la velocidad de reacción (Mo, J. y col., 2009; Chen, W. y col., 2008). Este modelo requiere un mecanismo bimolecular, donde además de la adsorción del COV en un centro activo, se requiere de la adsorción del otro compuesto que interviene en la reacción (O_2 o H_2O) en otro centro activo vecino. La ecuación que representa la velocidad de reacción para una mezcla de n componentes en el modelo BLH es la siguiente:

$$r_i = \frac{k_i K_{LHi} C_i K_{LHwo2} C_{wo2}}{\left(1 + K_{LHwo2} C_{wo2} + \sum_{j=1}^{j=n} K_{LHj} C_j\right)^2} \quad \text{Ecuación 33}$$

donde C_{wo2} y K_{LHwo2} son respectivamente, la concentración y la constante de adsorción de agua u oxígeno, respectivamente. Dada que la concentración de agua y oxígeno se pueden considerar constantes, se puede llegar a obtener la siguiente ecuación:

$$r_i = \frac{k_i K_{LHwo2} C_{wo2}}{(1 + K_{LHwo2} C_{wo2})} \frac{K_{LHi} C_i}{\left(1 + \sum_{j=1}^{j=n} K_{LHj} C_j\right)^2} = k'_i \frac{K_{LHi} C_i}{\left(1 + \sum_{j=1}^{j=n} K_{LHj} C_j\right)^2} \quad \text{Ecuación 34}$$

donde k'_i es la constante cinética aparente (mg C s^{-1}).

Para experimentos llevados a cabo para un solo contaminante a humedad relativa constante (en torno al 70 %), ambos modelos fueron comparados. Para este propósito, se usó un método numérico (Runge-Kuta de 4º orden) para resolver la combinación del balance de materia y las ecuaciones cinéticas. Además, se usó un método de optimización no lineal para ajustar los datos experimentales y los valores estimados de la velocidad y constante de adsorción, usando como objetivo la minimización de la media de la suma de los cuadrados de los errores residuales (MSCER):

$$\text{MSCER} = \frac{\sum (C_{\text{exp}} - C_{\text{pred}})^2}{N_{\text{obs}} - N_{\text{param}}} \quad \text{Ecuación 35}$$

donde C_{exp} y C_{pred} , son la concentración experimental y la predicha por el modelo, respectivamente. N_{obs} y N_{param} , son respectivamente, el número de observaciones experimentales y el número de parámetros de cada modelo.

Tabla 7.5.- Valores de las constantes de los modelos L-H simple y molecular obtenidas del ajuste de los resultados experimentales para cada componente individual. HR = 70 %, TiO_2/M .

	Acet. butilo	Tolueno	Xileno
SLH			
$k(\text{mg C m}^{-3} \text{ s}^{-1})$	159.9	27.38	13.82
$K_{LH}(\text{m}^3 \text{ mg C}^{-1})$	0.00759	0.00908	0.01348
MSCER	81.2	20.96	1.05
BLH			
$K'(\text{mg C m}^{-3} \text{ s}^{-1})$	192.5	32.66	16.51
$K_{LH}(\text{m}^3 \text{ mg C}^{-1})$	0.00626	0.00756	0.01117
MSCER	79.80	20.93	1.10

En la Tabla 7.5 se muestran los resultados obtenidos, como se puede observar, los dos modelos propuestos, SLH y BLH, dan lugar prácticamente a valores muy similares del parámetro MSCER, indicando una aproximación en la correlación de los resultados experimentales para los tres compuestos estudiados haciendo imposible discriminar los resultados experimentales obtenidos por los dos métodos. En este sentido, valores comparables de constantes cinéticas se han descrito en bibliografía para estos compuestos en sistemas similares (Bouzaza, A. y Laplanche, A., 2002).

Una vez obtenidos los valores de las constantes para los experimentos de degradación individual de los compuestos, el modelo de L-H se podría utilizar para predecir el comportamiento de la mezcla y calcular la concentración de salida en los compuestos en las mezclas. Para ello se necesita aplicar un método numérico (Runge-kutta de 4º orden) que permite resolver la combinación del balance de masa y las ecuaciones cinéticas. El resultado obtenido para las mezclas binarias se ha representado en la Figura 7.23 para el modelo SLH. Un resultado equivalente se obtuvo para el modelo BLH.

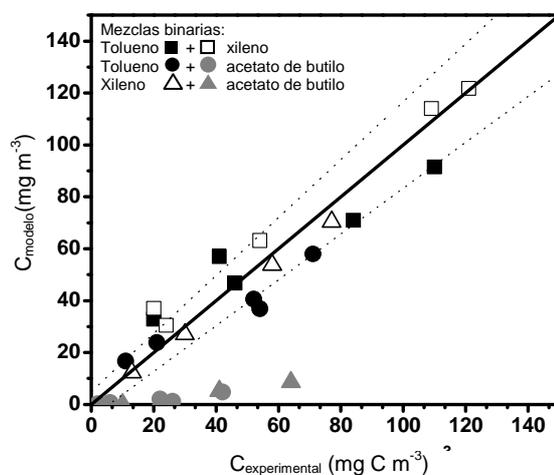


Figura 7.23.- Predicción realizada por el modelo para la concentración de salida frente a la experimental para las mezclas binarias. Las líneas indican un 15 % de desviación.

Como puede verse en los valores previstos para el tolueno y el xileno generalmente se ajustan relativamente bien con los datos experimentales. No obstante, la mayoría de los valores de concentración estimados para el acetato de butilo fueron menores que los datos experimentales, indicando que la eliminación de este compuesto

en las mezclas fue menor a lo estimado por los modelos, y por lo tanto, éstos no eran capaces de predecir el comportamiento del acetato de butilo en las mezclas. Esta discrepancia podría estar relacionada con una posible adsorción competitiva de algunos productos intermedios, o por la necesidad de utilizar otros modelos cinéticos más complejos. En cualquier caso, parece que la eliminación de COV en la mezcla puede seguir un proceso más complejo que el predicho por los modelos simples, obteniendo un peor rendimiento del proceso que debería de tenerse en cuenta en el diseño del reactor.

Dado que ambos modelos (SLH y BLH) presentaron idénticos resultados y no se apreciaron diferencias en sus predicciones, en el resto del estudio cinético se empleó únicamente el modelo más sencillo para simplificar el cálculo y su interpretación.

En este sentido, por ejemplo, la combinación de la ecuación cinética del modelo SLH y la del balance de materia al reactor para compuestos individuales, puede llegar a integrarse analíticamente, pudiendo obtener la siguiente ecuación linealizable:

$$\frac{\ln(C_{\text{entrada}} / C_{\text{salida}})}{C_{\text{entrada}} - C_{\text{salida}}} = kK_{\text{LH}} \frac{\tau}{C_{\text{entrada}} - C_{\text{salida}}} - K_{\text{LH}} \quad \text{Ecuación 36}$$

La correlación de los resultados experimentales de los compuestos individuales y el modelo SLH se muestran en la Figura 7.24 para los experimentos realizados con el catalizador TiO_2/L . El ajuste lineal de cada serie experimental permite obtener directamente los parámetros del modelo a partir de la pendiente ($k \cdot K_{\text{LH}}$) y la ordenada en el origen ($-K_{\text{LH}}$).

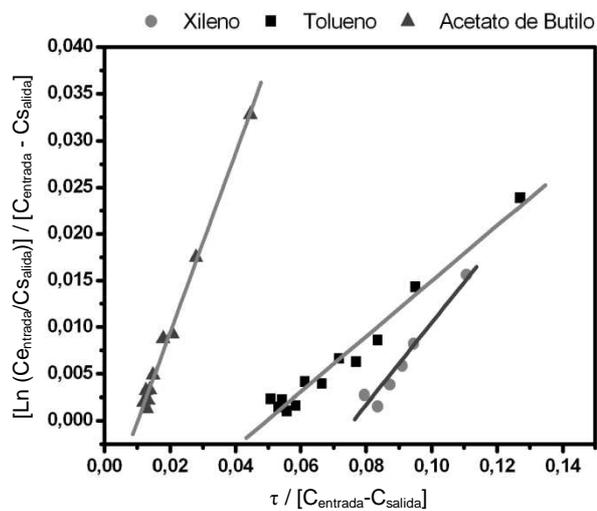


Figura 7.24.- Regresión experimental del modelo cinético SLH. Condiciones experimentales: concentración de entrada = de 100 mg C m⁻³ a 1 200 mg C m⁻³ (tolueno, xileno y acetato de butilo), $\tau = 6$ y 12 s, HR = 70 %, TiO₂/L.

En la Figura 7.25 se muestra la correlación de los resultados experimentales con el modelo L-H para cada compuesto de forma individual para el material TiO₂/M.

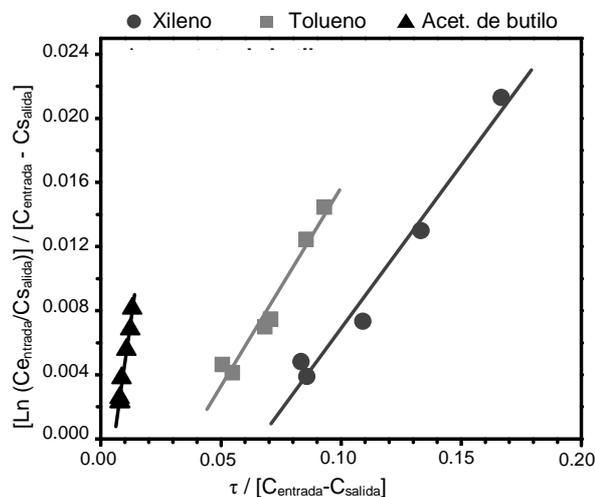


Figura 7.25.- Regresión experimental del modelo cinético SLH. Condiciones experimentales: concentración de entrada = de 100 mg C m⁻³ a 1 200 mg C m⁻³ (tolueno, xileno y acetato de butilo), $\tau = 6$ y 12 s, HR = 70 %, TiO₂/M.

Los valores de las constantes del modelo SLH a partir de la información experimental se muestran en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6.- Valores de las constantes del modelo SLH obtenidos mediante regresión lineal de datos experimentales.

VOC		kK_{LH} (s ⁻¹)	K_{LH} (m ³ mg C ⁻¹)	k (mg C m ⁻³ s ⁻¹)	r^2
Xileno	TiO ₂ /L	0.459	0.0355	12.9	0.96
	TiO ₂ /M	0.2047	0.0137	14.9	0.98
Tolueno	TiO ₂ /L	0.297	0.0148	20.1	0.97
	TiO ₂ /M	0.2479	0.0091	27.21	0.96
Acetato de butilo	TiO ₂ /L	0.962	0.0098	97.1	0.993
	TiO ₂ /M	1.072	0.00979	109.5	0.98

Tal y como se aprecia en las Figuras 7.24 y 7.25 y en la Tabla 7.6, la correlación obtenida por el modelo SLH fue relativamente buena con los resultados experimentales lo que corrobora que la reacción química superficial fue la etapa limitante de la velocidad de reacción para todos los compuestos orgánicos. Además, los valores de las constantes cinéticas obtenidos para ámbos catalizadores fueron por lo general muy parecidos y en buena concordancia con la mayor actividad mostrada por el catalizador soportado sobre la lámina estructurada.

También existe una relativamente buena correlación entre los valores de la constante cinética, k , en la Tabla 7.6, y la capacidad de eliminación máxima observada en las Figuras 7.17 y 7.18. Sólomente para el caso del acetato de butilo los valores de k obtenidos en la regresión parecen ligeramente superiores al valor de CE_{max} , lo que quizás se podría atribuir a la elevada sensibilidad del método de optimización. En los contaminantes estudiados, la constante cinética aparente, k , está relacionada con la fotodegradación puesto que un mayor valor de k se observa una eliminación mayor del compuesto orgánico. Así pues, este razonamiento está de acuerdo con los resultados experimentales, el valor del k del acetato de butilo es 5 y 10 veces superior al presentado por el tolueno y el xileno, respectivamente. Se han descrito valores comparables con anterioridad como constantes del modelo L-H para el tolueno ($k \sim 13 \text{ mg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $HR \sim 45 \%$) en un reactor anular de flujo de pistón con catalizador TiO_2 soportado en fibra de vidrio (Bouzaza, A. y col., 2006).

De acuerdo con los valores de las constantes de adsorción (Tabla 7.6), el xileno es el compuesto con mayor afinidad por los sitios de adsorción del catalizador ya que presentaba una mayor valor de K_{LH} , por lo tanto, este compuesto debería ocupar preferentemente los sitios de adsorción, obstruyendo el acceso a los sitios para los otros compuestos, y provocando una disminución en su velocidad de degradación. Esto concuerda con el mayor efecto inhibitorio que presenta el xileno sobre los otros compuestos. No obstante, este razonamiento no justificaría la significativa menor capacidad del acetato de butilo en comparación con el tolueno, pues no se aprecia una diferenciación apreciable en los valores de K_{LH} .

La influencia del K_{LH} , está estrechamente relacionada con la fracción de superficie activada ocupada θ (Ecuación 5). Una menor constante de adsorción no debe dar lugar a una menor velocidad de degradación del compuesto, y, de hecho, el orden de adsorción sobre la superficie de los contaminantes (xileno> tolueno> acetato de butilo), siguió el orden opuesto a la velocidad de degradación (acetato de butilo >> tolueno> xileno). Esto podría atribuirse al hecho de que el valor del parámetro de K_{LH} tenga escasa influencia en la velocidad de degradación en las condiciones de operación estudiadas, donde los valores de concentración de contaminante se pueden considerar relativamente elevadas y por tanto la fracción de superficie cubierta, θ , debe ser cercana a la unidad tal como ya se ha descrito en el apartado 7.2.4.3.

7.2.4.5 Efecto de la radiación incidente

Para determinar el efecto de la radiación incidente en el proceso de oxidación fotocatalítica se diseñó una metodología experimental con objeto de cuantificar este efecto. Para ello se eligió como contaminante de referencia al tolueno, fijando la concentración de entrada en torno a los 300 mg C m^{-3} , la humedad relativa en torno al 70 % y el tiempo de residencia a volumen vacío en 6 s.

Como ya se ha introducido con anterioridad, la función de dependencia de la velocidad de oxidación de los compuestos orgánicos volátiles en función de la irradiación de luz viene definida por la ecuación siguiente:

$$k = k^0 I^N \quad \text{Ecuación 13}$$

donde I es la intensidad de luz (mW cm^{-2}), k^0 es la constante de velocidad independiente de la intensidad de luz y N es el orden de I ($0 < N < 1$).

Cuando $N = 1$, el incremento de la tasa de degradación es lineal con la intensidad de luz y el par electrón – hueco que se genera como consecuencia del aumento en la intensidad, participa en mayor medida en la reacción química y no en la recombinación de ese par. Por el contrario, si $N < 1$, cuando la intensidad de luz es demasiado elevada, la recombinación del par electrón – hueco se convierte en el proceso dominante produciendo una disminución de la eficacia energética de la fotorreacción.

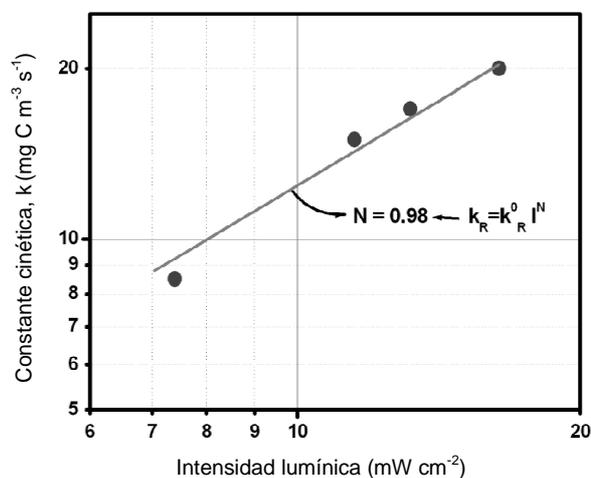


Figura 7.26.- Efecto de la intensidad lumínica sobre la constante cinética. Condiciones experimentales: concentración de entrada= 300 mg C m^{-3} (tolueno), $\tau = 6\text{s}$, HR = 70 %. TiO_2/L .

El efecto de la intensidad de la luz UV en la degradación fotocatalítica de tolueno se estudió mediante la variación de la potencia de entrada de la lámpara tal y como se ha descrito en el apartado 7.1.1.2. En la Figura 7.26 se ha trazado la constante cinética de la degradación del tolueno frente a la intensidad de luz en una escala doble logarítmica. Como puede verse, la tasa de degradación de tolueno aumentó con la irradiación de luz en un régimen de primer orden. Éste resultado demuestra que los experimentos no se realizaron bajo una saturación lumínica indicando que la etapa determinante de la velocidad era la reacción química. Sin embargo, los puntos experimentales a mayor intensidad de luz estudiados parecían presentar una desviación a N ligeramente menor que 1, indicando una posible relación con el inicio del exceso de pares electrón – hueco, lo que sugeriría, que una intensidad de luz superior podría inducir a un régimen de orden ($0 < N < 1$) donde la recombinación sería el proceso dominante.

El rendimiento energético del proceso fotocatalítico puede considerarse como un factor clave para tener en cuenta la viabilidad económica del proceso a nivel industrial. En este sentido, para la fotocatalisis heterogénea el parámetro rendimiento cuántico aparente (RCA) ha sido propuesto como una medida de la eficacia fotónica (Serpone, N. y Salinaro, A, 1999), especialmente en las tecnologías de tratamiento de agua. Este parámetro puede ser calculado a partir de la expresión siguiente.

$$\text{RCA}(\%) = \frac{\text{Número de moléculas transformadas}}{\text{Número de fotones incidentes}} 100 = \frac{\text{CE} \times \text{V}}{\frac{\text{I}}{\text{E}}} 100 \quad \text{Ecuación 37}$$

donde CE es la máxima capacidad de eliminación ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$), V es el volumen del reactor (m^3), I es la energía de la luz incidente (W) y E es la energía de los fotones (J mol^{-1}) que puede calcularse a partir de la expresión $E = h c N_A / \lambda_A$ donde h es la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), c es la velocidad de la luz ($2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$), N_A es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) y λ_A es la longitud de onda media ($2.54 \cdot 10^{-7} \text{ m}$).

Así, los máximos valores calculados de la RCA fueron 2,0 %, 0,5 % y 6,6 % para el tolueno, el xileno y el acetato de butilo. Estos valores están en intervalos habituales análogos a otros valores descritos anteriormente para la degradación de varios compuestos orgánicos (Serpone, N. y Salinaro, A, 1999).

7.2.5 Estudio de la puesta en marcha del reactor rectangular

Los resultados obtenidos durante la puesta en marcha del reactor rectangular permitieron determinar la adecuación del diseño para el tratamiento del isovaleraldehído y configuración óptima del reactor.

7.2.5.1 Diseño y construcción del reactor rectangular

La Figura 7.27 muestra los esquemas de diseño realizado para el tratamiento de isovaleraldehído. Este diseño respondió a la necesidad de trasladar de forma directa la información del tratamiento fotocatalítico de COV obtenidos en el laboratorio a escala industrial. Se consideró una geometría rectangular por su facilidad de construcción, manipulación y por lo tanto, menor coste de inversión y operación. Además, esta geometría permite una construcción modular que facilita el montaje del sistema.

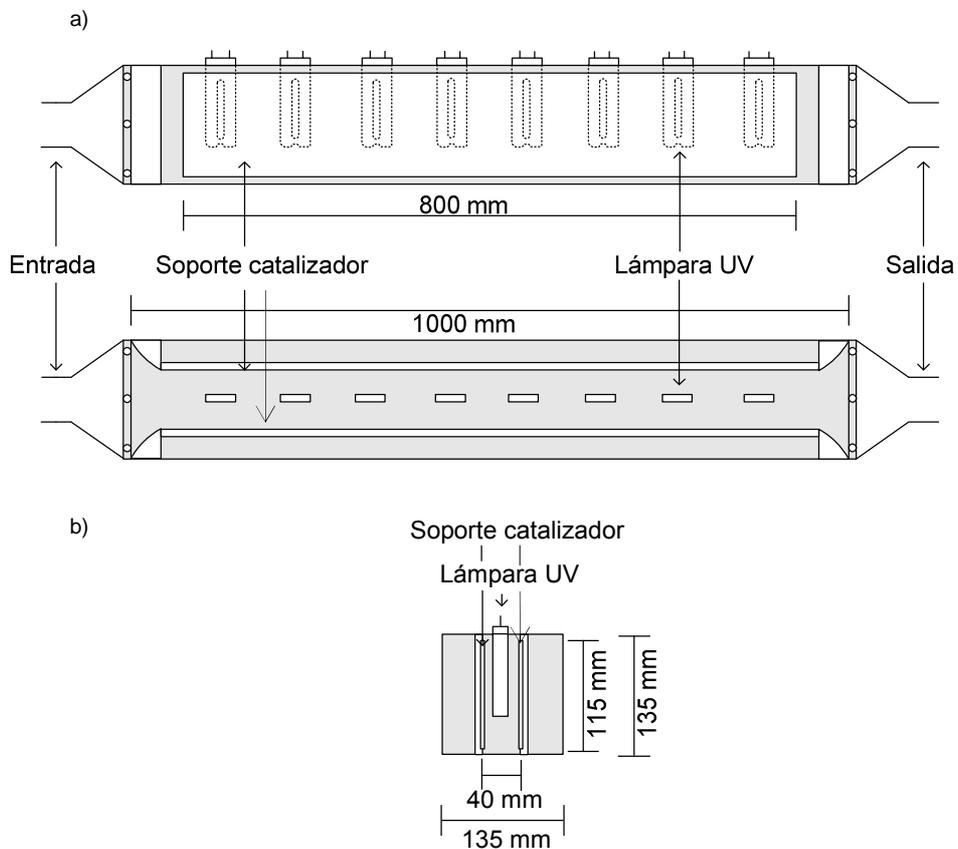


Figura 7.27.- Esquema de diseño del reactor rectangular mostrado como esquema a) perfil y planta, b) frontal.

El perfil del reactor muestra como el aire entraba al sistema por uno de los lados y lo abandonaba por el extrem opuesto. Durante el paso a través del sistema, el aire a tratar, entraba en contacto con el catalizador instalado en las dos láminas laterales y con la radiación ultravioleta emitida por las lámparas que ocupaban la parte central del mismo. Estas lámparas ocupaban ocho emplazamientos situados a lo largo del reactor separados equidistantemente entre sí para conseguir una distribución lumínica lo más uniforme posible. Las lámparas estaban instaladas en la parte superior del reactor quedando centrado el tubo de descarga de la lámpara, que es la parte que emite la luz, en el espacio de contacto (espacio del reactor por el que transcurre el aire a tratar interactuando con el catalizador y la luz ultravioleta) y el casquillo en la parte exterior. Cada lámpara estaba conectada a un sistema eléctrico de alimentación individualizado.

Se escogió esta opción por dos motivos, el primero de ellos respondió a la necesidad de poder realizar cambios en la intensidad de luz o en el patrón de iluminación requeridos para cada uno de los experimentos y, un segundo motivo relacionado con la operación del sistema, ya que permitía solucionar los posibles problemas de producirse una avería al permitir continuar operando mientras se tomaban medidas para solucionarlo. El catalizador comercial tal cual había sido adquirido comercialmente (Ahlstrom, Finlandia), se sujetó a una lámina de metacrilato situado en el interior del reactor. Esta lámina paralela a las paredes del reactor, se ajustó a las dimensiones internas del mismo.

En el esquema inferior de la Figura 7.27 a), se representa la planta del reactor rectangular. Como se observa, tras la entrada, el aire es canalizado hacia el reactor a través de un sistema de pared forzándolo a pasar por la zona de contacto. Esta zona de contacto delimitada por las láminas de metacrilato donde se soportaba el catalizador era variable en función de la posición requerida para cada experimento. Se puede observar como las lámparas se encontraban en el centro de la cámara de contacto y como las estructuras que soportaban el catalizador se encontraban paralelas y a igual distancia de las lámparas.

Por último, la Figura 7.27 b), muestra un corte transversal del reactor. La lámpara situada en el centro del espacio encerrado entre las dos láminas de metacrilato iluminaba el catalizador soportado sobre ésta. Como se observa, la lámina de catalizador se situó en la cara interna y no ocupaba por completo la estructura de metacrilato. Atendiendo a la superficie iluminada y la concentración de catalizador por metro cuadrado, se introdujo en el sistema 2.5 gramos de TiO_2 . Este catalizador estaba en contacto directo con el COV presente en la corriente de aire y recibía directamente la luz de las lámparas evitando elementos intermedios que absorberían parte de la radiación emitida. La distancia entre la lámina de catalizador y la lámpara ultravioleta se definió como espacio entre las láminas de metacrilato. Los valores asignados para esta distancia fueron de 20, 30 y 40 mm.

7.2.5.2 Estudio comparativo entre dos geometrías de reacción anular y rectangular

En la Figura 7.28 se ha representado la variación de la eficacia de eliminación frente a la concentración de entrada para el isovaleraldehído para el reactor rectangular y anular para similares condiciones experimentales. El reactor anular empleado fue

descrito por Boulinguez y col. (2008) en el estudio de la degradación fotocatalítica del amonio y el ácido butírico. El reactor anular presentaba prácticamente las mismas características en cuanto a superficie de iluminación, volumen y estaba formado por cilindros concéntricos de diámetro 58 y 76 mm con una longitud de 1000 mm. El catalizador se instaló en el espacio anular ofreciendo una superficie de contacto de 0.19 m² en los 800 mm de longitud del medio catalítico. La fuente de luz instalada, de 1.5 m de longitud e instalada concéntricamente fue UV-A con un máximo de emisión a 360 nm (CLEO 80W, Philips, Holland).

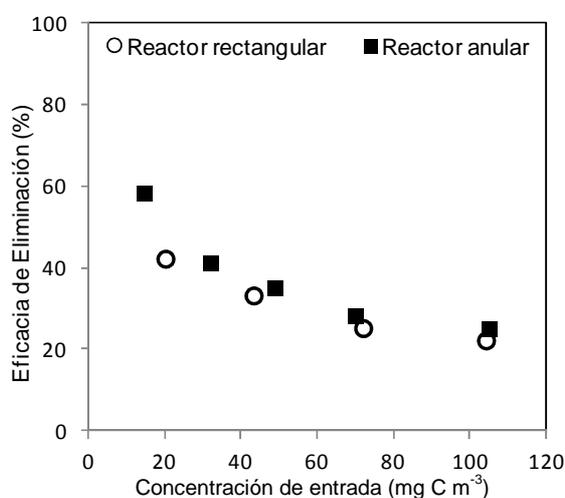


Figura 7.28.- Conversión de COV frente a la concentración de entrada para el isovaleraldehído para el reactor rectangular y anular. Condiciones experimentales: $\tau = 1.7$ s, HR = 45 %, espacio entre las láminas de metacrilato = 40 mm.

Los resultados obtenidos tras la realización de los ensayos para comparar los dos reactores de configuraciones distintas se muestran en la Figura 7.28. Como se esperaba, la eficacia de eliminación disminuyó al aumentar la concentración de entrada. Este patrón se reproduce en los dos tipos de reactores, tanto en el reactor rectangular como en el anular. Comparando la eficacia de eliminación de ambas configuraciones los valores obtenidos muestran que a las condiciones estudiadas, ambos reactores presentan prácticamente la misma actividad catalítica, con una ligera diferencia de eficacia de eliminación favorable al reactor anular, atribuible a la mejor distribución y aprovechamiento lumínico que ofrece esta geometría.

Así pues, se puede concluir que el diseño realizado fue capaz de reproducir los resultados obtenidos previamente por el reactor anular. Este hecho implica que es posible trasladar los resultados de los reactores de geometría anular a reactores rectangulares, al menos bajo las condiciones experimentales empleadas.

7.2.6 Estudio de la influencia de las variables de operación

7.2.6.1 Estudio del efecto de la humedad relativa en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles

Los ensayos realizados para determinar el efecto del contenido de agua en la corriente de aire en la degradación del isovaleraldehído se programaron para, valores de humedad relativa de 5 % (aire seco), 52 % (aire semihúmedo) y 82 % (aire húmedo). Para cada valor de humedad relativa, se utilizaron concentraciones de entrada de COV entre 15 y 75 mg C m^{-3} , fijando el caudal de entrada para todos los experimentos realizados en $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

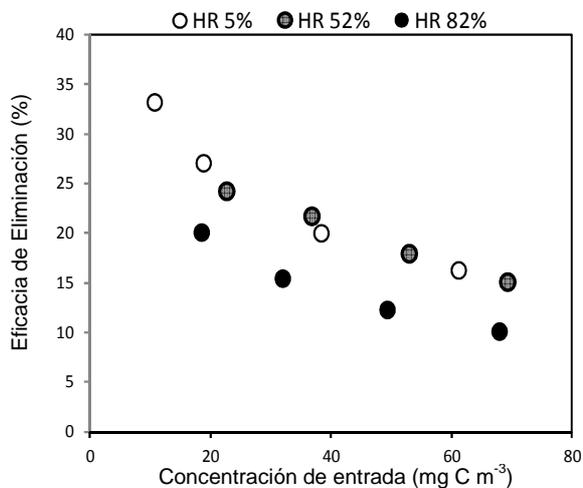


Figura 7.29.- Efecto de la humedad relativa sobre la eficacia de eliminación para diferentes concentraciones de entrada de isovaleraldehído. Condiciones experimentales: $Q = 10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, espacio entre las láminas de metacrilato = 40 mm.

En la Figura 7.29 se muestra la variación de la eficacia de eliminación frente a la concentración de entrada para los diferentes condiciones de humedad en el aire a tratar. Como se observa, al incrementar la humedad relativa del 5 al 52 % no se produjo un cambio significativo en los resultados. Por el contrario, si observamos la eficacia de eliminación mostrada por los experimentos realizados con una humedad relativa alta (HR = 82 %), los valores registrados son significativamente menores que los presentados por ensayos realizados sobre aire con una humedad inferior, mostrando un descenso cercano al 10 % en la eficacia de eliminación en casi todos los experimentos. Al contrario de lo observado en los compuestos orgánicos volátiles estudiados anteriormente donde se observó una mejora del rendimiento de la eficacia de eliminación al aumentar la humedad relativa, la degradación fotocatalítica del isovaleraldehído presenta un efecto negativo cuando la concentración de agua en el aire es elevada. La explicación de este fenómeno ya se introdujo en el apartado 7.2.2.2 donde se discutió sobre el efecto competitivo presente en los centros activos entre la molécula de COV a degradar y los radicales hidroxilos. Esta competencia dificulta la interacción del isovaleraldehído con el catalizador y su posterior degradación. El diferente comportamiento observado frente a la variación de la HR para el isovaleraldehído y para los COV estudiados en capítulos precedentes puede ser atribuible a diferentes causas. Por un lado la diferente naturaleza del catalizador y del compuesto a degradar y, por otro lado tenemos diferentes condiciones de operación, con mayor concentración en agua en el aire húmedo y valores de concentración menores de COV, que podrían facilitar el predominio de estos efectos inhibitorios. En cualquier caso, esta discrepancia en los resultados, refuerza la hipótesis de que la influencia de la HR en este tipo de procesos es un fenómeno complejo que se ve afectado por multitud de parámetros, lo que se refleja en la controversia y disparidad de resultados obtenidos en la literatura (Demeestere, K. y col., 2007).

7.2.6.2 Caracterización y evaluación de la radiación incidente sobre el sistema y actividad fotocatalítica

Para evaluar el efecto de la intensidad lumínica sobre el proceso fotocatalítico para el reactor rectangular se diseñaron dos series experimentales. Manteniendo constante el caudal de trabajo $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, la humedad relativa al 7 %, se modificó la intensidad lumínica mediante el control del número de lámparas operativas. En la primera serie experimental se utilizaron los ocho emplazamientos diseñados para la

colocación de las lámparas ultravioleta. Aportando una intensidad lumínica de 40 W m^{-2} , a una distancia de 2 cm de la lámpara, se determinó la eficacia de eliminación para el isovaleraldehído para concentraciones de entrada de entre 8 y 75 mg C m^{-3} . Para la segunda serie experimental se completaron los mismos experimentos utilizando la mitad de las lámparas instaladas. No se extrajeron las lámparas para mantener invariable el sistema y evitar posibles efectos sobre el régimen de aire, encendiendo las lámparas de forma alterna para distribuir de la forma más uniforme posible la radiación a lo largo del reactor y mantener el tiempo de contacto entre el COV y el catalizador fotoactivado.

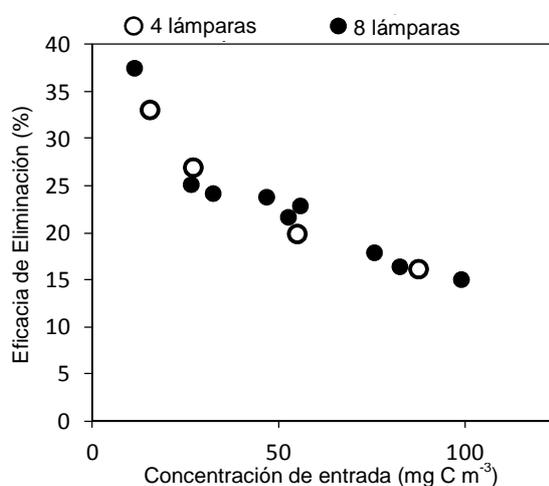


Figura 7.30.- Efecto de la intensidad lumínica sobre la degradación del isovaleraldehído. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 8 - 75 mg C m^{-3} , $Q = 10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, HR = 5 ~52 %, espacio entre las láminas de metacrilato = 40 mm.

Como se puede observar en la Figura 7.30, los experimentos realizados con cuatro lámparas encendidas presentan la misma eficacia de eliminación que los realizados con ocho lámparas. Este hecho indica que la energía emitida por las cuatro lámparas es suficiente para activar el catalizador y llevar a cabo el proceso fotocatalítico obteniendo los mismos resultados. Así pues, estos resultados indican que todos los experimentos se han realizado bajo saturación lumínica ($N = 0$) debido a que al incrementar la radiación incidente sobre la superficie del catalizador no se ha observado un aumento de la velocidad de eliminación. No obstante, aunque las dos configuraciones presenten resultados similares en cuanto a la eficacia de eliminación se realizó un estudio de conversión del carbono. En este estudio se comparó el porcentaje

de carbono de entrada que se mineralizó a CO_2 para el montaje con ocho lámparas (40 W m^{-2}) y cuatro lámparas (20 W m^{-2}).

El porcentaje de mineralización de carbono disminuye a medida que se incrementa la concentración de entrada tanto para la configuración de ocho lámparas como la de cuatro. Para todos los ensayos realizados se obtuvo una conversión superior en aquellos experimentos realizados con ocho lámparas. De esta manera, para una concentración de entrada de 20 mg C m^{-3} para 8 lámparas se obtuvo una conversión del 70 % mientras que para 4 lámparas fue de 57 %. Esta diferencia se ve más acentuada cuando trabajamos con concentraciones pequeñas debido a que la diferencia de ratio entre energía disponible y COV a degradar es mayor. La mayor mineralización del compuesto orgánico volátil se puede asociar a la cantidad total de energía irradiada y disponible por las lámparas para transformar el compuesto a tratar en CO_2 .

Tras realizarse el estudio de cómo se ve afectada la eficacia de eliminación del COV en función de la intensidad lumínica y la concentración de entrada, se realizó una serie de mediciones para determinar el patrón de emisión de la luz ultravioleta a lo largo del reactor en función de la posición en el mismo y de la distancia entre el catalizador y la lámpara.

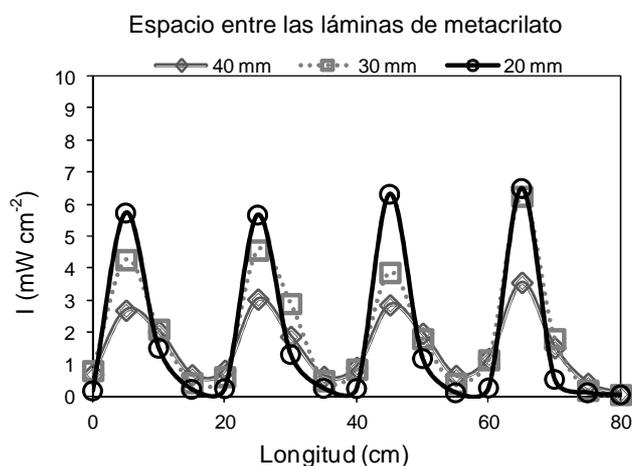


Figura 7.31.- Perfil de distribución de la radiación emitida por cuatro lámparas instaladas equidistantemente sobre la superficie fotocatalítica.

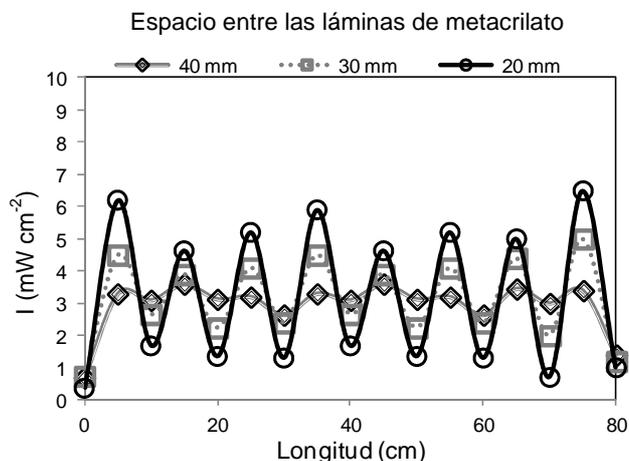


Figura 7.32.- Perfil de distribución de la radiación emitida por ocho lámparas instaladas equidistantemente sobre la superficie fotocatalítica.

La Figura 7.31 muestra la distribución espacial de la radiación emitida sobre la superficie del catalizador para un montaje experimental con cuatro lámparas. El patrón que se observó a lo largo del reactor responde a una forma sinusoidal marcando los máximos de intensidad lumínica en la posición donde se encuentra la lámpara y los mínimos en el espacio situado entre ellas. Como se observa, la intensidad lumínica medida entre las lámparas fue cercana a cero para los tres espacios entre las láminas de metacrilato estudiados. Así pues, los resultados relacionados con la distancia entre la fuente de luz y el catalizador destacaron que a medida que se producía un alejamiento del catalizador de la fuente de luz, la intensidad de luz que llega a el mismo disminuye, observándose como el valor más elevado observado de intensidad de luz se da cuando la lámpara y el catalizador se encuentran más cerca. No obstante, esta cercanía, produce un valor mínimo más acentuado en el espacio entre lámparas como consecuencia del gran ángulo de incidencia de la luz sobre este espacio. Para una distancia mayor se observó una intensidad lumínica más uniforme a lo largo del reactor suavizándose los máximos y los mínimos, no obstante, la distancia entre lámparas sigue generando una zona intermedia de baja intensidad lumínica. Por último, la distancia intermedia presenta unos resultados intermedios entre los descritos anteriormente para la distancia entre las láminas de metacrilato de 20 y 40 mm.

En la Figura 7.32 se representa la variación espacial de la intensidad de luz a lo largo del reactor rectangular de ocho lámparas y para tres distancias entre la fuente emisora de luz y la lámina de catalizador. Al igual que se observaba en la configuración de cuatro lámparas, los máximos se produjeron perpendicularmente a la posición de la lámpara mientras que los mínimos aparecen en la zona intermedia equidistante entre estas. No obstante, la mayor cercanía entre éstas hizo que el valor mínimo se mantenga en torno a 2 mW cm^{-2} lejos de los valores cercanos a cero mostrados con la anterior configuración descrita. El patrón que mostró esta configuración fue semejante al descrito. No obstante, la distancia de 40 mm entre la fuente emisora de luz y el catalizador presentó una menor diferencia entre la intensidad máxima registrada y la mínima, obteniendo una intensidad a lo largo del reactor en el catalizador más constante al estar iluminado por radiación emitida por lámparas contiguas.

En la Tabla 7.7 se muestran los valores medios de intensidad lumínica obtenidos a partir de las mediciones realizadas para la configuración de cuatro y ocho lámparas.

Tabla 7.7.- Intensidad lumínica media incidente en la superficie del catalizador obtenida a lo largo del reactor para cuatro y ocho lámparas.

	Distancia entre lámpara y catalizador		
	20 mm	30 mm	40 mm
4 lámparas (mW cm^{-2})	1.5	1.91	1.77
8 lámparas (mW cm^{-2})	2.93	3.11	3.17

7.2.7 Estudio de la cinético y actividad catalítica

En este apartado se muestran los resultados obtenidos tras el estudio del efecto de la concentración de entrada y el tiempo de residencia a volumen vacío en la cinética del proceso y en la actividad catalítica para el isovaleraldehído y el ácido isovalérico.

7.2.7.1 Efecto de la concentración de entrada.

7.2.7.1.1 Isovaleraldehído

Antes de realizar el estudio fotocatalítico se realizaron unos ensayos previos para determinar en qué grado la fotólisis contribuía a la degradación del compuesto objeto de estudio. Al igual que sucediera con los compuestos estudiados anteriormente, el tolueno, el acetato de butilo y el xileno, no se observó una eliminación significativa del isovaleraldehído debido a la fotólisis.

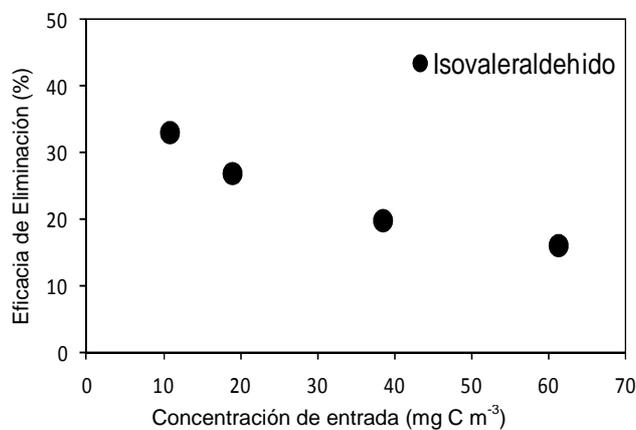


Figura 7.33.- Eficacia de eliminación frente a la concentración de entrada. $Q= 10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $HR = 38 \%$, número de lámparas = 4, espacio entre las láminas de metacrilato = 40 mm.

La forma descrita por los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la concentración de entrada en la eficacia de eliminación se puede observar en la Figura 7.33. En ella se muestra como varió la conversión del isovaleraldehído en función de la concentración de entrada. Tal como era previsible, se observó que al incrementar la concentración de entrada la eficacia de eliminación disminuía. Este patrón se atribuyó a la cantidad limitada de sitios activos presentes en el catalizador como se había determinado en los ensayos previos realizados para el acetato de butilo, tolueno y xileno.

7.2.7.1.2 Ácido Isovalérico

Con el fin de determinar los posibles efectos inhibitorios entre el isovaleraldehído y el ácido isovalérico debido a que suelen emitirse normalmente de forma conjunta, se llevó a cabo un estudio. También se realizó una serie experimental con el ácido isovalérico en solitario y posteriormente se llevó a cabo una serie de experimentos con la mezcla de ambos compuestos con una relación 1:1 en peso.

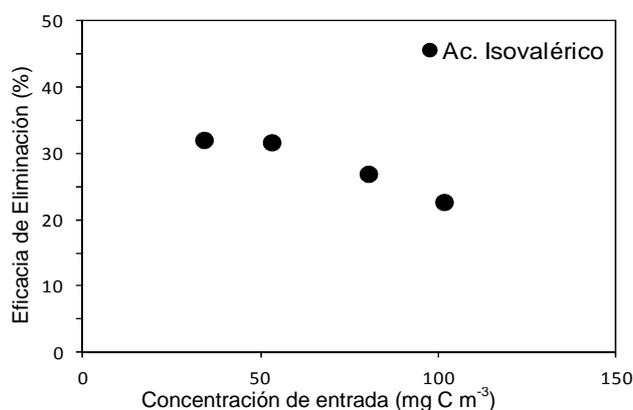


Figura 7.34.- Conversión ácido isovalérico frente a la concentración de entrada. $Q= 4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $HR = 24 \%$, número de lámparas = 4, espacio entre las láminas de metacrilato = 30 mm.

En la Figura 7.34 se muestra como varió la eficacia de eliminación para distintas concentraciones de entrada. Al igual que se observó con el isovaleraldehído, ésta disminuyó al incrementar la concentración de entrada de COV de 32 a un 22 % cuando se produjo un aumento de la concentración de entrada de 34 a 101 mg C m^{-3} .

7.2.7.2 Efecto del caudal

La Figura 7.35 muestra el efecto que produce el caudal (tiempo de residencia) en la eficacia de eliminación del isovaleraldehído para una concentración de entrada de 40 mg C m^{-3} . A medida que se incrementó el caudal de tratamiento se produjo un descenso en la eficacia de eliminación. Al incrementar el caudal de entrada de 4 a $12 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ se observó una reducción de la degradación de isovaleraldehído aproximadamente del 29 al 18 %. Este resultado se puede relacionar con la gradual reducción del tiempo de contacto entre los compuestos objetivos y el catalizador (Joeng, J. y col., 2005).

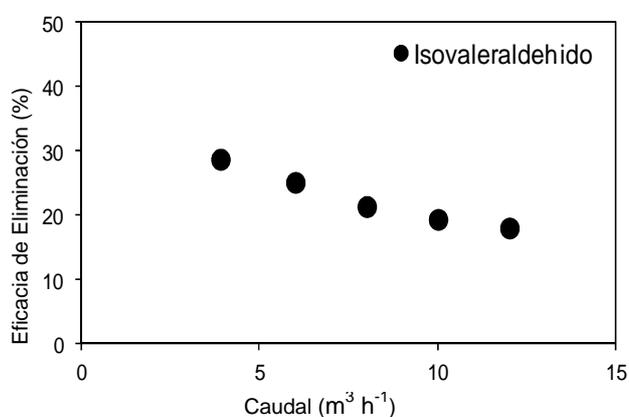


Figura 7.35.- Efecto del caudal sobre la eficacia de eliminación del isovaleraldehído, Condiciones experimentales: concentración de COV = 40 mg C m^{-3} , HR = 5 %, número de lámparas = 4, espacio entre las láminas de metacrilato = 40 mm.

Además del análisis para un único punto de concentración, se llevaron a cabo tres series experimentales en las que se determinó el efecto sobre la eficacia de eliminación con una concentración de entrada de entre 7 y 106 mg C m^{-3} para tres caudales de tratamiento: 4 , 8 y $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Lo que se observa en la Figura 7.36 es que para todos los caudales, la eficacia de eliminación disminuyó a medida que se incrementaba la concentración de entrada. Como era de esperar, la serie con un menor caudal presentó una eficacia de eliminación superior para todas las concentraciones de entrada, ya que a un caudal mayor, implica tiempo de contacto inferior entre el compuesto, los centros activos y los radicales hidroxilo encargados de su degradación. Esta diferencia se acentuó cuando trabajamos con concentraciones bajas mientras que

para concentraciones elevadas, la diferencia entre los tres caudales se reduce. Esto se explica, teniendo en cuenta que la relación entre los centros activos, que son finitos, y las moléculas del compuesto a degradar se reduce a medida que se aumenta la concentración limitado al permanecer constante la velocidad de la reacción que determina el número de moléculas degradadas en un tiempo dado.

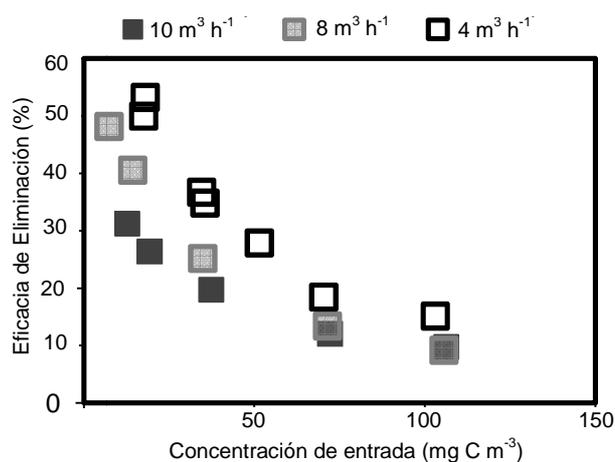


Figura 7.36.- Efecto de la concentración de entrada en la eficacia de eliminación para distintos caudales. Condiciones experimentales: concentración de COV = 7 ~ 106 mg C m⁻³ (isovaleraldehído), HR = 24 ~35 %, número lámparas = 4, espacio entre las láminas de metacrilato = 40 mm

7.2.7.3 Efecto de la carga de entrada

7.2.7.3.1 Isovaleraldehído

Para determinar el efecto de la carga de entrada en el proceso fotocatalítico se recogieron los datos experimentales realizados y se completaron mediante nuevos ensayos para lo que se diseñaron y llevaron a cabo dos nuevas series experimentales.

En la Figura 7.37 se muestran los resultados obtenidos para la primera serie experimental. En ella, se fijó como distancia entre las láminas de catalizador 40 mm. Para evaluar el efecto producido sobre la capacidad de eliminación, la carga de entrada se varió entre 5 y 50 mg C m⁻³ s⁻¹ para cuatro caudales diferentes, 4, 6, 8 y 10 m³ h⁻¹.

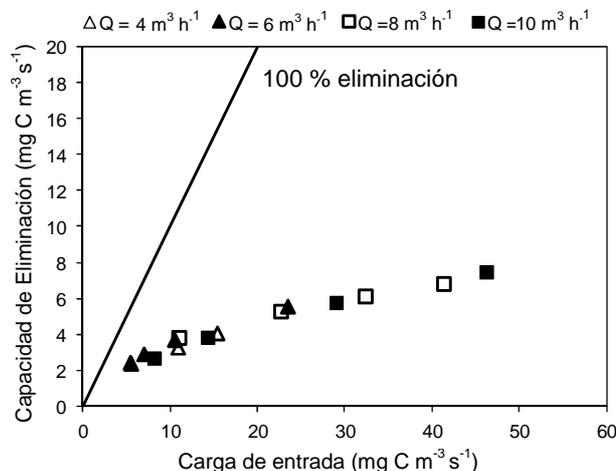


Figura 7.37.- Capacidad de eliminación frente a la carga de entrada para el isovaleraldehído. Condiciones experimentales: carga de entrada = 5 ~ 50 mg C m⁻³ s⁻¹, HR = 24 ~55 %, número de lámparas = 4, espacio entre las láminas de metacrilato = 40 mm.

Como puede verse, al incrementar la carga de entrada se produjo un aumento de la capacidad de eliminación del compuesto a degradar. Se observa, que a bajas cargas, la capacidad de eliminación fue cercana al 100 % pero al incrementar la carga de entrada rápidamente se separó de la conversión total. Para las cargas de entrada estudiadas, el alejamiento de la respecto al 100 % de conversión se produjo de forma gradual. En este sentido, aunque se observó una pequeña variación en la pendiente de la curva, no se llegó a observar la aparición del valor máximo de capacidad de eliminación, que habría alcanzado a mayores cargas de entrada.

La Figura 7.38 representa los resultados obtenidos para la segunda serie experimental. Se modificó el espacio entre láminas de metacrilato fijando la distancia entre las ellas en 30 mm. A su vez, se diseñaron los experimentos con cargas mayores de contaminante para tratar de encontrar la capacidad máxima de eliminación al igual que sucedió con el acetato de butilo, tolueno y xileno. Para determinar el efecto producido sobre la capacidad de eliminación la variación de la carga de entrada se realizaron tres ensayos a diferentes caudales, 4, 8 y 10 m³ h⁻¹ para un intervalo de carga de entrada entre 5 y 150 mg C m⁻³ s⁻¹.

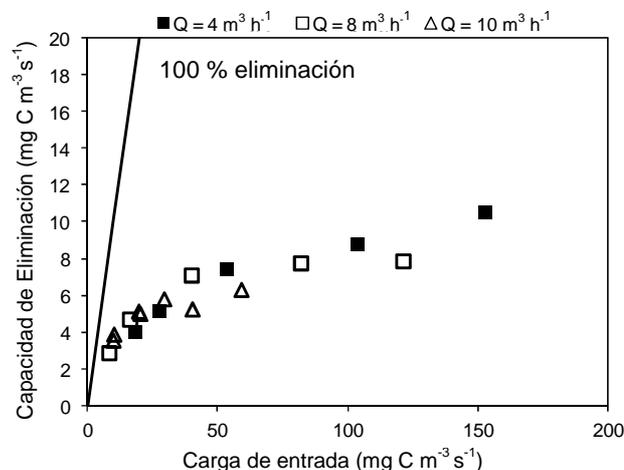


Figura 7.38.- Capacidad de eliminación frente a la carga de entrada para el isovaleraldehído. Condiciones experimentales: carga de entrada = 5 ~150 mg C m⁻³ s⁻¹, HR = 24 ~55 %, número de lámparas = 4, espacio entre las láminas de metacrilato = 30 mm.

Al igual que sucedió con la serie realizada con una espacio entre las láminas de metacrilato de 40 mm, la capacidad de eliminación aumentó al incrementar la carga de entrada. Hasta valores cercanos a cercanos a 3 mg C m⁻³ s⁻¹ la eliminación fue cercana al 100 % mientras que para una carga mayor, la capacidad de eliminación de isovaleraldehído se alejó de esa recta. Cabe destacar que a medida que se incrementó la carga de entrada la pendiente de la curva tendía a cero y, aunque con las cargas trabajadas no se pudo asegurar con absoluta precisión el valor de la carga máxima de eliminación, a partir de los resultados se puede apreciar que este valor podría estar cercano a los 10 mg C m⁻³ s⁻¹.

Comparando el valor estimado para el isovaleraldehído con los obtenidos para los COV estudiados con el reactor anular, podemos decir que el valor estimado para la capacidad máxima de eliminación se asemeja a los valores obtenidos para los compuestos aromáticos en los experimentos descritos previamente, siendo similar al obtenido por el xileno con 12 mg C m⁻³ s⁻¹.

Por último, realizadas las dos series y estimado un valor máximo de capacidad de eliminación del isovaleraldehído, se compararon los resultados obtenidos para las dos distancias entre las láminas de metacrilato para evaluar el efecto sobre la capacidad de eliminación. El resultado se muestra en la Figura 7.39.

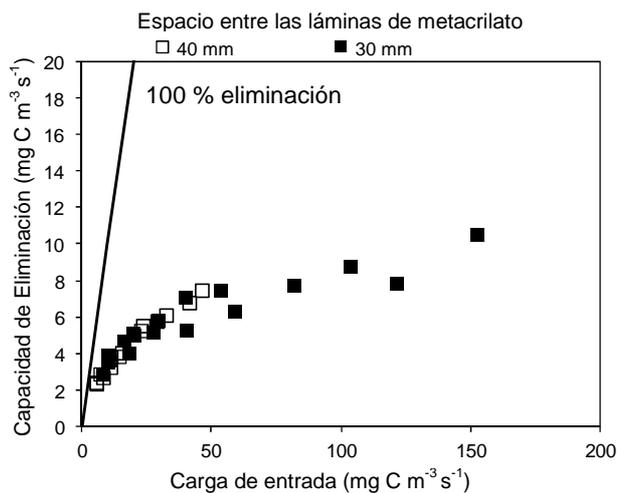


Figura 7.39.- Capacidad de eliminación frente a la carga de entrada para el isovaleraldehído. Condiciones experimentales: carga de entrada = 5 ~ 150 $\text{mg C m}^{-3} \text{s}^{-1}$, HR = 24 ~ 55 %, n° lámparas = 4.

Al comparar los resultados obtenidos en las dos series experimentales se puede observar que ambas muestran una capacidad de eliminación similar a igual carga de entrada. Así pues podemos pensar que la eliminación no se ve afectada se ven modificados de forma significativa al cambiar la distancia entre láminas en las condiciones experimentales ensayadas.

7.2.7.3.2 Ácido Isovalérico

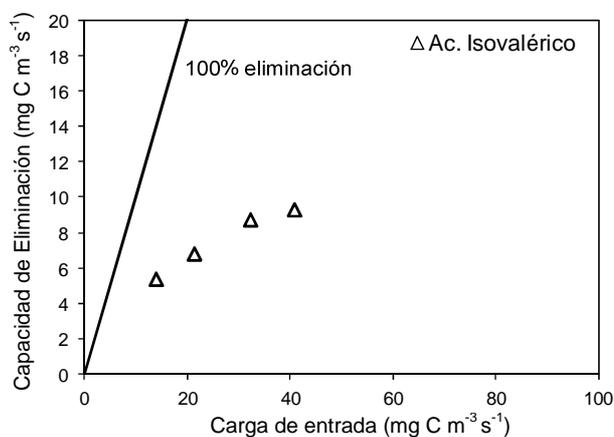


Figura 7.40.- Capacidad de eliminación frente a la carga de entrada para el ácido isovalérico. Condiciones experimentales: carga de entrada = 13 ~ 41 mg C m⁻³ s⁻¹, HR = 24 %, número de lámparas = 4, espacio entre las láminas de metacrilato = 30 mm.

Al igual que se observó con el isovaleraldehído, al incrementar la carga de entrada del ácido isovalérico aumentó la capacidad de eliminación a la vez que se separó de la recta que representa la degradación total del compuesto. Destacar que incluso para cargas de entradas pequeñas, en torno a 13 mg C m⁻³ s⁻¹ no se observó una eliminación completa de este compuesto orgánico. Además, en la Figura 7.40 se observa el cambio de pendiente que permite aproximar un valor de capacidad de eliminación máxima cercana a 10 mg C m⁻³ s⁻¹.

7.2.7.4 Cinética

Como se comentó en el apartado 7.2.4.4, la velocidad de degradación fotocatalítica heterogénea frecuentemente presenta un comportamiento asociable mediante el modelo simple de Langmuir – Hishelwood. La Figura 7.41 se muestra la correlación experimental de los compuestos de estudio aplicando este modelo cinético, que aplicado al reactor viene descrita por la Ecuación 36.

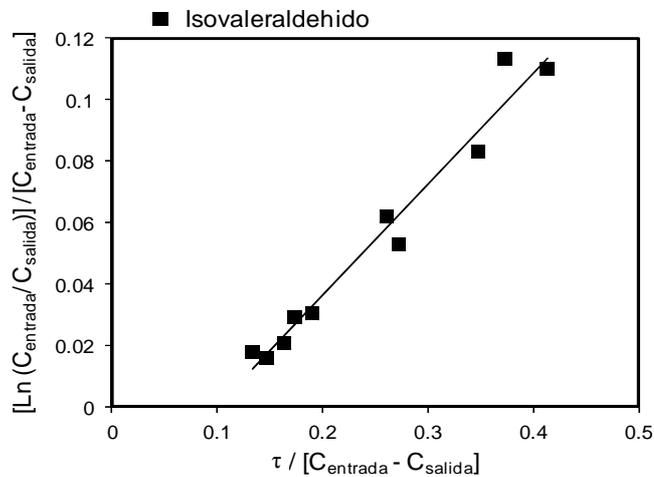


Figura 7.41.- Regresión experimental del modelo cinético SLH para el isovaleraldehído. Condiciones experimentales: caudal de aire 6, 8 y 10 m³ h⁻¹, espacio entre las láminas de metacrilato = 40 mm.

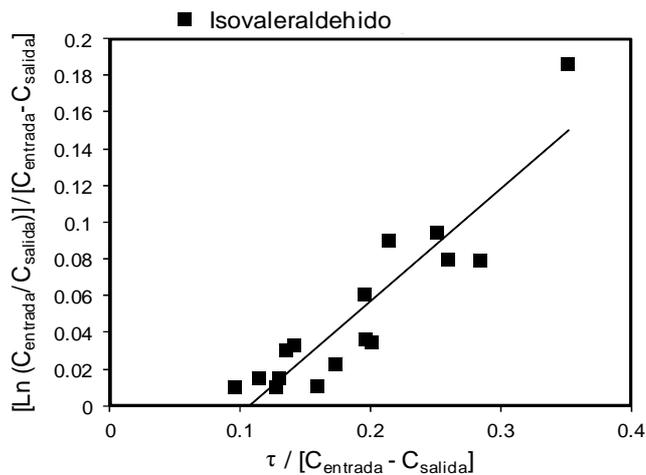


Figura 7.42.- Regresión experimental del modelo cinético SLH para el isovaleraldehído. Condiciones experimentales: caudal de aire 4, 8 y 10 m³ h⁻¹, espacio entre las láminas de metacrilato = 30 mm.

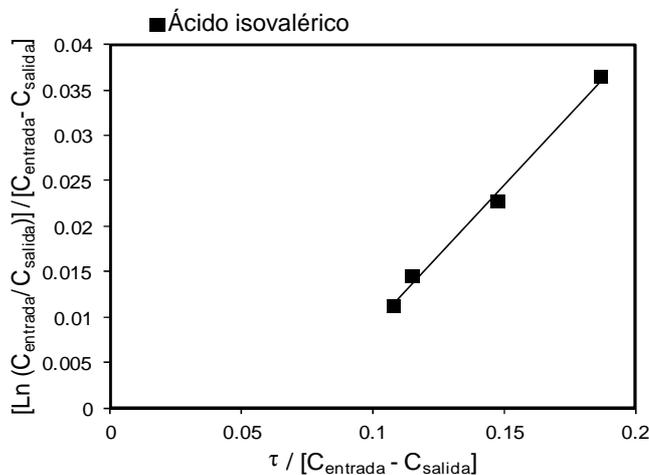


Figura 7.43.- Regresión experimental del modelo cinético SLH para el ácido isovalérico. Condiciones experimentales: caudal de aire $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, espacio entre las láminas de metacrilato = 30 mm.

Los valores de las constantes de correlación del modelo se muestran en la Tabla 7.8.

Tabla 7.8.- Valores de las constantes del modelo SLH obtenidos por regresión de datos experimentales

VOC		$kK_{\text{LH}} (\text{s}^{-1})$	$K_{\text{LH}} (\text{m}^3 \text{ mg C}^{-1})$	$k (\text{mg C m}^{-3} \text{ s}^{-1})$	r^2
Isovaleraldehído	40 mm	0.348	0.037	10.01	0.96
Isovaleraldehído	30 mm	0.641	0.065	9.32	0.83
Ácido Isovalérico	30 mm	0.310	0.022	14.10	0.978

Comparando los valores obtenidos para el isovaleraldehído y el ácido isovalérico con los compuestos estudiados en reactor anular, podemos decir que los valores obtenidos de las constantes son parecidos a los observados con los compuestos aromáticos, presentando una capacidad máxima de eliminación parecida al incrementar la carga volumétrica de entrada. De acuerdo con este hecho, el valor de capacidad máxima del isovaleraldehído es ligeramente menor a la obtenida por el xileno debido a que presenta una velocidad de reacción, k , ligeramente menor. Los valores obtenidos para la velocidad de reacción para una separación entre las bandas de metacrilato de 40 y 30 mm son similares, obteniendo valores de capacidad máxima en torno a 10 mg C

$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ para ambas distancias. Aunque la correlación obtenida no es la deseada, cercana a 1, no implica que las constantes del modelo determinadas no sean correctas ya que se obtuvieron a partir de numerosos ensayos con condiciones de operación distintas mostrando una tendencia sólida a pesar de la dispersión comprensible de los resultados.

En cuanto al ácido isovalérico el valor obtenido para K_{LH} es del mismo orden que el que presentaron los compuestos aromáticos en los experimentos previos, lo que indica una capacidad de adsorción similar a la del tolueno y xileno por parte del catalizador. La constante cinética fue ligeramente superior a la estimada para el isovaleraldehído. No obstante, el valor de k parece ligeramente superior al que cabría esperar si observamos la Figura 7.40, donde parece que la capacidad de eliminación máxima fue de alrededor de $10 \text{ mg C m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Esta divergencia se podría explicar atendiendo al escaso número de puntos experimentales a partir de los cuales se ha modelado.

7.2.8 Estudio de los efectos de la competencia, inhibición entre isovaleraldehído y el ácido isovalérico.

En este caso, el contaminante a tratar estaba formado por una mezcla equimásica de isovaleraldehído y ácido isovalérico simulando una emisión industrial real al ser el ácido isovalérico un compuesto asociado al isovaleraldehído en las emisiones.

En la Figura 7.44 se muestra la eficacia de eliminación que presenta la mezcla. El comportamiento es similar al mostrado por el resto de compuestos estudiados previamente. La eficacia de eliminación disminuyó a medida que se incrementó la concentración de entrada. Esta tendencia se suavizó a concentraciones altas como consecuencia de la cantidad limitada de los centros activos que degradan el compuesto.

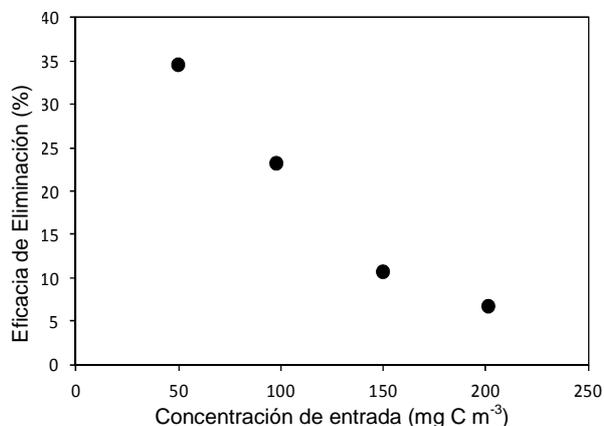


Figura 7.44.- Conversión de la mezcla equimásica (ácido isovalérico y isovaleraldehído) frente a la concentración de entrada. Condiciones experimentales: caudal de aire = 4 m³ h⁻¹, número de lámparas = 4, HR = 5 %, espacio entre las láminas de metacrilato = 30 mm.

La Figura 7.45 muestra la variación de la eficacia de eliminación frente a la concentración de entrada para cada uno de los compuestos que forman la mezcla.

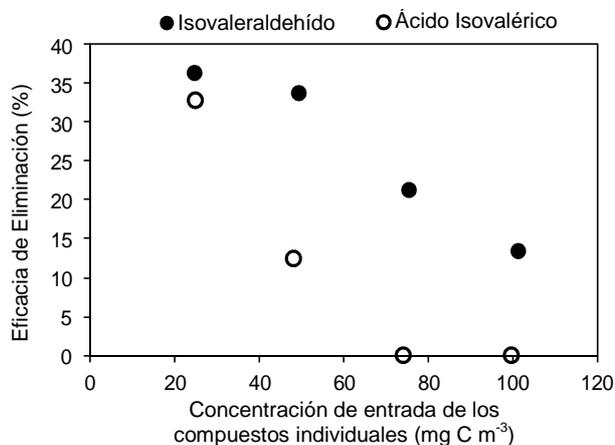


Figura 7.45.- Efecto de la concentración de entrada en la eficacia de eliminación de cada compuesto de la mezcla. Condiciones experimentales: caudal de aire = 4 m³ h⁻¹, número de lámparas = 4, HR = 5 % espacio entre las láminas de metacrilato = 30 mm.

En la Tabla 7.9 se muestra la eficacia de eliminación de cada compuesto en la mezcla y la eficacia de eliminación global del experimento anterior.

Tabla 7.9.- Eficacia de eliminación (EE) de cada compuesto de la mezcla y la eficacia de eliminación global.

EE global (%)	EE isovaleraldehído (%)	EE ácido isovalérico (%)
34.6	36.5	32.9
23.3	33.9	12.5
10.7	21.4	0.0
6.8	13.5	0.0

Lo que podemos resaltar tanto de la Tabla 7.9 y como de la Figura 7.45 es cómo se comporta cada compuesto dentro de la mezcla. Analizando los datos, a concentraciones bajas, donde mayor fue la eliminación global, la eficacia de ambos componentes era similar, pero a medida que se incrementó la concentración de entrada esta relación cambió. Se aprecia que a medida que se aumentó la concentración de entrada, la degradación del ácido isovalérico se redujo rápidamente, llegando a desaparecer a partir de concentraciones de entrada de 70 mg C m^{-3} . A concentraciones más altas, el isovaleraldehído fue el único compuesto que se degradó y fue el único responsable de la eficacia de eliminación obtenida en la mezcla.

Este hecho puede ser explicado por la existencia de competencia entre estos compuestos por los centros activos. Para ello se comparó la eficacia de eliminación de los compuestos estudiados para experimentos análogos cuando ellos eran el único contaminante presente en la corriente a tratar y con los resultados obtenidos en la mezcla.

La Figura 7.46 se muestra para el isovaleraldehído la variación de la capacidad de eliminación frente a la carga de entrada cuando el compuesto se encuentra como único contaminante o como parte de la mezcla.

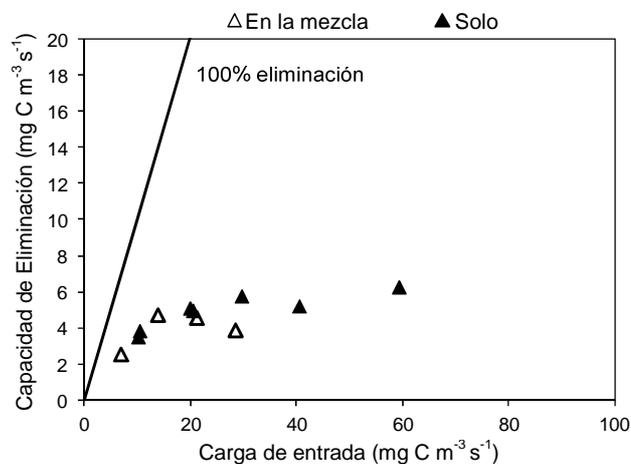


Figura 7.46.- Capacidad de eliminación del isovaleraldehído. Condiciones experimentales: caudal de aire = $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, número de lámparas = 4, HR = 5 % espacio entre las láminas de metacrilato = 30 mm.

Para el isovaleraldehído se puede apreciar que en ambos casos los resultados obtenidos son similares, y sólo para las mayores concentraciones parece apreciarse un ligero efecto inhibitorio. Podemos decir que en general no se produjo un descenso significativo de la eficacia de eliminación del isovaleraldehído como consecuencia de la competencia por los centros activos del catalizador cuando formó parte de la mezcla.

La Figura 7.47 muestra para el ácido isovalérico, la variación de la capacidad de eliminación frente a la carga de entrada cuando el compuesto se encuentra como único contaminante y como parte de la mezcla.

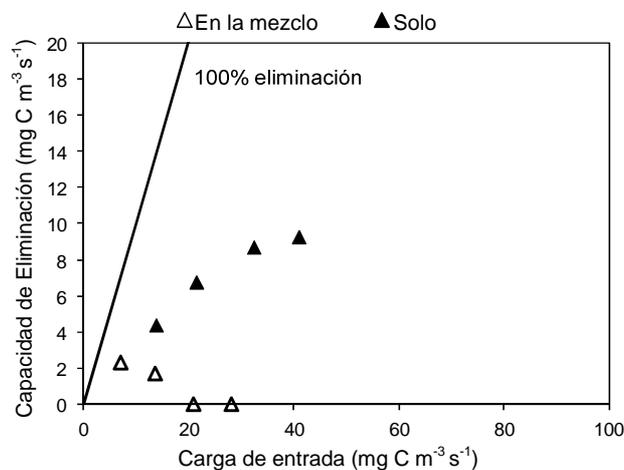


Figura 7.47.- Capacidad de eliminación del ácido isovalérico como único contaminante y en la mezcla. Condiciones experimentales: caudal de aire = $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, número de lámparas = 4, HR = 5 % espacio entre las láminas de metacrilato = 30 mm.

A diferencia de los resultados observados con el isovaleraldehído, la curva de capacidad de eliminación del ácido isovalérico fue diferente cuando el compuesto estaba como único contaminante y cuando formaba parte de la mezcla. Se observó que la capacidad de eliminación en la mezcla se redujo drásticamente cuando el ácido isovalérico formaba parte de la mezcla. Este hecho sugirió que este compuesto se verá fuertemente afectado por la presencia del isovaleraldehído. Éste fenómeno concuerda con los valores determinados para la constante de adsorción, ya que la K_{LH} que presenta el isovaleraldehído era superior a la del ácido isovalérico. Se podría pensar que en la mezcla la mayoría de los centros activos del catalizador estarán ocupados por el isovaleraldehído produciéndose así la degradación preferencial de este compuesto, y dificultando la adsorción del ácido isovalérico y por tanto su posible degradación.

8. ACOPLAMIENTO CON TRATAMIENTO BIOLÓGICO

La eliminación de compuestos orgánicos volátiles tales como el tolueno, en las corrientes de aire por biofiltración se ha presentando como una alternativa de tratamiento especialmente atractiva en sectores caracterizados por bajas concentraciones de COV y elevados caudales de gas a tratar. No obstante, muchos de estos compuestos aromáticos suelen presentar una baja biodegradabilidad lo que podría dificultar el tratamiento biológico. En este sentido, se han realizado numerosos estudios sobre la aplicación de esta tecnología así como de la utilización de los procesos fotocatalíticos, no obstante, es escaso el desarrollo de ensayos conjuntos que combinen estas dos alternativas al tratamiento de los COV. El propósito de esta fase del trabajo de investigación ha sido estudiar la influencia de la combinación de ambas tecnologías mediante un pretratamiento de fotooxidación u oxidación fotocatalítica de radiación ultravioleta con un biofiltro para la eliminación de tolueno.

Como se detalla a continuación, en la primera etapa se realizó la puesta en marcha de un biofiltro para la eliminación de tolueno y se compararon los resultados con los obtenidos en bibliografía para sistemas similares (Álvarez-hornos, F.J. y col, 2007). A continuación se estudió el efecto producido por la instalación de una fase de pretratamiento a la entrada del biofiltro para aire contaminado con tolueno. Para estudiar y asegurar la estabilidad del proceso biológico a largo plazo y evitar incorrectas interpretaciones asociadas al funcionamiento y características de los sistemas biológicos, el estudio se llevó a cabo durante un período largo, aproximadamente un año, dividido en nueve etapas en las que se usaron tres diferentes configuraciones: 1) únicamente el biofiltro (BF) como sistema de tratamiento, 2) pretratamiento fotocatalítico con radiación UV antes del biofiltro (UV Catal + BF) y 3) pretratamiento fotolítico con radiación UV antes del biofiltro (UV + BF). Durante estas nueve etapas, se fijó una concentración de entrada de tolueno al biofiltro de 650 mg C m^{-3} para las fases I a V y 1200 mg C m^{-3} para las fases VI a IX tal y como se presenta en la Tabla 8.1. En las fases I, III, V, VI y VIII se utilizó únicamente el biofiltro como sistema de tratamiento, para las fases II y VII se utilizó como pretratamiento el reactor fotocatalítico mientras que en las fases IV y IX se usó el reactor de fotooxidación es decir, radiación ultravioleta sin presencia de catalizador para el pretratamiento del aire.

En los apartados 3 y 6.1.2, se ha descrito detalladamente el fundamento y el montaje experimental asociado al sistema de biofiltro, las propiedades de la turba, de los reactivos utilizados incluyendo la composición de la disolución de los nutrientes, el procedimiento experimental, así como de las técnicas analíticas utilizadas.

8.1 PLAN DE TRABAJO

A continuación se describe el plan de trabajo seguido en el estudio del proceso de biofiltración y el acoplamiento de esta tecnología con el pretratamiento en reactor fotocatalítico y reactor de fotooxidación.

8.1.1 Puesta en marcha del biofiltro

Como punto de partida se llevó a cabo la puesta en marcha del biofiltro como tratamiento biológico de COV. Como punto de referencia para el diseño de los ensayos y condiciones de operación iniciales, se escogió un estudio previo de degradación de tolueno mediante un biofiltro a escala de laboratorio (Álvarez-hornos, F.J. y col, 2007). Las condiciones de operación de partida se eligieron partiendo de la necesidad de observar cambios en el funcionamiento del biofiltro. En este sentido, se fijaron las condiciones de operación con el fin de alcanzar una eficacia de eliminación inicial cercana al 70 % y un caudal de tratamiento medio para poder aumentar o disminuirlo con objeto de poder trabajar en condiciones más extremas o más favorables. Para ello se fijó un caudal en torno a $1.10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y una concentración de 650 mg C m^{-3} aproximadamente. Para el montaje experimental se utilizó un biofiltro que había estado en operación durante más de un año utilizado para otros estudios relacionados con la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. La utilización de esta turba adaptada facilitó el arranque del biofiltro minimizando el tiempo de adaptación y alcanzando los valores de eficacia de eliminación elevadas desde los primeros días. Tras fijar los parámetros de operación establecidos y alcanzar los valores de eliminación marcados se mantuvo el sistema hasta que se observó que el comportamiento del sistema permanecía estable, sin variación significativa, durante semanas.

8.1.2 Estudio del efecto producido del pretratamiento basado en fotocátalisis y fotooxidación en la degradación de tolueno mediante biofiltración

Como ya se ha mencionado, para llevar a cabo este estudio se necesitó realizar ensayos con las distintas configuraciones. Las tres combinaciones fueron, únicamente el biofiltro (BF), pretratamiento fotocatalítico con radiación UV antes del biofiltro (UV Catal + BF) y pretratamiento fotolítico con radiación UV antes del biofiltro (UV + BF). El aire contaminado con tolueno, mediante una bomba de jeringa, se alimentó de forma constante al sistema. Las condiciones de operación y de configuración utilizadas en las diferentes etapas de este estudio se pueden ver en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1.- Configuración del sistema y concentración de entrada de consigna de tolueno para las diferentes etapas del experimento.

Etapa	Días	Configuración	$C_{\text{entrada}} \text{ (mg Cm}^{-3}\text{)}$ pretratamiento	$C_{\text{entrada}} \text{ (mg Cm}^{-3}\text{)}$ Biofiltro
I	0-11	BF	650	650
II	12-36	UV Catal + BF	685	650
III	37-57	BF	650	650
IV	58-93	UV + BF	650	650
V	94-150	BF	650	650
VI	151-176	BF	1 200	1 200
VII	177-243	UV Catal + BF	1 240	1 200
VIII	244-282	BF	1 240	1 200
IX	283-293	UV + BF	1 200	1 200

Como se puede observar en la Tabla 8.1 la concentración de consigna a la entrada al biofiltro se estableció en dos valores durante las nueve etapas en las que se desarrolló el estudio. De la I a la V, la concentración de entrada fue de 650 mg C m^{-3} mientras que de la etapa VI a la IX esta fue de $1\ 200 \text{ mg C m}^{-3}$. Este cambio se programó como consecuencia de la reinoculación y renovación parcial de la turba de soporte del biofiltro que se llevó a cabo como consecuencia de una pérdida en la eficiencia en la degradación. Este descenso se atribuyó al largo periodo de operación al que había sometido a la turba que produjo un deterioro parcial del material de relleno. Después de realizar esta reinoculación y cambio parcial de la turba se produjo un aumento de la eficacia de eliminación. Este hecho, hizo necesario incrementar la

concentración de entrada, y por tanto la carga, con el objeto de hacer más visibles las posibles variaciones como consecuencia del acoplamiento del sistema de pretratamiento. Para cada una de las dos concentraciones de entrada se utilizaron las tres diferentes configuraciones, así pues, las etapas I, III, V, VI y VIII correspondieron a la utilización del biofiltro. Las etapas II y VII correspondieron a la utilización conjunta del biofiltro y el reactor fotocatalítico como pretratamiento. Por último, en las etapas IV y IX se utilizó como pretratamiento del reactor de fotooxidación en la entrada del biofiltro.

En las etapas en las que se introdujo un pretratamiento se realizó un estudio previo para determinar el grado de eliminación parcial de tolueno que se producía en esta fase. La concentración de entrada de tolueno al sistema se incrementó ligeramente para mantener constante la concentración en la entrada al biofiltro (650 mg C m^{-3} o $1\ 200 \text{ mg C m}^{-3}$) tras determinar que la eficacia de eliminación del reactor fotocatalítico era aproximadamente del 6 % y el 3 %, respectivamente. Así pues, la concentración de consigna de entrada se incrementó hasta 685 y $1\ 240 \text{ mg C m}^{-3}$ para obtener los valores establecidos (650 mg C m^{-3} y $1\ 200 \text{ mg C m}^{-3}$) en la entrada al biofiltro. Cuando se llevaron a cabo estos ensayos preliminares en el reactor de fotooxidación se observó que la degradación de tolueno era inferior al 0.1 %, y por lo tanto, no se consideró necesario aumentar la concentración de entrada del sistema.

8.1.3 Estudio de la población y actividad microbiana

El seguimiento microbiano se llevó a cabo mediante el estudio de dos parámetros, la tinción de la muestra mediante Live/Dead baclight™ y el control del CO_2 producido. Para realizar el control de la población microbiana se tomaron muestras del primer, segundo, tercer y cuarto puerto del biofiltro (20, 40, 60 y 80 cm desde la entrada) en la etapa I, donde la población microbiana presente sería representativa de un biofiltro tipo de tratamiento biológico de tolueno. Los resultados obtenidos se compararon con los observados tras aplicar la técnica de Live/Dead Baclight™ a la muestra extraída en los mismos puertos en la segunda etapa, tras alcanzar un estado estacionario con un pretratamiento fotocatalítico en la entrada del biofiltro. El control del CO_2 producido se realizó a través de análisis puntuales en cada una de las etapas realizadas durante el estudio tras alcanzar un estadio estacionario en ellas. Los análisis se realizaron en la entrada y salida del reactor además de en sus tres puertos intermedios.

Estos estudios servirían para observar cambios en la población microbiana que explicarían los cambios producidos en el sistema y la eficacia de eliminación observada.

8.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.2.1 Puesta en marcha del biofiltro

En esta etapa se fijaron los parámetros de operación y se realizó una caracterización y seguimiento de la evolución o rendimiento del biofiltro. Se tomó como base de partida el estudio realizado por Francisco Javier Álvarez-Hornos (Álvarez – Hornos, F.J, 2009) sobre tratamiento de emisiones a la atmósfera de acetato de etilo y tolueno mediante biofiltros de turba. Dentro de ese estudio, se tomó como referencia el experimento en el que determinó el efecto producido por la variación del tiempo de residencia y de la carga volumétrica. Teniendo en cuenta los resultados descritos en ese trabajo, y las condiciones necesarias del acoplamiento de ambos sistemas, se decidió utilizar un tiempo de residencia de 45 s y una concentración de entrada de 650 mg C m^{-3} para poder obtener una eliminación cercana al 70 %.

El biofiltro, empleado en un estudio anterior sobre degradación conjunta de acetato de etilo y tolueno fue adaptado para degradar únicamente tolueno. Después de un mes, el sistema alcanzó una eficacia de eliminación estable en torno al 65 %.

Durante este periodo se llevó a cabo un estudio del perfil de temperatura y humedad a lo largo del reactor para conocer la necesidad de aportar agua al sistema y conocer la variación de la temperatura a lo largo del sistema. El seguimiento de la temperatura en el lecho se realizó mediante un termopar en contacto con el aire de entrada y del seguimiento de la temperatura en el primer y tercer cuarto del biofiltro (20 y 60 cm respecto a la entrada). Se observó que la temperatura medida se incrementaba ligeramente a lo largo del reactor. El incremento observado se mantuvo alrededor de 2 – 4 °C, dependiendo de la temperatura del aire de entrada y de la temperatura del entorno de trabajo. Este incremento de temperatura se suele atribuir a la degradación exotérmica del tolueno por parte de la biomasa en el interior del biofiltro. (Delhoménie, M.C. y col., 2002).

El contenido de humedad del material de relleno es un factor que puede ser decisivo en la eficacia del proceso. La pérdida de humedad en el biofiltro es consecuencia de la evaporación producida por el aumento de la temperatura asociado a la biodegradación y especialmente del arrastre con el aire, aunque éste se encuentre con una humedad en torno al 70 % tras pasar por una etapa de humidificación. El contenido en humedad del lecho se midió a las alturas relativas de 0.2 y 0.8 con respecto a la entrada. Se observó un perfil de humedad en el biofiltro, con un menor contenido en humedad en la parte superior del lecho, con valores en torno al 50 – 60 % mientras que en la parte inferior del mismo el contenido en humedad varió entre el 80 y el 90 %. En cualquier caso, la humedad se mantuvo en valores adecuados para asegurar unas buenas condiciones para el funcionamiento del proceso.

8.2.2 Estudio del efecto producido por el pretratamiento basado en fotocátalisis y fotooxidación en la degradación de tolueno mediante biofiltración

La evolución de la concentración de entrada y salida de tolueno en el biofiltro se puede observar en la Figura 8.1 en las diferentes etapas del experimento. Tal y como se ha indicado en el plan de trabajo, el experimento se dividió fundamentalmente en dos partes: a) antes y b) después de la reinoculación y renovación parcial de la turba a partir del cultivo adaptado del reactor de siembra, ya que el rendimiento del biofiltro había empeorado tras el largo periodo de trabajo. Esta renovación se produjo el día 145 de operación y desde este día, la concentración a la entrada del biofiltro se incrementó de 650 a 1 200 mg C m⁻³. El pH de los lixiviados se mantuvo alrededor de 5.5 ± 0.2 durante todas las etapas. La temperatura en el biofiltro se mantuvo en valores de 24 ± 4 °C, estando las oscilaciones de este parámetro asociadas a los cambios de temperatura ambiente que se produjeron en el laboratorio durante el periodo que duró el estudio. No se apreció influencia de esta variable en el rendimiento del proceso biológico.

Como se ha mencionado, el biofiltro se había utilizado previamente en un estudio anterior de varios meses de duración (Gabaldón, C. y col., 2006; Álvarez-Hornos, F.J. y col., 2008). Como consecuencia de ello, se obtuvo rápidamente un rendimiento estable en el biofiltro en la primera fase, en la que se corroboró la adaptación de la biomasa a las condiciones iniciales de operación y a la degradación del tolueno. Se obtuvo una eficacia de eliminación de alrededor del 65 % en las condiciones de operación

estudiadas (tiempo de residencia de alrededor de 45 s, y una concentración de tolueno de entrada al biofiltro de alrededor de 625 mg C m^{-3}). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en anteriores estudios (Álvarez-Hornos, F.J. y col, 2009) utilizando el mismo material de relleno bajo condiciones operativas similares. Además, los resultados también fueron comparables a los obtenidos por diferentes autores (Jorio, H. y col., 2000).

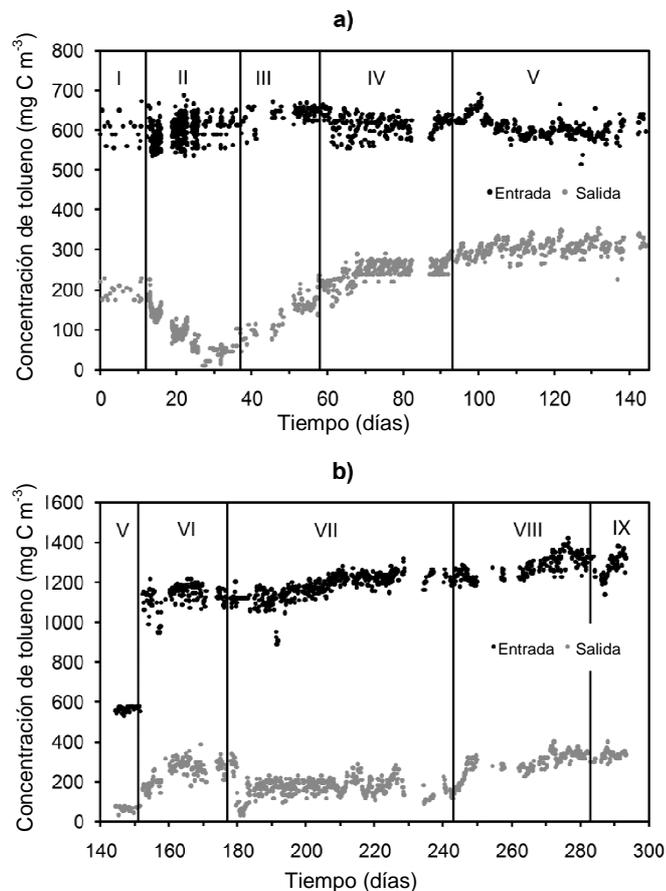


Figura 8.1.- Evolución de la concentración de tolueno en la entrada y salida del biofiltro: a) antes y b) después de la inoculación intermedia y renovación parcial de la turba. BF (I, III, V, VI y VIII), UV Catal + BF (II y VII) y UV + BF (IV y IX).

La variación en la eficacia de eliminación y la temperatura del primer cuarto durante las diferentes etapas del experimento se representa en la Figura 8.2.

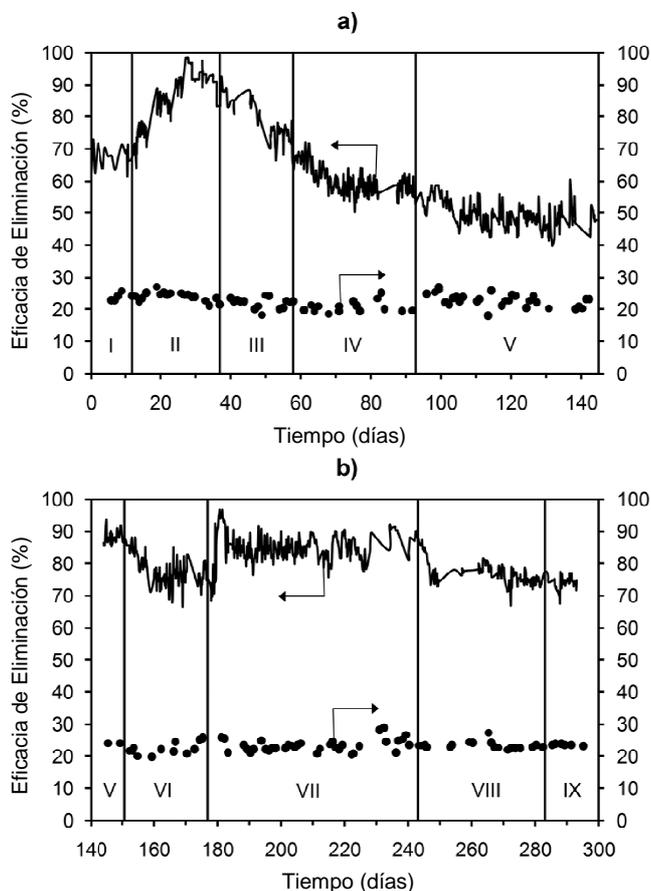


Figura 8.2.- Evolución de la eficacia de eliminación y la temperatura en el primer cuarto y en el sistema para en las distintas etapas. BF (I, III, V, VI y VIII), UV Catal + BF (II y VII) y UV + BF (IV y IX).

Después de 12 días de operación estable (etapa I) se inició la radiación UV en el reactor fotocatalítico y se hizo funcionar en combinación con el biofiltro (etapa II). Como se indicó anteriormente, la eficacia de eliminación en el reactor fotocatalítico se mantuvo alrededor del 6 % para estas condiciones (concentración de entrada = 685 mg C m^{-3} , $\tau = 2.7 \text{ s}$ y TiO_2/L como material de soporte), a fin de facilitar la comparación entre las diferentes etapas, y que la concentración de entrada de tolueno al biofiltro variara lo menos posible, se incrementó en la misma proporción que la degradación producida en el reactor fotocatalítico. Desde el momento en que la lámpara UV fue conectada, se produjo una disminución continua de la concentración de salida del sistema,

observándose una reducción progresiva de la misma de 200 a 50 mg C m⁻³, hasta operar con una eficacia de eliminación superior al 90 % durante los días 25 – 37 de funcionamiento. Con el fin de comprobar que la mejora producida en la eficacia de eliminación del biofiltro fue debida al efecto sinérgico del sistema fotocatalítico – biofiltro, a partir del día 37 se apagó la lámpara UV del reactor para que el sistema trabajase de nuevo con la configuración inicial con un biofiltro independiente (etapa III, días 37 – 57). Tras esta desconexión se observó un ascenso continuo de la concentración de salida provocando una disminución de la eficacia de eliminación hasta valores del 65 %. Un comportamiento similar se ha publicado con anterioridad en un sistema acoplado en el que se trabajó con una mezcla de tolueno y o-xileno (Moussavi, G. y Zhao, J.L., 2007).

La configuración del sistema se cambió el día 58 a una combinación de reactor de fotooxidación (sin catalizador) y biofiltro para comprobar el efecto de la fotólisis como tratamiento previo. En este caso, la degradación de tolueno en el fotorreactor UV fue insignificante, menor al 0.1 %, por lo que no fue necesario aumentar la concentración de entrada del contaminante. Los resultados obtenidos durante la etapa IV no mostraron un efecto positivo o sinergia, todo lo contrario, se observó una ligera disminución de la eficacia de eliminación inferior al 60 % durante esta etapa (días 58 – 93). En la etapa V, la luz ultravioleta se desconectó, la eficacia de eliminación continuó disminuyendo. Por tanto, esta disminución en la actividad parecía causado por un deterioro en el propio biofiltro. Esta disminución progresiva en el rendimiento del biofiltro ha sido observada con anterioridad en varios estudios (Datta, I., y Allen D.G., 2005), y ha sido comúnmente atribuido a un cambio en las propiedades del lecho como la aparición de caminos preferenciales, empobrecimiento del material de soporte y a una mala distribución de la biomasa debido a un largo período de uso. Una vez alcanzado este punto, se decidió realizar una renovación parcial del material de relleno (alrededor del 20 % de la turba) y una reinoculación con 0.5 L de cultivo adaptado a la degradación de tolueno (día 145). Esta biomasa, se encontraba adaptada en un reactor de siembra de 4 L de capacidad en el que se mantuvo alimentada con tolueno mediante una bomba de jeringa y aireada con un difusor cerámico de burbuja fina situado en la base del reactor de siembra. El crecimiento de la biomasa se controló mediante purga para mantener un valor estable de la concentración de sólidos en suspensión. Una estrategia similar ha sido descrita previamente para mejorar o recuperar el rendimiento de diversos biofiltros (Gabaldón, C., y col., 2006; Álvarez – Hornos, F.J., y col. 2008) con resultados positivos.

Tras la inoculación se produjo una gran mejora del rendimiento del biofiltro haciéndose necesario un cambio en las condiciones de operación para obtener valores de degradación menor que pudiese hacer visibles los cambios al acoplar la fase de pretratamiento. Por lo tanto, la concentración de tolueno en la entrada en el biofiltro se aumentó a $1\ 200\ \text{mg C m}^{-3}$ para la etapa VI a la IX (días 145 a 300).

Operando el sistema en estas nuevas condiciones, para las etapas VI – IX, se reprodujo la secuencia de etapas realizadas antes de la reinoculación observándose prácticamente el mismo comportamiento. Comparando los resultados obtenidos cuando el biofiltro trabajaba en ausencia de pretratamiento, se produjo un aumento de la eficacia de eliminación del 75 % en la etapa VI al 85 % en la etapa VII cuando se combinó con el reactor fotocatalítico y que se mantuvo prácticamente estable durante más de 2 meses de operación. Cuando la lámpara UV se apagó en la etapa VIII, la eficacia de eliminación descendió hasta valores en torno al 75 % similares a los obtenidos en la etapa VI, en la que utilizó el biofiltro como único sistema de tratamiento.

No se observó ningún cambio notable en el rendimiento cuando se utilizó el reactor de fotooxidación (sin catalizador) en la etapa IX en comparación con los resultados obtenidos durante la etapa VIII.

Con respecto a la temperatura de operación, tal y como puede verse en la Figura 8.2, la evolución de la temperatura a lo largo de las nueve etapas en el primer cuarto del biofiltro se mantuvo constante alrededor de $24 \pm 4\ ^\circ\text{C}$. La temperatura del aire de entrada en el biofiltro no se vio modificada por el paso a través de la etapa de pretratamiento debido a que entre ambas etapas, la temperatura del aire descendía hasta la temperatura ambiente como consecuencia de las intercambio de calor con el ambiente a lo largo de la circulación por la conducción. Por otra parte, se observa que la variación en la temperatura ambiente no afectó al rendimiento del biofiltro o, en todo caso, no se mostró apreciable. La medida de la temperatura en el lecho en el último cuarto del biofiltro fue de alrededor de $1.2\ ^\circ\text{C}$ más alta que la del primer cuarto. Este aumento de temperatura a lo largo del lecho del biofiltro podría ser considerado como un indicador de la intensidad de la actividad microbiana (Álvarez – Hornos, F.J., y col, 2008) al producirse un proceso exotérmico en la biodegradación del tolueno.

A modo de síntesis de la información experimental obtenida se ha representado en la Figura 8.3 la capacidad de eliminación observada en cada etapa del estudio para las dos cargas de entrada alimentadas al biofiltro.

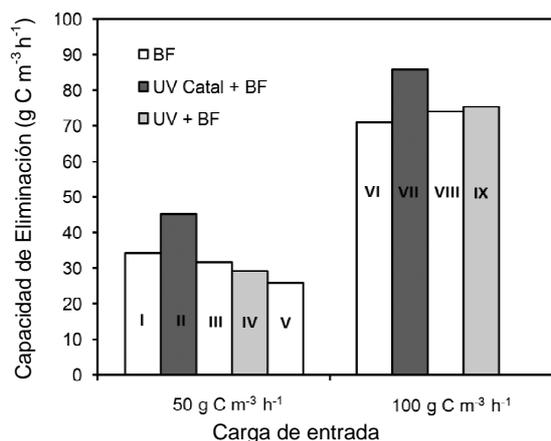


Figura 8.3.- Capacidad de eliminación del biofiltro en las etapas y configuraciones estudiadas para una carga de entrada de 50 y 100 g C m⁻³ h⁻¹. BF (I, III, V, VI y VIII), UV Catal + BF (II y VII) y UV + BF (IV y IX).

En la Figura 9.8 se puede observar una mejora significativa en el rendimiento del biofiltro cuando se combina con un pretratamiento fotocatalítico. Por el contrario, como se observa, la capacidad de eliminación del biofiltro fue similar entre el biofiltro como única etapa de tratamiento y cuando se combinó con un pretratamiento fotooxidativo. La capacidad de eliminación obtenida para el tratamiento del tolueno mediante biofiltro fue de 33 y 72 g C h⁻¹ m⁻³ para una carga de entrada de 50 y 100 g C h⁻¹ m⁻³, respectivamente. Cuando se incorporó la etapa de pretratamiento fotocatalítica, la capacidad de eliminación del proceso biológico se incrementó a 45 y 85 g C h⁻¹ m⁻³ para las cargas de entrada de 50 y 100 g C h⁻¹ m⁻³, la mejora observada en ambos casos fue comparable siendo el incremento en la cantidad de contaminante eliminado de 12-13 g C h⁻¹ m⁻³. El incremento en la degradación de tolueno al combinar el proceso fotocatalítico con el biofiltro fue más de tres veces superior a la eliminación asociada al proceso fotocatalítico bajo las condiciones de operación estudiadas. Estos resultados son similares a los publicados en artículos anteriores (Lim, K.H., y col., 2005) para la eliminación de tolueno en un sistema híbrido compuesto por un reactor fotocatalítico y un filtro biológico, donde la contribución indirecta (sinergia) para la eliminación de

tolueno fue de cuatro a cinco veces mayor que la contribución directa del proceso fotocatalítico. Este efecto sinérgico se atribuyó a la fotólisis con luz ultravioleta (Mohseni, M. y Zhao, J.L., 2006; Moussavi, G. y Mohseni, M., 2007). Aparentemente, estos resultados difieren de los observados en el presente estudio con el reactor de fotooxidación acoplado al sistema de biofiltro el cual no proporcionó ninguna mejora significativa, atribuible al bajo nivel de fotólisis de tolueno observado en nuestro fotorreactor.

En cualquier caso, la mejora del proceso de biofiltración de COV mediante la fotocatalisis o fotólisis como pretratamiento han sido previamente explicados (Moussavi, G. y Mohseni, M., 2007) tanto en términos de producción de ozono y su efecto, generado durante la fotólisis de oxígeno, y la formación de productos intermedios más solubles en agua y probablemente más biodegradables (Mohseni, M. y Prieto, L., 2008) generados durante la oxidación parcial de los compuestos orgánicos volátiles aromáticos.

La formación de ozono y su destrucción por radiación ultravioleta ha sido bien estudiada desde hace ya tiempo (Chapman, S., 1930). Las longitudes de onda activas capaces de generar ozono están por debajo de 240 nm. Como se esperaba, teniendo en cuenta que en el presente estudio la UV tipo C se hallaba centrada en una longitud de onda de 254 nm, el ozono no se detectó en la salida del reactor fotocatalítico, al menos no en los niveles detectables (< 1 ppb) de nuestro equipo de medida. Los estudios que describen una considerable degradación fotocatalítica, detectaron la formación de ozono utilizaron lámparas de ultravioleta con la emisión a una longitud de onda de 185 nm (Jeong, J. y col 2005). En consecuencia, la sinergia obtenida en este estudio no puede basarse en esta explicación

La formación de subproductos o productos intermedios en el proceso de oxidación fotocatalítica de COV se atribuye a la mineralización incompleta de estos contaminantes (Jeong, J. y col 2005; Mo, J.H. y col, 2009). Durante la degradación fotocatalítica de tolueno, algunos de los compuestos intermedios que se pueden generar son el benzaldehído (C_6H_5CHO), benceno (C_6H_6), benzal metanol ($C_6H_5CH_2OH$), formaldehído (HCHO), metil vinil cetona y metil glioxal (Einaga, H., y col, 2002; Mo, J.H. y col, 2009; Ardizzone, S. y col, 2008; Augugliaro, V. y col, 1999). Estos compuestos son generalmente más solubles y más biodegradables que el contaminante original y pueden ser fácilmente eliminados por biofiltros. Frecuentemente, se ha sugerido que

estos compuestos intermedios, más biodegradables están también relacionados indirectamente con la eliminación de los contaminantes principales en el biofiltro, reduciendo el efecto inhibitor del contaminante sobre los microorganismos en el biofiltro y produciendo un mayor grado de eliminación de COV (Mohseni, M. y Zhao, J.L., 2006; Wang, C. y col, 2009; Moussavi, G. y Mohseni, M, 2007).

En el presente trabajo, los resultados obtenidos en el estudio fotocatalítico de tolueno realizado con el reactor anular mostraron una degradación casi por completo del tolueno a CO₂ y H₂O, sólo pequeñas concentraciones de benzaldehído fueron detectados mediante análisis por GC – MS de la muestra gaseosa de salida, indicando que este compuesto era el principal subproducto. Similares resultados se han descrito previamente corroborando la vía sugerida para la fotooxidación de tolueno donde el benzaldehído se forma en el primer paso (Mohseni, M. y Zhao, J.L., 2006; Augugliaro, V. y col, 1999; Blount, M.C. y Falconer, J.L., 2002; Mo, J.H., y col 2009).

No obstante dada la mejora observada por el acoplamiento de sistemas, se esperaba la presencia de subproductos más solubles en agua en concentraciones bajas, principalmente compuestos no volátiles. Para confirmar esta hipótesis, se plantearon y llevaron a cabo dos experimentos con una concentración de entrada de tolueno de 1 200 mg C m⁻³. En el primero, la lámpara UV estaba apagada, mientras que en el segundo ésta fue encendida. El aire tratado se hizo pasar durante dos horas por un recipiente con agua destilada, debido a que los compuestos más solubles, a pesar de estar en baja concentración, se pueden acumular en la fase acuosa (Koh, L.H., y col, 2004). La cantidad de carbono orgánico total atrapado en la solución de agua correspondiente al aire no tratado fue inferior a 3 g C m⁻³, que corresponden aproximadamente al equilibrio basado en el tolueno aire – agua según su coeficiente de reparto (Staudinger, J., 2001). Por otro lado, la muestra obtenida de la salida del fotorreactor cuando la lámpara UV estaba encendida mostró un valor alrededor de 30 g C m⁻³. Este resultado indica que una porción significativa del carbono procedente del tolueno (0.5 – 0.2 %) se había transformado en compuestos más solubles en agua, y probablemente más fácilmente biodegradables.

Las cantidades observadas de estos subproductos mas solubles en agua fueron muy bajas en comparación con la cantidad de tolueno que se introdujo (< 0.5 % del total de tolueno), y por si mismos no justifican directamente el aumento de la eficiencia de eliminación (10 – 20 %) que se observó en el biofiltro. El efecto sinérgico de la combinación de fotocátalisis UV y biofiltración podría explicarse por el supuesto de que la presencia de estos compuestos biodegradables hubieran promovido la existencia de una comunidad microbiana más rica y heterogénea que hacían posible una mayor degradación de tolueno. Se hacía por tanto conveniente un estudio de la variación microbiana en el sistema.

8.2.3 Estudio de la población y actividad microbiana

8.2.3.1 Perfil de concentración de tolueno y distribución de la biomasa en el biofiltro

En la Figura 8.4 se observa un perfil representativo de la concentración de tolueno a lo largo del biofiltro como única etapa de tratamiento (etapa I) o con pretratamiento fotocatalítico (etapa II) en la que se ha representado la eficacia de eliminación a lo largo del reactor.

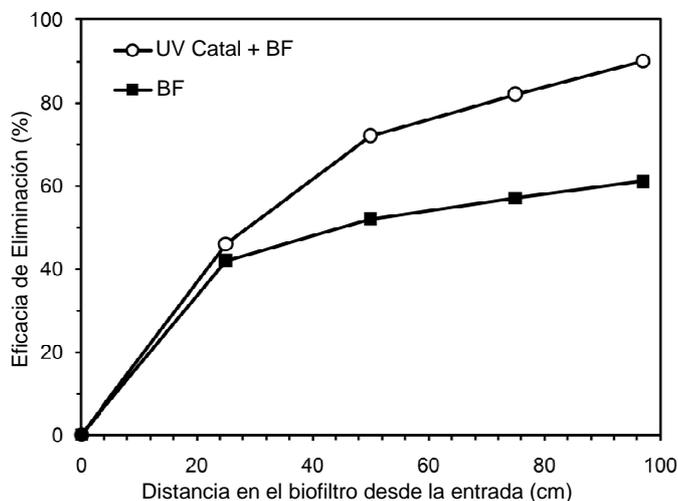


Figura 8.4.- Perfil de eliminación mostrado por el biofiltro y por el biofiltro combinado con un pretratamiento fotocatalítico de luz ultravioleta en los diferentes puertos de muestreo, etapas I y II.

Como puede verse, los perfiles obtenidos en ambas configuraciones presentan una diferencia significativa a partir del primer cuarto. Ambas presentan una eficacia de eliminación de en torno al 45 %, produciéndose así la mayor parte de la degradación en este primer cuarto. En el caso del biofiltro sin tratamiento previo, la eficacia de eliminación sólo aumentó en un 15 % en los tres últimos cuartos del biofiltro. Este patrón ha sido frecuentemente observado en numerosos estudios (Álvarez – Hornos, F.J. y col., 2008). Por el contrario, en el sistema combinado, la eficiencia del sistema aumentó en un 45 % aproximadamente en los tres últimos cuartos.

Este tipo de eliminación no uniforme a lo largo del lecho, observada para las dos configuraciones, es típica de los sistemas de biofiltración. En las primeras secciones del lecho el gas presenta una mayor concentración de contaminante, por lo que la fuerza impulsora entre el gas y el biofilm es mayor, favoreciendo la transferencia del contaminante al biofilm y aumentando la cantidad de fuente de carbono en el biofilm que sirve como sustrato de la biomasa en la reacción de degradación (Lu, C. y col., 2001; Vergara – Fernández, A. y col., 2007). Parece que el efecto sinérgico del tratamiento fotocatalítico con luz ultravioleta se refleja en particular en una mayor actividad en las partes finales del biofiltro.

Se realizó una medida de bacterias vivas en las etapas I y II (BF y UV Catal + BF, respectivamente). Los resultados obtenidos indicaron que el promedio de bacterias vivas en el final de la etapa I en el primer, segundo, tercer y cuarto puerto fueron 1.08, 1.68, 2.24 y 2.38 10^{10} g^{-1} en turba seca, respectivamente. El recuento de células vivas realizado en la etapa II fue de 2.09, 2.63, 3.08, 2.24 10^{11} g^{-1} en turba seca en el primer, segundo, tercero y cuarto puerto de muestra, respectivamente. El aumento observado en la cantidad de microorganismos en la etapa II en comparación con la etapa I, podría estar correlacionado con el aumento de la eficacia de eliminación de tolueno durante la fase en el que empleó el tratamiento previo con el reactor fotocatalítico. Además, se observó una distribución más homogénea de los microorganismos en el sistema combinado, resultado que estaba en concordancia con los perfiles observados de eficacia de eliminación.

De esta forma, el aumento observado en la cantidad de biomasa parecía estar asociado a los subproductos formados durante el pretratamiento mediante fotocatalisis. Estos subproductos son generalmente más solubles y biodegradables que el

contaminante original a tratar, y pueden ser más fácilmente eliminados por los biofiltros consiguiendo un mayor grado de eliminación así como un mayor crecimiento y riqueza de biomasa, que daría lugar a su vez a una mejora de la eliminación del contaminante principal.

8.2.3.2 Producción de dióxido de carbono en el biofiltro

La producción de dióxido de carbono en un biofiltro es un indicador de la degradación del sustrato. Varios autores (Gabaldón, C. y col, 2006; Jorio, H. y col, 2000) han descrito la importancia del registro de la generación de dióxido de carbono como parámetro de control utilizado en el seguimiento del proceso, dado que permite realizar el balance de carbono en el sistema. La cantidad de dióxido de carbono liberado al final de cada etapa se midió en los cinco puntos de muestreo de gas. Los datos experimentales para el biofiltro y para la combinación del biofiltro con el reactor fotocatalítico se muestran en la Figura 8.5 donde se ha representado la producción de CO₂ frente a la capacidad de eliminación para la etapa con tratamiento biológico (etapa I y VI) y la combinación de esta con un pretratamiento fotocatalítico (etapa II y VII).

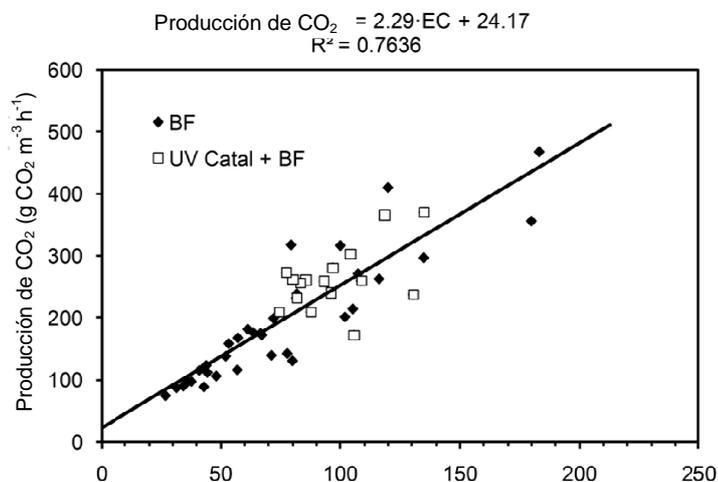


Figura 8.5.- Perfil de eliminación mostrado por el biofiltro y por el biofiltro combinado con un pretratamiento fotocatalítico de luz ultravioleta.

Tal y como se puede observar en la Figura 8.5 se obtuvo una relación que, a pesar de la relativamente alta dispersión, parece ser lineal entre la producción de CO₂ (g CO₂ m⁻³ h⁻¹) y la capacidad de eliminación (g C tolueno m⁻³ h⁻¹). Además, no se apreció un comportamiento diferente respecto a la producción de CO₂ en relación a la capacidad de eliminación entre las configuraciones estudiadas, lo que podría sugerir, al menos en cuanto a su metabolismo, que el tipo de población microbiana presente en el biofiltro no cambia drásticamente con la configuración del sistema. Similares proporciones de P_{CO₂} / EC se han descrito en el tratamiento de biofiltros para el tolueno (Delhoméine, M.C y col, 2002), con valores alrededor de 2.5 ± 0.4 g CO₂ g C tolueno⁻¹. Suponiendo que la fórmula general de la composición de la biomasa es C₅H₇O₂N, y asumiendo prácticamente despreciable la biodegradación de la turba y la acumulación de especies de CO₂ disueltas en el biofilm (HCO₃⁻, H₂CO₃ o CO₃²⁻), el coeficiente real estimado, definido como gramos de materia seca sintetizada por gramo de sustrato consumido, puede ser determinado suponiendo un modelo de reacción de biodegradación como el representado por la relación estequiométrica de la Ecuación 38.



Donde la relación entre los coeficientes estequiométricos c/a se puede obtener a partir de la pendiente de la regresión lineal (2,29 g CO₂ producido g C⁻¹ tolueno), obteniendo un valor de 0.646 g de biomasa seca producida por gramo de carbono de tolueno consumido. El valor de intersección de la regresión lineal indicaba el metabolismo endógeno del sistema, así se pudo cuantificar que la biomasa fue capaz de producir 24.17 g de CO₂ m⁻³ h⁻¹ en ausencia de sustrato durante periodos cortos de ausencia de alimento.

9. ACOPLAMIENTO CON DESCARGA DE BARRERA DIELECTRICA

La descarga de barrera dieléctrica es una técnica que ofrece un enfoque innovador en el campo de tratamiento de contaminantes (por ejemplo los compuestos orgánicos volátiles en emisiones de aire contaminado) generados por procesos industriales. Ésta técnica presenta ventajas que la hacen atractiva como son: una respuesta rápida, generación de electrones de alta energía, facilidad de operación a temperatura ambiente y a bajos tiempos de residencia (equipos compactos). No obstante, presenta algunas desventajas tales como una relativamente baja eficiencia energética, pobre conversión de contaminante objetivo a dióxido de carbono y posible formación de subproductos tóxicos. En los últimos años se han realizado estudios para minimizar estos inconvenientes mediante la combinación con otras tecnologías. En esta línea, el acoplamiento de la descarga de barrera dieléctrica con la fotocatalisis ofrece potencialmente resultados prometedores en la degradación de compuestos orgánicos volátiles. El uso de ambas técnicas podría mejorar la conversión del contaminante y aumentar la mineralización reduciendo los subproductos tóxicos. No obstante, en la actualidad existe una cierta controversia sobre la sinergia entre ambos sistemas. En el presente capítulo se ha pretendido profundizar en el conocimiento sobre ambas tecnologías, estudiando los procesos que se producen y determinando la idoneidad o sinergia de la combinación entre la descarga de barrera dieléctrica y la fotocatalisis.

El estudio sobre la utilización de la descarga de barrera dieléctrica como método de control de la contaminación producida por los COV se realizó en dos fases o bloques. En el primero de ellos se realizó la puesta en marcha del reactor de barrera dieléctrica y se estudiaron los parámetros de operación que afectan al rendimiento del mismo. Para ello, se utilizó el diseño del reactor rectangular empleado en el capítulo anterior y se adecuó al nuevo sistema de tratamiento introduciendo los elementos necesarios como el material dieléctrico y los electrodos. Los parámetros que se consideraron determinantes en el funcionamiento del equipo, y por tanto que se estudiaron en esta fase fueron: el voltaje aplicado al sistema, el caudal de tratamiento y la concentración inicial de contaminante a degradar. En una segunda fase, se incorporó el tratamiento fotocatalítico al sistema. Para ello se añadieron las lámparas ultravioleta en la parte central del reactor y láminas de catalizador. Además, se dividió el reactor en dos mitades para estudiar si la secuencia de tratamiento generaba diferencias en la degradación del compuesto orgánico.

9.1 PLAN DE TRABAJO

9.1.1 Estudio y puesta en marcha del reactor de descarga de barrera dieléctrica

Para el montaje del reactor de descarga de barrera dieléctrica se partió del diseño del reactor rectangular plano, con el fin de facilitar el acoplamiento con el tratamiento fotocatalítico.

Los ensayos realizados tras el montaje del reactor determinaron el efecto producido por la variación de los parámetros de operación en el sistema como el voltaje aplicado, la humedad relativa, la concentración de entrada y el tiempo de residencia. Para determinar el efecto que produce la variación del voltaje aplicado aportado al sistema se modificó este parámetro empleando los siguientes valores 12, 17, 21 y 24 kV, con una frecuencia de 110 Hz, y manteniendo constante el caudal de tratamiento ($10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), la humedad relativa (55 %), la concentración de entrada de isovaleraldehído (35 mg C m^{-3}) y el espacio entre electros (40 mm). Posteriormente, para determinar el efecto producido por la variación del caudal en la eficacia de eliminación se tomaron valores de 4, 6 y $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ para una concentración de entrada de 35 mg C m^{-3} , una humedad relativa del 55 %, un espacio entre electros de 40 mm y un voltaje aplicado de 12, 17, 21 y 24 kV. Tras estudiar la influencia de la variación del caudal y del voltaje aplicado, se determinó el efecto de la concentración de entrada sobre el rendimiento del sistema. Para ello se modificó la concentración de isovaleraldehído entre 35 y 65 mg C m^{-3} empleando un caudal de tratamiento de $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, un espacio entre electros de 40 mm, un voltaje aplicado de 17 y 21 kV y una humedad relativa del 8 %. En esta línea, se realizó una serie de experimentos similar modificando el espacio entre electros a 30 mm para una concentración de entrada entre 35 y 105 mg C m^{-3} , un caudal de tratamiento de $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, una humedad relativa del 25 % y un voltaje aplicado de 12 y 17 kV. Por último, se realizó un estudio sobre degradación de compuestos orgánicos volátiles mediante plasma combinado con catalizador. Para ello, se empleó como catalizador TiO_2 soportado en una lámina o papel soportado. Se propuso comprobar si el proceso se veía favorecido por la presencia de un catalizador que interaccionara con las moléculas de COV y/o subproductos. Este estudio se llevó a cabo con una concentración de entrada de 35 mg m^{-3} , un caudal de $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, una humedad relativa entre 40 y 60 %, un espacio entre electros de 40 mm y un voltaje aplicado de 12, 17, 21, 24 y 27 kV.

9.1.2 Estudio comparativo del tratamiento de COV por el reactor de descarga de barrera dieléctrica y el reactor fotocatalítico y la sinergia mostrada por el tratamiento combinado entre estas técnicas

Para determinar la sinergia mostrada entre los dos sistemas de tratamiento se llevó a cabo una serie experimental en la cual se combinó el tratamiento por plasma y el fotocatalítico. Para ello se instaló en el reactor una lámina de catalizador, de iguales características que las utilizadas en el reactor rectangular en cada una de las dos piezas del reactor de descarga dieléctrica. Se utilizaron las mismas lámparas ultravioleta situándose en el mismo emplazamiento que se empleó en el estudio fotocatalítico del reactor plano. Se realizó un estudio preliminar para comprobar si el acoplamiento entre técnicas era viable técnicamente. Se modificó el voltaje aplicado en 12, 17 y 20 kV empleando varios caudales de tratamiento, 4, 6 y 10 m³ h⁻¹, una concentración de entrada de 40 mg C m⁻³, una humedad relativa del 40 % y un espacio entre electrodos de 40 mm. Además, se realizó un estudio sobre la distancia entre electrodos para determinar la posición óptima de tratamiento del isovaleraldehído, estas láminas podían desplazarse para obtener una separación de 20, 30 y 40 mm. Para poder comparar los resultados de experimentos con diferentes distancias entre electrodos, el caudal de aire se ajustaba para obtener el mismo tiempo de residencia.

Una vez estudiados los parámetros de operación se realizó un estudio comparativo entre el tratamiento de isovaleraldehído para cada una de las técnicas de tratamiento por separado y la combinación de éstas para unas condiciones similares. Así pues, para una distancia entre placas de 40 mm se realizaron ensayos con unos caudales de 4, 6 y 10 m³ h⁻¹, con una concentración de entrada en torno a 35 mg C m⁻³, una humedad relativa del 40 % y un voltaje aplicado entre 12 y 23 kV. Posteriormente se modificó la distancia entre láminas hasta una distancia de 30 mm y 20 mm en la que se realizó una serie experimental a 8 y 4 m³ h⁻¹, respectivamente, con una concentración de entrada de 35 mg C m⁻³ y una humedad relativa de entre 50 y 55 %.

Para finalizar, se realizó un estudio con el objeto de determinar el efecto de la secuencia de tratamiento sobre la degradación del COV objetivo en un reactor con dos fases. Se tomó como estructura o base de diseño, el reactor rectangular utilizado en el estudio fotocatalítico y en el de descarga de barrera dieléctrica, dividiendo el reactor en dos mitades iguales. En el primer ensayo se asignó a la primera mitad únicamente el

tratamiento mediante descarga de barrera dieléctrica, para ello, se eliminó el catalizador y se desconectaron las lámparas UV. A la segunda mitad se le asignó el tratamiento combinado de barrera dieléctrica y fotocátalisis. Por el contrario, para la segunda serie experimental, se invirtió el orden, en la primera mitad se instaló un tratamiento combinado entre plasma y fotocátalisis mientras que en la segunda se operó solamente mediante un tratamiento de plasma o descarga de barrera dieléctrica. Las condiciones de operación fueron las mismas entre ambas configuraciones. Para este estudio, las condiciones de operación para ambas secuencias se realizaron con un caudal de tratamiento de $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, una concentración de entrada de 105 mg C m^{-3} y una humedad relativa del 50 %, un espacio entre electrodos de 30 mm y un voltaje aplicado entre 12 y 31 kV.

9.2 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección se muestran los resultados obtenidos del trabajo realizado en el estudio sobre la descarga de barrera dieléctrica como técnica de tratamiento de COV así como su acoplamiento con la oxidación fotocatalítica.

9.2.1 Puesta en marcha y caracterización del reactor de descarga de barrera dieléctrica

9.2.1.1 Puesta en marcha del reactor de descarga de barrera dieléctrica

En el montaje del reactor se utilizó el diseño del reactor rectangular. Se optó por utilizar el mismo diseño para poder comparar los resultados obtenidos entre ambos sistemas o técnicas de tratamiento de una manera sencilla y directa. La estructura exterior de polimetilmetracrilato sirve como conducción a través de la cual circula el aire entre dos barreras aislantes. Estas barreras tienen una triple función, la de canalizar el aire a tratar, la de soportar los electrodos del montaje y como barrera eléctrica entre el electrodo interno y el electrodo externo. Estos electrodos metálicos son distintos entre sí, mientras que el interno era de aluminio, el externo era de cobre. Ambos electrodos estaban sujetos a la lámina aislante mediante piezas de madera y plástico. El resto del reactor (entrada, salida, puertos de muestreo, sistema de inyección de COV, etc.) no se modificó y se utilizaron los elementos ya construidos para el reactor fotocatalítico rectangular.

9.2.1.2 Caracterización de los parámetros de operación

9.2.1.2.1 Voltaje aplicado (kV)

En la Figura 9.1 se muestra la variación que se produce en la capacidad de eliminación de isovaleraldehído al variar el voltaje aplicado para diferentes caudales.

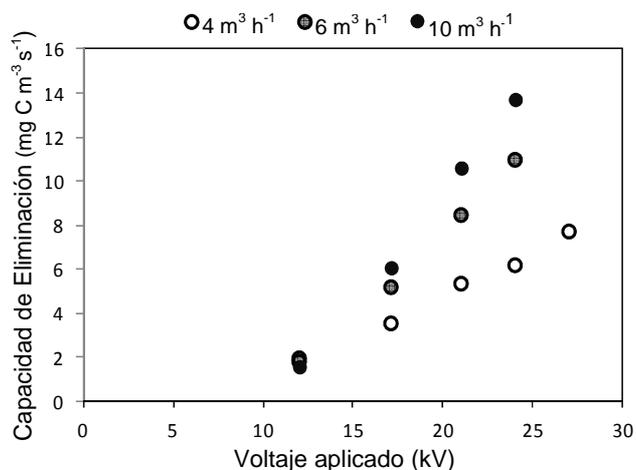


Figura 9.1.- Efecto de la variación del voltaje aplicado sobre la capacidad de eliminación para diferentes caudales en el DBD. Condiciones experimentales: concentración isovaleraldehído = 35 mg C m⁻³, HR = 55 % distancia entre electrodos = 40 mm.

Como se observa en la Figura 9.1, a medida que se incrementó el voltaje en el reactor se produjo un aumento de la capacidad de eliminación. Esta dependencia era previsible ya que la energía de la descarga se incrementa prácticamente de forma lineal al hacerlo el voltaje aplicado (Lee, H.M. y Chang, M.B., 2003). Con ello, un campo eléctrico más fuerte generó mayor cantidad de electrones de alta energía, obteniendo mayor concentración de radicales libres y electrones que, con mayor probabilidad colisionaron con el compuesto a tratar, resultando una eficacia de eliminación mayor (Lee, H.M. y Chang, M.B., 2001, Liu, C.J. y col., 2001). En este sentido, a medida que aumentaba el caudal de tratamiento se producía un incremento en la capacidad de eliminación debido la mayor cantidad de contaminante por unidad de tiempo introducida en el sistema, produciendo un aumento del número total de interacciones entre las especies ionizadas y electrones producidos por la descarga de barrera dieléctrica y el

compuesto orgánico a degradar. Por otro lado, en esta figura, se aprecia la existencia de un voltaje umbral (~10 kV) por debajo del cual no se produce la rotura eléctrica y por tanto, la degradación del compuesto a tratar. Además, se ha de tener en cuenta que cuando se incrementaba el voltaje también se aumentaba la energía introducida en el sistema lo que debía de tener asociado un incremento en la temperatura que pudo provocar una mejora en la eficacia de eliminación de los compuestos al favorecer las colisiones entre partículas en el seno del gas (Xia, L. y col., 2008).

La eficiencia energética es un parámetro clave en todos los procesos a tener en cuenta, pues de ella depende la viabilidad económica de la técnica y su implantación a nivel industrial. Como indicador de la eficacia energética del sistema hemos escogido la relación entre la capacidad de eliminación y el voltaje aplicado, ya que es bien conocido que la energía aportada al sistema es proporcional al voltaje aplicado (Lee, H.M. y Chang, M.B., 2003) y la capacidad de eliminación es la magnitud representativa de la velocidad de eliminación del compuesto orgánico volátil. En la Figura 9.2 se muestra la capacidad de eliminación por voltaje aplicada frente a diferentes voltajes aplicados.

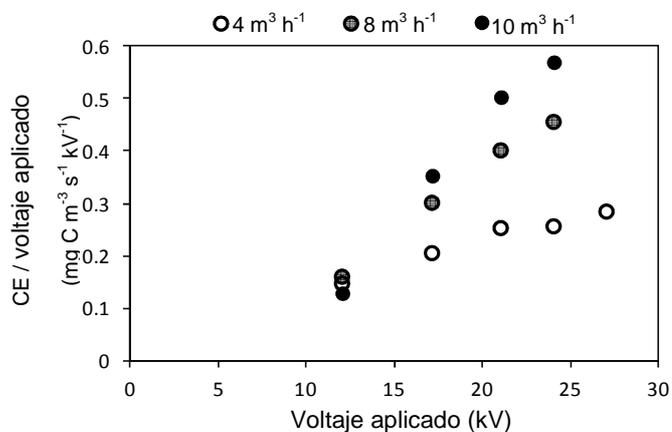


Figura 9.2.- Eficiencia energética del reactor de descarga de barrera dieléctrica para diferentes voltajes aplicados. Condiciones experimentales: concentración isovaleraldehído = 35 mg C m^{-3} , HR = 55 % distancia entre electrodos = 40 mm.

Para los tres caudales estudiados se observó que cuando se incrementaba el voltaje aplicado se producía un incremento del rendimiento energético del sistema, ya que por unidad de energía introducida se degradaba una mayor cantidad de compuesto orgánico volátil. Como se puede observar, el incremento en la eficacia energética difiere para cada caudal. En este sentido, Lee y Chang (2003) obtuvieron previamente resultados similares en los que al incrementar la energía introducida en el sistema obtuvieron una mayor eficiencia energética. En la serie de más bajo caudal ($4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) parecía que a medida que se incrementaba el voltaje aplicado, el incremento de la eficiencia energética se reducía tendiendo hacia un valor óptimo. En este sentido, para este caudal ($4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) ese valor podría estar en torno al $0.3 \text{ mg C m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ kV}^{-1}$ mientras que éste aumentaría al incrementar el caudal, lo que parecería indicar que el proceso de degradación aprovecha mejor los radicales y los compuestos ionizados producidos cuanto mayor es la carga en el sistema.

9.2.1.2.2 Caudal de tratamiento

La Figura 9.3 muestra los resultados obtenidos del estudio de la influencia del caudal sobre la EE de isovaleraldehído mediante descarga de barrera dieléctrica para diferentes voltajes aplicados.

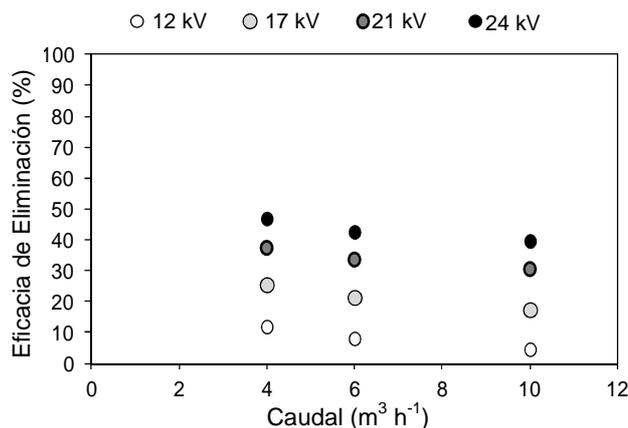


Figura 9.3.- Efecto del caudal sobre el rendimiento del reactor DBD para diferentes voltajes aplicados. Condiciones experimentales: concentración isovaleraldehído = 35 mg C m⁻³, HR = 8 % Distancia entre electrodos = 40 mm.

Como se puede observar, para todos los voltajes estudiados, a medida que se incrementa el caudal a tratar se produce una disminución de la eficacia de eliminación. Esto se explica porque a medida que se incrementa el caudal de tratamiento, se reduce a su vez el tiempo de residencia de las moléculas en el interior del reactor disminuyéndose así la probabilidad de interaccionar, colisionar con los radicales y electrones presentes encargados de la degradación del compuesto objetivo (Xia, L. y col., 2008, Lee, H.M. y Chang, M.B., 2001; Sreethawong, T. y col, 2008). No obstante, conviene indicar que aunque se produzca una disminución de la eficacia de eliminación cuando se incrementa el caudal por la menor probabilidad de interacción entre los reactivos del proceso, se observó un aumento de la capacidad de eliminación como se mostró en la Figura 9.1 atribuido a que el número total de colisiones entre el COV y los radicales y electrones presentes era mayor en valores absolutos, degradándose así una mayor cantidad de isovaleraldehído por unidad de tiempo.

9.2.1.2.3 Concentración de entrada

En la Figura 9.4 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados para determinar la influencia de la concentración de entrada en la eficacia de eliminación del reactor de descarga de barrera dieléctrica.

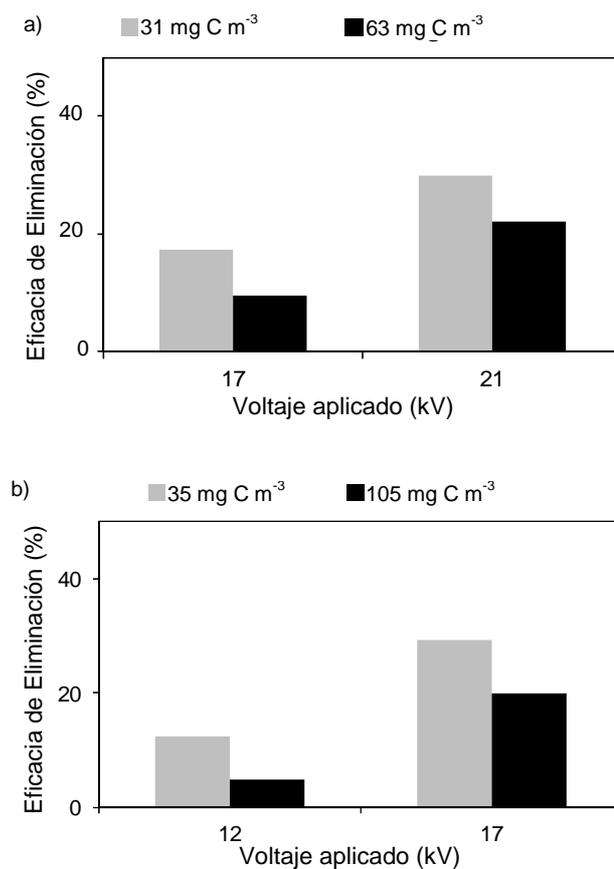


Figura 9.4.- Eficacia de eliminación obtenida en el reactor DBD frente a la variación de la concentración de entrada para diferentes voltajes. Condiciones experimentales:

- Caudal = $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, HR = $54 \pm 6 \%$, distancia entre electrodos = 40 mm.
- Caudal = $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, HR = 25 %, distancia entre electrodos = 30 mm.

En la Figura 9.4 a), con una distancia entre electrodos de 40 mm se produjo una reducción de la eficacia de eliminación en torno al 10 % al incrementar la concentración del COV a degradar tanto para el voltaje de 17 kV como para el de 21 kV,. Así para un voltaje de 21 kV se obtuvo de eliminación del 30 % para una concentración de entrada de 31 mg C m^{-3} , mientras que para una concentración de isovaleraldehído de 63 mg C m^{-3} la eficacia de eliminación se situó en el 22 %. Este mismo patrón se observó para un voltaje de 17 kV donde la eficacia de eliminación se redujo del 17.2 al 9.5 %, con una variación similar de concentraciones.

De idéntica forma, la Figura 9.4 b) muestra los resultados obtenidos para los ensayos llevados a cabo con un espaciado entre electrodos de 30 mm. El patrón que se observó fue equivalente al obtenido con un espacio entre electrodos de 40 mm. Se produjo un descenso del 12 % al 5 % para un incremento de la concentración de entrada de 35 a 105 mg C m^{-3} y un voltaje aplicado de 12 kV mientras que para un voltaje de 17, se produjo un descenso de 29 a 20 % en la eficacia de eliminación al incrementar la concentración de entrada.

Este descenso en la eficacia de eliminación ha sido atribuido a la disminución de la energía suministrada y al menor número de radicales y electrones de alta energía disponibles por unidad de compuesto a degradar bajo unas condiciones constantes (Ma, H. y col., 2001). No obstante, aunque la eficacia de eliminación descendía al incrementar la concentración de entrada, la capacidad de eliminación aumentó debido a la dependencia de ésta con la carga de entrada tal y como se discutió en el apartado anterior. De esta manera y como ejemplo, para el voltaje de 17 kV, un espacio entre electrodos de 40 mm y la concentración de entrada de 63 mg C m^{-3} (carga másica volumétrica= $47 \text{ mg C m}^{-3}\text{s}^{-1}$) se obtuvo una capacidad de eliminación de $4.74 \text{ mg C m}^{-3}\text{s}^{-1}$, mientras que para la concentración de entrada de 31 mg C m^{-3} (carga másica volumétrica= $23 \text{ mg C m}^{-3}\text{s}^{-1}$) se obtuvo una capacidad de eliminación de $4.15 \text{ mg C m}^{-3}\text{s}^{-1}$.

El efecto de la distancia entre electrodos se puede apreciar en la Figura 9.4 al comparar los resultados de los experimentos realizados a 17 kV y una concentración de entrada similar (31 y 35 mg C m^{-3}). En este caso, además la variación del tiempo de residencia no era significativa ya que se había modificado el caudal de 10 a $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ a la vez que la distancia entre electrodos para mantener el tiempo de residencia en 1.3 s. Se puede apreciar en esta figura que al reducir la distancia entre electrodos se producía un

aumento de la eficacia de eliminación del 17 al 29 % lo que se atribuyó a que al reducir el espacio entre electrodos, se aumentó la ionización del aire como consecuencia del mayor contacto entre el plasma y el aire a tratar. Esta idea está presente en el estudio realizado por Cal y Schluep (2001) en el que se utilizaron dos espacios entre electrodos distintos observando que aquel con menor distancia necesitaba una energía o voltaje aplicado inferior para obtener la misma eficacia de eliminación reduciendo así el coste energético de operación del sistema por unidad de COV degradado.

El efecto de la humedad relativa, en el proceso de degradación de isovaleraldehído, para una distancia de 40 mm entre electrodos, también se puede apreciar al comparar en las Figuras 9.3 y 9.4 los resultados de los experimentos realizados a 17 kV y una concentración de entrada similar (35 y 31 mg C m⁻³). En este caso, la humedad relativa era del 8 % y del 54 %, para los ensayos mostrados en la Figuras 9.3 y 9.4, respectivamente. Se puede apreciar que el valor obtenido para la eficacia de eliminación en ambos casos, fue prácticamente la misma 20 ± 1 % lo que parece denotar una escasa o nula influencia de la humedad relativa en la eficacia de degradación del compuesto orgánico volátil en el reactor de descarga de barrera dieléctrica.

9.2.1.2.4 Reactor DBD con catalizador

Antes de abordar el estudio de la eliminación de isovaleraldehído mediante un reactor combinado de plasma de descarga dialéctica y fotocatalisis, se desarrolló un estudio para determinar la posible influencia que la mera introducción del catalizador de TiO₂ (sin iluminación UV) pudiese tener en el sistema.

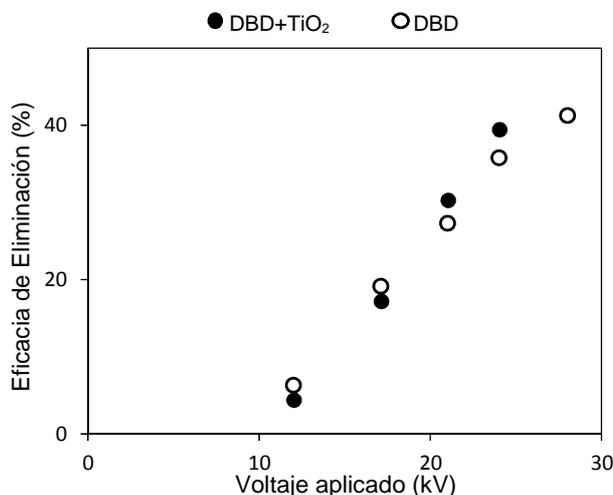


Figura 9.5.- Influencia de la presencia de catalizador en la eficacia de eliminación para varios voltajes aplicados. Condiciones experimentales: Concentración isovaleraldehído = 35 mg C m^{-3} , Caudal = $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, HR = $50 \pm 10 \%$, distancia entre electrodos = 40 mm.

La Figura 9.5 representa la variación de la eficacia de eliminación frente al voltaje aplicado para las dos configuraciones estudiadas, el reactor de descarga de barrera dieléctrica y la combinación de éste con el tratamiento catalítico *in situ*. Con un caudal de tratamiento de $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y un espaciado entre placas de 40 mm para una concentración de entrada de 35 mg C m^{-3} y una humedad relativa que estaba alrededor del 50 %. Como se esperaba, la eficacia de eliminación aumentó al hacerlo el voltaje aplicado, como ya discutimos en el apartado 9.2.1.2.1, ya que al incrementar la energía de las descargas se generaban una mayor cantidad de radicales y electrones libres que degradaron el isovaleraldehído. Por otra parte, comparando los resultados obtenidos entre ambas configuraciones, la mera introducción del catalizador no parecía introducir un efecto positivo en la eliminación de isovaleraldehído. Parecidos resultados aparecen en la bibliografía para catalizadores similares al empleado en este estudio (Huang, H.B., y col, 2007). Estos resultados se han explicado asumiendo que la luz ultravioleta producida por el plasma iónico no era suficiente para activar las partículas de TiO_2 y crear suficientes parejas hueco – electrón que puedan tener una contribución significativa en la oxidación del compuesto orgánico volátil (Guaitella, O., y col.2008).

Por el contrario, otros investigadores han publicado resultados que difieren de éstos, y en los que presentan eficacias de eliminación superiores para la configuración en la que el reactor de descarga de barrera dieléctrica se encuentra combinado con catalizador. Esta discrepancia se puede atribuir a que en estos últimos estudios el catalizador presentaba una modificación importante como la incorporación de metales como aluminio o plata, entre otros, que pudiese hacer variar significativamente el comportamiento catalítico de los mismos (Jarrige, J. y Vervisch, P., 2009, van Durme, J. y col., 2008, Delagrangé, S., y col., 2006).

Para descartar que la nula influencia en la degradación de isovaleraldehído al introducir el catalizador era atribuible a una deficiencia en la cantidad de catalizador, se realizó un estudio aumentando a tres las láminas de catalizador introducido.

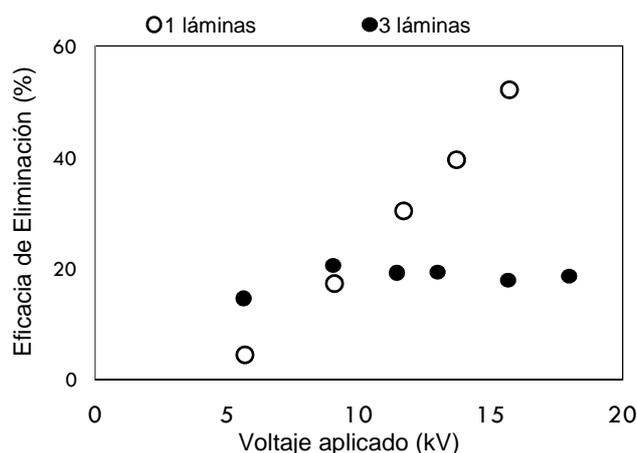


Figura 9.6.- Efecto del número de láminas de catalizador en la eficacia de eliminación obtenida para diferentes voltajes aplicados. Condiciones experimentales: concentración isovaleraldehído = 35 mg C m^{-3} , Caudal = $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, HR = $\sim 50 \%$, distancia entre electrodos = 30 mm.

En la Figura 9.6 se muestran los resultados obtenidos en el estudio del efecto del número láminas de catalizador instaladas entre el electrodo interno y la lámina de vidrio en la eficacia del sistema. Los resultados muestran que con la utilización de tres láminas de catalizador se produce un cambio en la tendencia mostrada hasta ahora en los estudios realizados. No se produce un aumento de la eficacia de eliminación al aumentar el voltaje aplicado como mostró el ensayo realizado con una lámina sino que

la eficacia de eliminación se mantuvo prácticamente estable a partir de un voltaje aplicado de 10 kV. Este efecto puede explicarse por la dificultad de generar una descarga típica en el reactor asociada a la distancia entre electrodos y a la mayor cantidad de catalizador entre estos alterando la longitud, duración y número de las descargas de plasma.

Los peores resultados obtenidos con la introducción de tres láminas de catalizador nos indujeron a realizar el resto de los estudios con una sola lámina de catalizador.

9.2.2 Estudio comparativo de la sinergia mostrada por el tratamiento combinado entre el reactor de descarga de barrera dieléctrica y el reactor fotocatalítico.

9.2.2.1 Estudio del efecto del tratamiento conjunto mediante el reactor de descarga de barrera dieléctrica y el reactor fotocatalítico.

Para determinar si se producía un efecto positivo al combinar los dos procesos de tratamiento, se instalaron las mismas lámparas ultravioleta y en idéntico emplazamiento que al empleado en el estudio fotocatalítico del reactor plano. Al igual que en la anterior fase se realizó un estudio preliminar para comprobar el adecuado funcionamiento del sistema. El número de lámparas usado en esta parte del estudio fue de 4.

En la Figura 9.7 se observan los resultados obtenidos para los ensayos realizados sobre el reactor de descarga de barrera dieléctrica y la combinación de éste con el tratamiento fotocatalítico. El ensayo se realizó con una concentración de entrada de isovaleraldehído de 40 mg C m^{-3} , una humedad relativa del 40 % y un voltaje aplicado de 12, 17 y 20 kV. Para completar el estudio, este ensayo se realizó para tres caudales diferentes 4, 6 y $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y para un espacio entre electrodos de 40 mm. Los valores sobre el eje con voltaje de 0 kV corresponden al funcionamiento únicamente del reactor fotocatalítico sin emplear el sistema descarga de barrera dieléctrica.

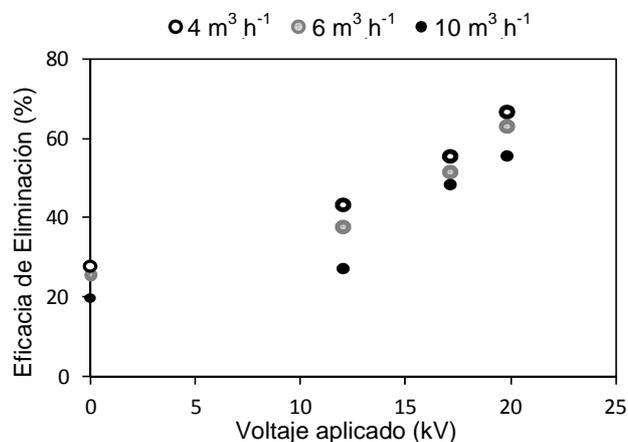
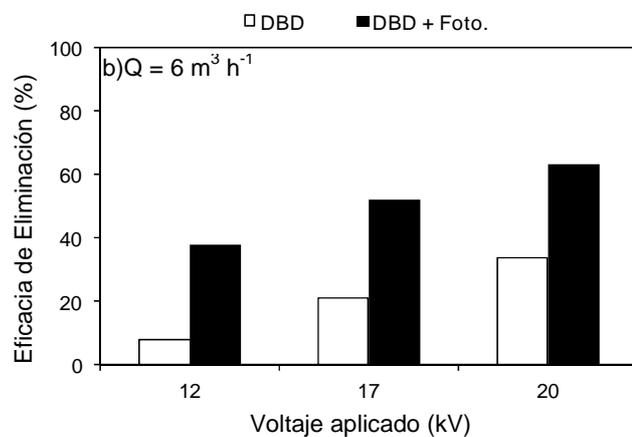
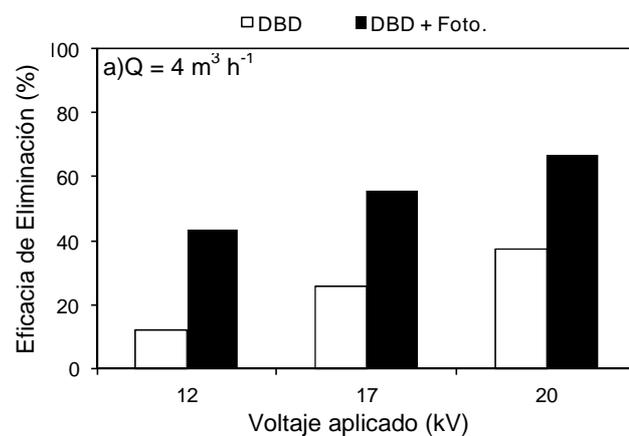


Figura 9.7.- Eficacia de eliminación obtenida en el tratamiento conjunto de DBD y fotocatalítico para diferentes voltajes aplicados. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 40 mg C m^{-3} (isovaleraldehído), $Q = 4, 6 \text{ y } 10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $HR = 40 \%$, distancia entre electrodos = 40 mm, número de lámparas UV = 4

Al igual que se observó en el estudio del reactor basado en descarga de barrera dieléctrica, la eficacia de eliminación aumentó al hacerlo el voltaje aplicado. De idéntica forma a lo observado en los experimentos con el reactor de DBD en solitario, parece existir un voltaje umbral para el cual no parece haber mejoría respecto a los resultados obtenidos cuando el reactor operaba únicamente como fotocatalítico. Este patrón se observó para los tres caudales de tratamiento obteniendo una mayor eficacia de eliminación para un caudal de $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Esta eficacia de eliminación disminuyó a medida que se aumentó el caudal de tratamiento debido a que se redujo el tiempo de retención en el sistema. Como ya se explicó, responde a una disminución en el tiempo de contacto de las moléculas a degradar con el catalizador, los radicales libres y electrones encargados de fragmentar estas moléculas.

Una vez comprobado el correcto funcionamiento del reactor, se realizó el estudio comparativo de la eficacia de eliminación obtenida para el tratamiento del compuesto orgánico volátil en cada técnica por separado, descarga de barrera dieléctrica, fotocatalisis, y la combinación de éstas.

En un primer estudio, se compararon los resultados obtenidos, para una distancia entre placas de 40 mm y un caudal de tratamiento de 4, 6 y 10 m³ h⁻¹ para el reactor combinado con los resultados obtenidos en el reactor fotocatalítico y el de descarga de barrera dieléctrica en condiciones de operación similares con una concentración de entrada en torno a 40 mg C m⁻³, una humedad relativa en torno al 40 % y un voltaje aplicado entre 12 y 20 kV para el reactor de descarga dieléctrica.



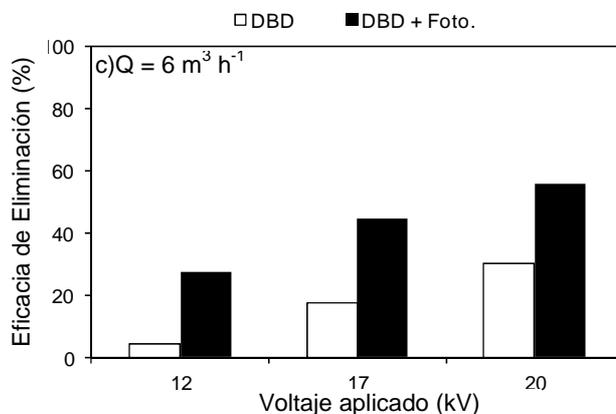


Figura 9.8.- Estudio comparativo del tratamiento conjunto de COV mediante DBD y fotocátalisis para varios voltajes aplicados. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 40 mg C m^{-3} (isovaleraldehído), HR = 40 %, distancia entre electrodos = 40 mm, número de lámparas UV = 4.

En la Figura 9.8 se muestra la eficacia de eliminación obtenida en función del voltaje aplicado para un caudal de tratamiento de 4, 6 y $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ en la que la concentración de entrada fue de 40 mg C m^{-3} de isovaleraldehído, un espaciado entre electrodos de 40 mm y una humedad relativa del 40 %. Cada voltaje aplicado está representado por dos barras, la primera de ellas hace referencia a la eficacia de eliminación obtenida mediante el tratamiento de descarga de barrera dieléctrica. La segunda columna representa la eficacia de eliminación obtenida para el tratamiento del isovaleraldehído mediante el reactor combinado. En primer lugar, tal y como era de esperar, el reactor combinado presenta eficacias de eliminación muy superior a la mostrada por el reactor de descarga de barrera dieléctrica en solitario. El incremento de eliminación observado era superior al correspondiente a la simple adición de ambos sistemas, ya que incluso adicionando directamente los porcentajes de eficacia de eliminación del reactor fotocatalítico en solitario (Figura 9.7) a los obtenidos por el descarga de barrera dieléctrica en solitario el resultado sería inferior al obtenido para las eficacias de eliminación del reactor combinado.

Analizando en conjunto los resultados obtenidos en los estudios realizados para una distancia entre electrodos de 40 mm, observamos que se produjo un descenso de la eficacia de eliminación a medida que se incrementó el caudal de tratamiento de 4 a 10 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ y un voltaje de 17 kV, del 67 al 56 %, respectivamente. Al incrementar el caudal disminuyó el tiempo de residencia con lo que el tiempo que permanece el COV en el interior del reactor se redujo, por lo tanto, el tiempo de contacto con las radicales libres y electrones se reduce, disminuyendo su eficacia de eliminación.

Este efecto sinérgico debido a la combinación de sistemas aparece también reproducido en la Figura 9.9, donde se ha representado la diferencia de capacidad de eliminación del sistema combinado junto a la capacidad de eliminación del fotocatalítico, descarga de barrera dieléctrica y el valor obtenido del sistema combinado restandole el valor obtenido para el tratamiento con DBD en solitario. Este último se denomina en la gráfica combinado-DBD.

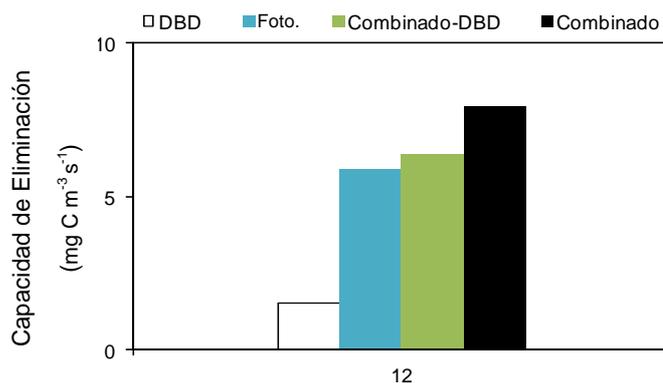


Figura 9.9.- Estudio comparativo del tratamiento conjunto de COV mediante DBD y fotocatalisis, fotocatalisis, DBD. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 40 mg C m^{-3} (isovaleraldehído), voltaje aplicado = 12 kV, HR = 40 %, distancia entre electrodos = 40 mm, número de lámparas UV = 4.

Si observamos la capacidad de eliminación para el tratamiento del COV mediante fotocatalisis fue menor que la mostrada por la capacidad de degradación asociada a la fotocatalisis en el tratamiento combinado al restar la capacidad de eliminación asociada al DBD. Esta diferencia sugiere una sinergia significativa, ya que el escenario mostrado en la Figura 9.9 sería el más desfavorable en la tercera columna dado que la velocidad de eliminación en el proceso fotocatalítico depende de la

concentración del compuesto, así pues, al añadir otra técnica de degradación (DBD) la cual interactúa a su vez con el compuesto a degradar, se modifica el valor promedio de concentración de contaminante a lo largo del reactor, reduciéndose la velocidad media de reacción. Aún así, se aprecia que se ha mantenido e incluso incrementado la capacidad de eliminación lo que sólo se podría explicar por un efecto sinérgico generado al combinar ambas técnicas que posiblemente favoreciera e incrementara la velocidad de la reacción fotocatalítica.

Posteriormente se modificó la distancia entre láminas hasta una distancia de 30 mm en la que se realizó una serie experimental a $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ con una concentración de entrada de 35 mg C m^{-3} y una humedad relativa del 50 %. Los resultados se muestran en la Figura 9.11, y siguen la tendencia descrita anteriormente.

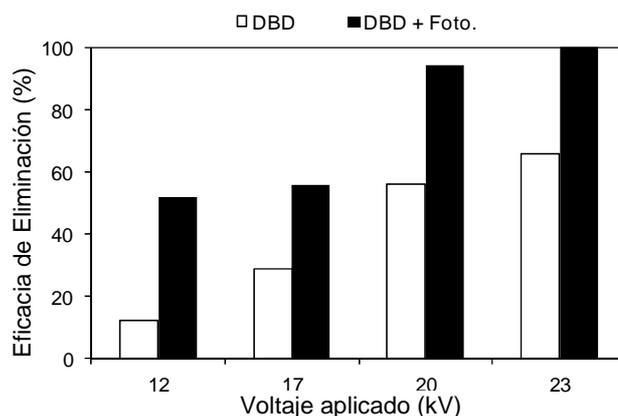


Figura 9.10.- Estudio comparativo del tratamiento conjunto de COV mediante DBD y fotocátalisis para varios voltajes aplicados. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 34 mg C m^{-3} (isovaleraldehído), $Q = 8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, HR = 50 %, distancia entre electrodos = 30 mm, número de lámparas UV = 4.

Se observó un efecto positivo al combinar ambas tecnologías para todos los voltajes, con un notal incremento en la eficacia de eliminación, incluso superior a la eficacia de eliminación asociada al proceso fotocatalítico que fue del 25 %.

Por último, se llevó a cabo una serie experimental para la distancia más pequeña, 20 mm entre electrodos, y un caudal de tratamiento de $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ para una concentración de entrada en torno a los 35 mg C m^{-3} y una humedad relativa del 55 %.

No obstante, la mayoría de los experimentos fueron fallidos al producirse la rotura de las lámparas UV que al parecer no lograron soportar las descargas producidas por el plasma con esa distancia entre electrodos. Por tanto no se ha considerado oportuno la representación gráfica de estos experimentos, al menos tal cual se ha mostrado para las otras distancias entre electrodos al existir muchos experimentos fallidos. A un así, se muestran algunos resultados en la Figura 9.11. De esta manera, para esta distancia entre electrodos, la operación quedaría descartada, al menos tal y como está diseñado el reactor, ya que se produjeron desperfectos en los elementos, y se obtenía una eficacia de eliminación inferior al resto de espaciados.

En este sentido, podemos ver como la eficacia de eliminación es mayor para el espaciado entre electrodos de 30 mm siendo esta diferencia mayor a mayores voltajes aplicados elevados

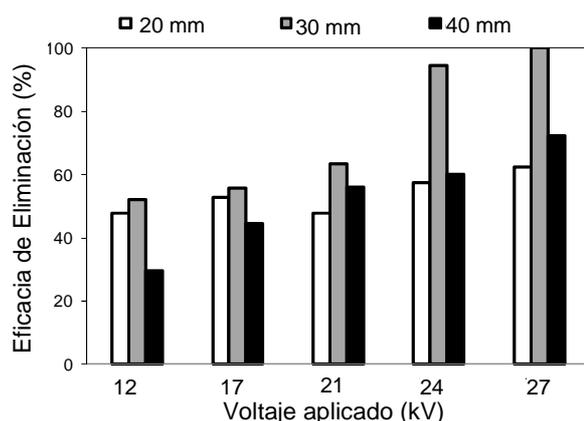


Figura 9.11.- Estudio del efecto del espaciado entre electrodos sobre la eliminación del isovaleraldehído. Variación de la eficacia de eliminación con el voltaje aplicado. Condiciones experimentales: concentración de entrada: 35 - 40 mg C m⁻³, HR = 40- 50 %, número de lámparas UV = 4, Q = 4, 8 y 10 m³ h⁻¹, respectivamente, $\tau = 1.3$ s.

Trabajos similares en los que se han realizado estudios comparativos de degradación de diversos compuestos utilizando una combinación de un fotorreactor con un reactor de descarga de barrera dieléctrica se han descrito en la bibliografía (Guaitella O. y col, 2008; Sun, R.B. y col., 2007). En ellos, los resultados obtenidos en el tratamiento de los distintos compuestos mediante la combinación de estas técnicas fueron favorables, presentando valores superiores de eficacias de eliminación que los

obtenidos por separado. Sun y col. (2007), observaron que la utilización de una fuente adicional de emisión de UV era necesaria para activar el catalizador instalado en el reactor de DBD y que la utilización de un reactor DBD junto al fotocatalítico incrementaba la eficacia de eliminación además de producirse un descenso considerable de los subproductos generados en el reactor de DBD reduciendo la desventaja que presenta el tratamiento de COV mediante esta técnica.

Los motivos a los que se atribuye este efecto sinérgico son diversos. En el estudio realizado por Thevenet y col. (2007), se comprobó la degradación de tolueno mediante diferentes configuraciones de reactor, fotocatalisis heterogénea UV-A, DBD, DBD combinado con catalizador (DBD+TiO₂) y DBD combinado con fotocatalisis (DBD+Foto), se observó un incremento de la eficacia de eliminación superior a la contribución mediante el tratamiento combinado mediante estas tecnologías. Esta sinergia se asoció a la mayor facilidad de degradación de los compuestos intermedios generados por el DBD por fotocatalisis que el que presentaba el compuesto original, aumentando la velocidad de degradación en el conjunto del sistema. Esta hipótesis se corroboró mediante un análisis de los compuestos adsorbidos sobre el catalizador observándose que se había producido un aumento de los compuestos adsorbidos sobre los pares hueco – electrón con un número de carbono menor al del tolueno.

La investigación realizada por Guaitella y col. (2008) sobre degradación del acetileno mediante un reactor de plasma combinado con fotocatalisis obtuvo resultados similares a los observados en este trabajo. La luz UV-A emitida por el plasma no fue capaz de fotoactivar el catalizador. Para asegurarse que se producía una activación del catalizador se instalaron lámparas ultravioleta en el sistema. En este estudio se eliminó el catalizador del sistema y se comprobó que la degradación asociada a la fotólisis o las reacciones fotoquímicas fueron despreciables, por tanto la mejora observada en la eficacia de eliminación debía estar ligada a las reacciones de la superficie del reactor. Al igual que en el anterior estudio de Thevenet y col. (2007), se realizaron análisis de los compuestos adsorbidos, observándose una mayor cantidad de de compuestos de cadena corta que en ausencia de DBD. Los estudios descritos en bibliografía en general obtuvieron mayores eficacias de eliminación atribuible a la mejora en la degradación del COV en la fase fotocatalítica en contacto con una corriente ionizada en la que existen radicales libres, átomos de oxígeno y moléculas de ozono que interaccionan con el catalizador y los compuestos a degradar (Guaitella O. y col., 2008).

Por último, un trabajo realizado por Huang y col. (2007) comparó la eficacia de eliminación del tolueno para un sistema de DBD sólo con plasma combinado con luz UV-C, plasma con catalizador y plasma junto a fotocátalisis. Al comparar los resultados con los obtenidos para el reactor de DBD obtuvieron una mejora del 22, 6 y 17 % de la eficiencia de eliminación, respectivamente. Indicando que la contribución de luz ultravioleta emitida por reactor de DBD era muy débil y que la combinación de plasma con luz UV podría mejorar significativamente la eficacia eliminación de tolueno atribuyendo la mejora de la eficacia de eliminación de tolueno en reactor de plasma/fotocátalisis a la sinergia entre el plasma y la luz UV, pero no a la sinergia entre plasma y fotocátalisis, siendo esta última poco significativa.

Así pues, existe cierta controversia sobre la contribución de cada proceso sobre la degradación del COV a tratar, dando lugar a diferentes resultados posibles atendiendo al diferente montaje experimental, tipo de reactor, geometría, compuesto a degradar, catalizador utilizado y fuente de luz instalada.

9.2.2.2 Estudio del efecto de la secuencia de tratamiento sobre la degradación del COV

En la realización de este estudio se utilizó el mismo reactor en el que se determinó el efecto sinérgico entre el tratamiento mediante descarga de barrera dieléctrica y fotocátalisis. Para esta serie experimental el reactor se dividió internamente en dos mitades para poder secuenciar las técnicas utilizadas en el tratamiento del isovaleraldehído. En la primera serie se implementó en la primera mitad el tratamiento mediante descarga de barrera dieléctrica mientras que en la segunda mitad se operó con un proceso combinado de plasma y fotocátalisis. En una segunda serie se invirtieron los tratamientos, en la primera mitad del reactor se empleó un tratamiento combinado y en la segunda únicamente descarga de barrera dieléctrica.

En la Figura 9.12 se han representado los resultados de la degradación del isovaleraldehído para las tres combinaciones estudiadas; 1) reactor con la primera mitad como una operación conjunta de DBD y fotocátalisis y en la segunda mitad únicamente como DBD (Combinado./DBD), 2) reactor operando en la primera mitad como DBD únicamente y en la segunda mitad con DBD y fotocátalisis (DBD/Combinado) y por último 3) reactor combinado con operación conjunta del DBD y fotocátalisis en todo el volumen del reactor (Combinado),

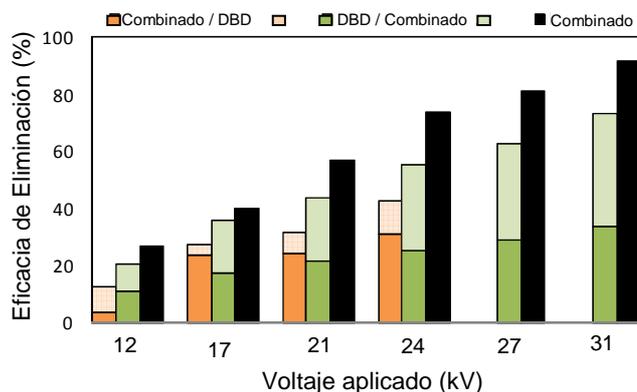


Figura 9.12.- Efecto de la secuencia de tratamiento para varios voltajes aplicados. Condiciones experimentales: concentración de entrada = 105 mg C m^{-3} (isovaleraldehído), caudal = $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, HR = 44 - 50 %, espacio entre electrodos = 30 mm.

Como era de esperar, la eficacia de eliminación aumentó a medida que se utilizó un voltaje mayor, independientemente de la configuración. Este incremento, asociado a la mayor energía en las descargas de plasma en el reactor, sigue la pauta observada en los anteriores experimentos. Además, se observó que para todos los voltajes estudiados, las configuraciones secuenciadas, independientemente del orden del tratamiento presenta eficacias de eliminación sensiblemente menores que las obtenidas con el tratamiento combinado en todo reactor. Estos resultados son coherentes con el efecto positivo de la combinación de tecnologías descrito en el capítulo anterior, donde se observó una mayor eficacia de eliminación para un reactor de tratamiento conjunto que para el tratamiento con sólo DBD.

Si centramos el análisis en el reactor secuencial, DBD/Combinado (segunda columna), se observó que la degradación del compuesto se produjo de forma similar en las dos mitades, no obstante, a medida que se incrementó el voltaje, apareció una pequeña diferencia mostrando una eficacia de eliminación superior en la segunda mitad con un tratamiento combinado.

En la primera columna se representa la eficacia de eliminación obtenida para el reactor secuenciado (Combinado/DBD) en el que la primera mitad se utilizó DBD combinado con fotocátalisis como técnica de tratamiento, y la segunda mitad sólo un tratamiento de descarga de barrera dieléctrica. Se observó que la eficacia de eliminación aumentó al aumentar voltaje aplicado. Aunque la eficacia de eliminación total responde al patrón visto hasta el momento, la eficacia de eliminación mostrada por cada una de las dos mitades del reactor difiere de lo observado para la secuencia inversa (DBD/Combinado). A diferencia de lo que se produjo en la secuencia en la que la primera mitad se implementó el tratamiento por plasma y la segunda con la combinación de esta técnica con fotocátalisis, la eficacia de eliminación no era similar en ambas mitades, sino que se observó una eficacia de eliminación mucho más marcada en la primera mitad donde se utilizó un tratamiento combinado que no en la segunda donde solo se degradaba el COV mediante DBD.

Al comparar la eficacia mostrada por las dos configuraciones que alternaba el tratamiento combinado con el DBD en solitario se observó como para todos los voltajes aplicados, la utilización del tratamiento en la primera mitad de DBD en solitario obtuvo mejores resultados que en los que se utilizó en la segunda lo que parecería indicar que el tratamiento con DBD favorece y aumenta la velocidad de degradación fotocatalítica. En este sentido, una revisión bibliográfica realizada por van Durme y col. (2008) apuntan a diversos motivos por los cuales se produce una mejora en el rendimiento fotocatalítico del proceso conjunto. Al combinar ambos tratamientos se producen modificaciones en la energía de los electrones, modificación en el tipo de descarga, efecto sobre las propiedades del catalizador y sobre el proceso de adsorción. En este sentido, la presencia de catalizadores en la descarga de plasma puede aumentar la producción de especies activas al generar nuevas especies reactivas, contribuyendo en algunos casos a acelerar la formación del superóxido (O_2^-) reduciendo el proceso de recombinación y aumentando la actividad catalítica total. Además, el plasma es capaz de generar especies intermedias con un tiempo de vida más largo que interaccionan con la superficie del

catalizador (ozono y oxígeno atómico y molecular altamente reactivos) favoreciendo la actividad catalítica del reactor. Por otra parte, la descarga produce efectos sobre las propiedades del catalizador que parecen mejorar la dispersión de los componentes catalíticos activos influyendo en la estabilidad y actividad catalítica del material. Es importante remarcar que el proceso de adsorción del compuesto orgánico sobre el catalizador se halla positivamente influenciado por la presencia de la descarga de plasma, mejorándose la afinidad de los compuestos orgánicos por el catalizador. Además, las reacciones pueden tener lugar a través de oxidaciones y reducciones alternativas en la superficie del catalizador. Por último, también existe un efecto positivo de termoactivación del catalizador y una activación del mismo por la radiación y energía emitida por la descarga de barrera dieléctrica, que podría explicar en parte esta mejora obtenida en el proceso catalítico.

10. CONCLUSIONS

The doctoral thesis has focused on the treatment of air emissions of volatile organic compounds using heterogeneous photocatalysis and combining this technology with a biological process and with a treatment of dielectric barrier discharge. The main conclusions of this work are presented below.

10.1 HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS

10.1.1 Reactor with annular geometry

- Results revealed that photocatalytic oxidation can be considered as an interesting alternative technique for the degradation of certain volatile organic compounds from air industrial emissions characterized by a low concentration of pollutants. The elimination of butyl acetate, toluene and xylene, typical compounds in a wide variety of solvents, through a continuous annular reactor has been proved to be feasible. Between the configurations studied, the annular reactor supported on glass fibre showed the best performance of this technology as a system for treating emissions of VOCs. This reactor showed significant removal efficiencies, a resistance to deactivation and a relatively low pressure drop.
- The regeneration of the catalyst, by a stream of clean and moist air and ultraviolet radiation, has been proven to be a feasible technique to avoid deterioration and / or deactivation of the catalyst.
- In the experiments carried out in the annular reactor with the catalyst supported on glass fibre, there was no evidence of catalyst deactivation as no reduction of performance was observed.
- By increasing the amount of water in the air to be treated, the photocatalytic oxidation process was more effective for all compounds, and the occurrence of an optimum value was observed for the tested humidity range (4-75 %). The observed increase in the removal efficiency was higher when the compound was an aromatic VOC because of the presence of water vapour that generated hydroxyl radicals involved in the degradation pathways of these compounds and so prevented the recombination of the electron – hole pair.

- After comparing the physical properties of the two types of glass fibre used as a catalyst support, it was concluded that the structured support (TiO₂/M) was more porous and less dense, and showed lower pressure losses. The removal efficiency for both catalysts was similar but slightly higher in the catalyst supported on structured material (TiO₂/M), despite containing a smaller amount of TiO₂. Thus, taking into account the results obtained, the TiO₂/M catalyst showed better characteristics, both in activity and in resistance to airflow, than the catalyst supported on glass wool (TiO₂/L).
- The turbulent flow was predominant in reactor supported by glass fibre in the studied operational conditions. The structure of the glass fibre seemed to improve the turbulence in this type of annular reactor, facilitating the mass transfer between the stream and the catalyst.
- Removal efficiency decreased when the inlet concentration increased due to the limited number of active sites present in the catalyst and available for adsorption of the active compounds. The organic compounds were degraded in the following order: butyl acetate >> toluene > xylene. The aromatic compounds such as toluene and xylene were substantially more resistant to the photocatalytic oxidation and butyl acetate showed a higher degradation rate, which could be attributed to the affinity of hydroxyl radicals to polar compounds such as this oxygenated compound.
- At low inlet loads of VOCs, the elimination capacity was close to the complete elimination of the compound (EE > 90 %), while at high inlet loads the elimination capacity remained almost constant regardless of the inlet concentration or residence time used. In this case, the maximum elimination capacity obtained for m-xylene, toluene and n-butyl acetate was approximately 12, 20 and 80 mg C m⁻³ s⁻¹, respectively.

- Study of the degradation of the mixture of these compounds concluded that the removal rate was lower for the mixture of compounds than their degradation individually. Results revealed that xylene was the compound that caused the greatest inhibitory effect on the removal capacity of the other compounds, followed by butyl acetate, while the presence of toluene had little effect on the removal of the other two compounds.
- Study of the UV light intensity in the photocatalytic degradation experiments demonstrated that experiments were performed without UV light saturation, indicating that the step that determined the degradation rate was the chemical reaction.
- In the studied operational conditions, a value of module Weisz $< 10^{-4}$ was obtained for all the compounds studied, indicating that internal mass transfer was not the limiting step in the process. The same conclusion was obtained for external mass transfer and it was therefore determined that the chemical reaction on the catalyst surface was the limiting step.
- By comparing the results obtained by the simple and bimolecular Langmuir-Hishelwood models it was concluded that both models had similar correlation and similar constant values for the three organic compounds studied. Being unable to discriminate between the two models, we then chose the simple model to develop the rest of study.
- The correlation obtained by the Langmuir-Hishelwood models was relatively good, and the experimental results confirmed that the chemical reaction was the limiting step of the reaction rate for all volatile organic compounds. From the kinetic parameters obtained, it was observed that there was a good correlation between the values of the kinetic constant, k , and the maximum removal capacity observed, as the simple Langmuir-Hishelwood model predicted. From the obtained values of adsorption constants (K_{LH}), it was corroborated that xylene was the compound with the highest affinity for the adsorption sites of the catalyst, and this compound might occupy preferentially the active sites of the catalyst, blocking the access of the other compounds.

- A kinetic simple Langmuir-Hishelwood model which included adsorption competition was used to predict the output concentration of the compounds of the mixture. It was able to fit the behaviour of aromatic compounds in the mixture, but the concentration values provided for the butyl acetate in mixtures were lower than experimental data, indicating that the elimination of this compound in the mixtures was lower than estimated, and therefore the model was not able to predict adequately the behavior of butyl acetate in the mixtures. This discrepancy might be related to the competitive adsorption of any intermediate product or the need to use a more complex kinetic model. In any case, it seemed that the removal of VOCs in a mixture may follow a more complex process than that predicted by the simple kinetic models, obtaining a worse performance of the process, which should be taken into account in the design of the real application.

10.1.2 Reactor with rectangular geometry

- The performance of a reactor with a rectangular geometry was able to reproduce the previously obtained results by a reference annular reactor in similar operational conditions, indicating that a rectangular reactor was also suitable for this treatment, which could be especially useful taking into account that rectangular geometry is easier to use on an industrial scale.
- Isovaleraldehyde photocatalytic degradation showed a negative effect with the concentration of water in the air. This behaviour was different from that obtained in the previous study in which an improvement in performance was observed by increasing the relative humidity. In the case of isovaleraldehyde, the removal efficiency remained practically constant for a humidity range from 5 to 52 %. A significantly lower degradation was obtained when the relative humidity increased to 82 %.

- The energy emitted by four lamps (20 W m^{-2}) was sufficient to activate the catalyst, carrying out the degradation of the volatile organic compound and obtaining a removal efficiency similar to that shown by the use of 8 lamps (40 W m^{-2}). However, the mineralization of VOC to CO_2 was higher when 8 lamps were used. This difference was more significant at low concentrations because the difference in the ratio of energy available to degrade VOC was higher. The higher mineralization of the compound could be associated with the total amount of energy available for the lamps to transform the compound to CO_2 .
- The elimination capacity of isovaleraldehyde and isovaleric acid was nearly complete at low inlet loads, while at high inlet loads the elimination capacity remained almost constant, regardless of the inlet concentration, time of residence and the spaces between sheets of electrodes. In this regard, the maximum elimination capacity obtained for both compounds was approximately $10 \text{ mg C m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Comparing the value obtained with the other volatile organic compounds studied, it was very similar to that obtained by xylene and toluene.
- The Langmuir-Hishelwood kinetic constants obtained for isovaleraldehyde from the fitting of the experimental data were similar to those observed for xylene, confirming the similarity of the maximum elimination capacity obtained for both compounds. Besides, isovaleric acid showed a lower K_{LH} than isovaleraldehyde, indicating a lower adsorption capacity on the catalyst.
- In the study of the competition and inhibition effects between isovaleraldehyde and isovaleric acid, it was observed that, at low concentrations, the global removal efficiency corresponded to the degradation of the two compounds alike. However, as the concentration increased, isovaleric acid degradation was significantly reduced due to the existence of competition between the two compounds at the active catalyst sites. The isovaleric acid was clearly inhibited by the presence of isovaleraldehyde. So, the elimination capacity of isovaleric acid was negatively affected in the presence of isovaleraldehyde, reaching almost complete inhibition observed in the degradation. This phenomenon could be explained by observing K_{LH} values of both compounds, since the isovaleric acid showed a lower adsorption constant value, which may explain their reduced capacity to inhibit the reaction of isovaleraldehyde.

10.2 COUPLING WITH BIOLOGICAL TREATMENT

- The pretreatment with heterogeneous photocatalysis (type C, 254 nm) for the degradation of toluene in air by biofiltration revealed a remarkable synergy with the biological reactor, generating a significant improvement in the bioreactor's removal efficiency, which could be attributed to an increased presence of small amounts of water-soluble and biodegradable compounds. In this sense, the results presented here showed that the combination of both techniques as an emission control system for toluene was feasible.
- The combination of biological treatment with a pretreatment step with type C ultraviolet radiation (254 nm) without catalyst didn't produce any positive effect in the treatment of toluene.
- The observed improvement in the removal of toluene with the combination of the biological system with the pretreatment photocatalytic step could be related to changes in the distribution of biomass in the biofilter due to an increase in the amount of biomass and a more homogeneous distribution of the microorganisms in the biofilter.
- The results showed a relationship between production of CO₂ and elimination capacity in the biofilter, independently of the configuration of the system, indicating that, in metabolic terms, the type of microbial population did not change dramatically with the photocatalytic pretreatment.
- The increase in temperature along the reactor of around 1.2 °C could be associated with the exothermic process of biodegradation of toluene by the microorganism, and it could be used as an indicator of microbial activity intensity.

10.3 COUPLING WITH DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE

- In the studied operational conditions, the removal efficiency increased when the applied voltage was increased in the dielectric barrier discharge reactor, due to increased energy in the discharge, which promotes the generation of both high energy electrons and free radicals, which are capable of degrading the volatile organic compounds.
- As was expected, an increase in the air flow rate produced a decrease in the removal efficiency. However, the elimination capacity increased with the flow used in the treatment by increasing the total number of VOCs degraded per unit time.
- The decrease in removal efficiency by increasing the inlet concentration could be attributed to the decrease of energy supplied and the smaller number of radical and high energy electrons available per unit of degraded compound.
- No significant differences were observed between the removal efficiency obtained with the dielectric barrier discharge reactor alone and in combination with the catalytic process (without UV light), since the radiation emitted by the plasma ion was not sufficient to activate the TiO₂ catalyst and create electron - hole couples to improve system performance.
- In the operational conditions tested, the coupled system combining dielectric barrier discharge and UV photocatalysis showed a significant improvement in the removal efficiency of VOCs.
- This synergic effect between the two treatment techniques has been attributed to various reasons. On the one hand, the dielectric barrier discharge process promoted the degradation of the intermediates which facilitated the catalytic reaction and, on the other hand, the energy involved in the coupled system promoted the adsorption of organic compounds on the catalytic active sites.

-
- The sequence of the treatments of VOCs using dielectric barrier discharge and photocatalysis coupled with dielectric barrier discharge consecutively has proved to be important in the removal efficiency. The use in the first half of dielectric barrier discharge and in the second half of coupling photocatalysis and dielectric barrier discharge, showed higher removal efficiency, due to the generation of smaller compounds and more active molecules that could interact in the second half, generating an activation of the catalyst.

11. NOMENCLATURA

BF	biofiltro
BLH	modelo Langmuir-Hinshelwood bimolecular
CE	capacidad de Eliminación ($\text{mg C m}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
C_{ent}	concentración de entrada (g C m^{-3})
COV	compuesto orgánico volátil no metánico
C_{sal}	concentración de salida (g C m^{-3})
CV	carga másica volumétrica de contaminante ($\text{g C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$)
DBD	reactor de descarga de barrera dieléctrica
DBD+ TiO₂	reactor de descarga de barrera dieléctrica combinado con catalizador
DBD+Foto	reactor de descarga de barrera dieléctrica combinado con fotocatalisis (DBD+TiO ₂ +UV)
e⁻ - h⁺	par electrón - hueco
EE	eficacia de eliminación (%)
E_g	banda de energía prohibida" o gap
HR	humedad relativa (%)
I	intensidad de luz (mW cm^{-2})
K_{LH}	constante de adsorción $\text{m}^3 \text{ mg C}^{-1}$)
k	constante cinética aparente ($\text{mg C m}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
L-H	modelo Langmuir-Hinshelwood
OH[·]	radical hidroxilo
SLH	modelo Langmuir-Hinshelwood simple
MSCER	suma residual de la media de los cuadrados
TiO₂/L	catalizador soportado sobre fibra de vidrio
TiO₂/M	catalizador soportado sobre lana de vidrio
TRVV	tiempo de residencia a volumen vacío (s)
UV	radiación ultravioleta
UV + BF	pretratamiento fotolítico con radiación UV antes del biofiltro
UV Catal + BF	pretratamiento fotocatalítico con radiación UV antes del biofiltro
τ	tiempo de residencia a volumen vacío (s)
θ	fracción de centros activos ocupados por el reactante adsorbido

12. BIBLIOGRAFÍA

Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) (2008). *Air pollution by ozone across Europe during summer 2007*. EEA Technical report 5/2008. Copenhagen, Dinamarca.

Agencia Europea de Medio Ambiente, 2011. *Emission trends of non-methane volatile organic compounds NMVOC*. Disponible on-line: <http://www.eea.europa.eu/>. Fecha de acceso: abril 2012.

Aguilar, J., 2005. *Fuente de alimentación para la generación de ozono en aplicaciones de desinfección de agua*. Tesis. Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Mexico.

Alberici, R.M., Mendes, M.A., Jardim, W.F. y Eberlin, M.N., 1998. *Mass spectrometry on-line monitoring and MS2 product characterization of TiO₂/UV photocatalytic degradation of chlorinated volatile organic compounds*. Journal of The American Society for Mass Spectrometry 9, 1321-1327.

Allan, V.J.M., Callow, M.E., Macaskie, L.E. y Paterson-Beedle, M., 2002. *Effect of nutrient limitation on biofilm formation and phosphate activity of a Citrobacter sp.* Microbial Ecology 148, 277-288.

Alonso, C., Suidan, M.T., Sorial, G.A., Smith, F.L., Biswas, P., Smith, P.J. y Brenner, R.C. 1997. *Gas treatment in trickle bed biofilters: Biomass, how much is enough?* Biotechnology and Bioengineering 54, 583-594.

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P., Peña-roja, J.M. y Sempere, F., 2007. *Biofiltration of ethyl acetate under continuous and intermittent loading*. environment programme 26, 327-337.

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Martín, M., Marzal, P. y Peña-roja, J.M., 2008. *Biofiltration of ethylbenzene vapours: influence of the packing material*. Bioresource Technology 99, 269-276.

Álvarez-Hornos, F.J., 2009. *Tratamiento de emisiones a la atmósfera de acetato de etilo y tolueno mediante biofiltros de turba*. Tesis doctoral, Universitat de València, València, España.

Ao, C. H., Lee, S.C., Mark C.L. y Cham, L.Y., 2003. *Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) y NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO*. Applied Catalyst B: environmental 42, 119-129.

Aoki, K.; Morikawa, T.; Ohwaki, T. y Taga, Y., 2006. *Photocatalytic Degradation of Formaldehyde and Toluene Mixtures in Air with a Nitrogen-doped TiO₂ Photocatalyst*. Chemistry Letters 35, 616-617.

Ardizzone, S., Bianchi, C.L., Cappelletti, G., Naldoni, A. y Pirola, C., 2008. *Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: relationship between surface species and catalyst features*. Environmental Science & Technology 42, 6671-6676.

Arriaga, S. y Revah, S., 2005. *Improving hexane removal by enhancing fungal development in a microbial consortium biofilter*. Biotechnology and Bioengineering 90, 107-115.

Augugliaro, V., Coluccia, S., Lodoo, V., Martha, G., Palmisano, L. y Schiavello, M., 1999. *Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation*. Applied Catalysis B: Environmental 20, 15-27.

Auria, R., Frere, G., Morales, M., Acuña, M.E. y Revah, S., 2000. *Influence of mixing and water addition on the removal rate of toluene vapors in a biofilter*. Biotechnology and Bioengineering 68, 448-455.

Bacsa, R. R.; Kiwi, J., 1988. *Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid*. Applied Catalysis B: Environmental 16, 19-29.

Belver, C., López-Muñoz, M.J., Coronado, J.M., y Soria, J., 2003. *Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors*. Applied Catalysis B: Environmental 46, 497-509.

Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G. y Beenackers, 2001. *Photocatalytic degradation for environmental applications: a review*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 77, 102-116.

Bird, R. B.; Stewart, W. E. y Lightfoot, E. N., 2002. *Transport Phenomena*; Wiley: New York.

Blount, M.C. y Falconer, J.L., 2002. *Steady-state surface species during toluene photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental 39, 39-50.

Bohn, H.L., 1992. *Considering biofiltration for decontaminating gases*. Chemical Engineering Progress 88, 33-40.

Boulamanti, A.K., Korologos, C.A. y Philippopoulos, C.J., 2008. *The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase*. Atmospheric Environment 42, 7844-7850.

Boulinguez, B., Bouzaza, A., Merabet, S. y Wolbert, D., 2008. *Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 200, 254-261.

Bouzaza, A. y Laplanche, A., 2002 *Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO₂ supports*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 150, 207-212.

Bouzaza, A.; Vallet, C. y Laplanche, A., 2006. *Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor – determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 177, 212.

Cal, M.P. y Schluep, M., 2001. *Destruction of Benzene with Non-Thermal Plasma in Dielectric Barrier Discharge Reactors*. Environmental progress 20, 151-156.

Cao, L., Z., Suib, S.L., Obee, T.N., Hay, S.O. y Freihaut, J.D., 2000. *Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalyst: Studies of deactivation and regeneration*. Journal of Catalysis 196, 253-261.

Carlson, A.N. y Leiser, C.P., 1966. *Soil beds for the control of sewage odors*. Journal of the Water Pollution Control Federation 38, 829-840.

Chang, C.P., Chen, J.N., Lu, M.C. y Yang, H.Y., 2005. *Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO₂ photocatalyst*. Chemosphere 58, 1071-1078.

Chen, Z. y Mathur, V.K., 2002. *Nonthermal Plasma for Gaseous Pollution Control*. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, 2082-2089

Chen, W. y Zhang, J., 2008. *Photocatalytic oxidation of multicomponent systems. An investigation using toluene / ethylbenzene, octane/decane/dodecane and formaldehyde / acetaldehyde*. The Journal of Advanced Oxidation Technologies 11, 163-173.

Cohen, Y., 2001. *Biofiltration – the treatment of fluids by microorganisms immobilized into the filter bedding material: a review*. Bioresource Technology 77, 257-274.

Comisión Europea, 2003. IPPC Reference documento best available techniques in common waste water and waste gas treatment / management system in the chemical sector. European IPPC Bureau. Sevilla, España.

Comisión Europea, 2003b. BREF; Documento de Referencia sobre Mejores Técnicas Disponibles en Sistemas Comunes de Tratamiento / Gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico. Ministerio de Medio Ambiente.

Convenio de Ginebra de 1979. Decisión 84/462/CEE del Consejo, de 11 de junio de 1981, relativa a celebración del Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia. DO L171, 27 de junio de 1981.

Corrigan, T.E., 1955. *Interpretation of kinetic data*. Chemical Engineering 62:199-204.

Couttsa, J.L., Levinea L.H., Richardsa J.T. y Mazyckb D.W., 2011. *The effect of photon source on heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol by a silica-titania composite*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 225, 58- 64.

Cox, H.H.J. y Deshusses, M.A., 2002. *Effect of starvation on the performance and reacclimation of biotrickling filters for air pollution control*. Environmental Science & Technology 36, 3069-3073.

Cunningham, J., Hodnett, B.K., Ilyas M. y Leahy, E.L., 1981. *Dehydrogenation versus Dehydration of Aliphatic Alcohols on Metal Oxides*. Faraday Discussion, Chem. Soc. 72, 283.

Datta. I. y Allen, D.G., 2005. *Biofilter Technology, in Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*. Ed. by Shareefdeen Z and Singh A. Springer-Verlag, Heidelberg, 125-145

Decisión de la Comisión 2000/479/EC, de 17 de julio, sobre la implementación de un Registro Europeo de Emisiones de Contaminantes, de acuerdo con el Artículo 15 de la Directiva Europea 96/61/EC relativa a la prevención y control integrado de la contaminación (IPPC).

Delagrangé, S., Pinard, L. y Tatibouët J.M., 2006. *Combination of a non-thermal plasma and a catalyst for toluene removal from air: Manganese based oxide catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 68, 92-98

Delhoménie, M.C. y Heitz, M., 2005. *Biofiltration of air: a review*. Critical Reviews in Biotechnology., 25, 53–72.

Delhoménie, M.C., Bibeau, L., Bredin, N., Roy S., Broussau, S., Brzezinski, R., Kugelmass, J.L. y Heitz, M. (2002). *Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed*. Advances in Environmental Research 6, 239-254.

Delhoménie, M.C., Bibeau, L., Roy S., Brzezinski, R. y Heitz, M., 2001. *Influence of nitrogen on the biodegradation of toluene in a compost-based biofilter*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 76, 997-1006.

Demeestere, K., Dewulf, J. y Van Langenhove, H., 2007. *Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air, state of the art*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 37, 489-538.

Demestere, K., Dewulf, J., Van Langenhove, H., y Sercu, B., 2003. Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25. Chemical Engineering Science 58, 2255-2267.

Deshusses, M. A. y Cox, H.H.J., 1999. *A cost benefit approach to reactor sizing and nutrient supply for biotrickling filters for air pollution control*. Environment programme 18, 188-196.

Devinny, J.S. y Ramesh, J., 2005. *A phenomenical review of biofilters models*. Chemical Engineering Journal 113, 187-196.

Devinny, J.S., Deshusses, M.A. y Webster, T.S., 1999. *Biofiltration for Air Pollution Control*. Lewis Publishers. Boca Raton, EEUU.

Directiva 98/24/CE, 7 de abril de 1998, relativa a la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo (decimocuarta Directiva específica con arreglo al apartado 1 del artículo 16 de la Directiva 89/391/CEE). DO L131, 5 de mayo de 1998.

Directiva 2001/81/CE, 23 de octubre, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos. DO L309, 27 de noviembre de 2001.

Directiva IPPC 96/61/CE, 24 de septiembre, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación. DO L257, 10 de octubre de 1996.

Doucet, N.; Bocquillon, F.; Zahraa, O. y Bouchy, M., 2006. *Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor*. Chemosphere 65, 1188-1196.

Durme, J.V., Dewulf, J., Leys, C. y van Langenhove, H., 2008. *Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review*. Applied Catalysis B: Environmental 78 324-333.

Einaga, H., Futamura, S. y Ibusaki, T., 1999. *Photocatalytic decomposition of benzene over TiO₂ in a humidified airstream*. Physical Chemistry Chemical Physics 1, 4903-4908.

Einaga, H., Futamura, S. y Ibusaki, T., 2002. *Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexene in air humidified air: comparison of decomposition behaviour on photoirradiated TiO₂ catalyst*. Applied Catalysis B 38, 215-225.

EPER-España, 2010. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Disponible on-line: <http://www.prtr-es.es/> Fecha de acceso: abril 2012.

Estévez, E., Veiga, M.C. y Kennes, C., 2005. *Biofiltration of waste gases with the fungi *Exophiala oligosperma* and *Paecilomyces variotii**. Applied Microbiology and Biotechnology 67, 563-568.

European Solvent Industry Group (ESIG), 2009. Disponible on-line <http://www.esig.org/>. Fecha de acceso: abril 2012.

Fernández, J., 2005. *Caracterización eléctrica de una célula generadora de ozono de tipo placas paralelas*. Tesis. Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, México.

Fox, M.A. y Dulay, M.T., 1993. *Heterogeneous photocatalysis*. Chemistry Reviews 93, 341-357.

Froment, G.F., Bischoff, K.B., 1990. *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley & Sons, New York.

Gabaldon, C., Martínez-Soria, V., Martín, M., Marzal, P., Peña-roja, J.M. y Álvarez-Hornos, F.J., 2006. *Removal of TEX vapours from air in a peat biofilter. Influence of inlet concentration and inlet load.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology 81, 322-328.

Generalitat de Catalunya, Departamento de Medio Ambiente y Vivienda, 2005. *Prevención de la contaminación en el uso de disolvente.* Manual de ecogestión nº 22. Barcelona, España.

Guitella, O., Thevenet, F., Puzenat, E., Guillard, C. y Rousseau, A., 2008. *C₂H₂ oxidation by plasma/TiO₂ combination: Influence of the porosity, and photocatalytic mechanisms under plasma exposure.* Applied Catalysis B: Environmental 80, 296-305.

Hager, S.; Bauer, R., 1999. *Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide.* Chemosphere 38, 1549-1159.

Hager, S., Bauer, R., y Kudielka, G., 2001. *Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organic over titanium dioxide.* Chemosphere 41, 1219-1225.

Hernández-Meléndez, O., Bárzana, E., Arriaga, S., Hernández-Luna, M. y Revah, S., 2008. *Fungal removal of gaseous hexane in biofilters packed with poly(ethylene carbonate) pine sawdust or peat composites.* Biotechnology and Bioengineering 100, 864-871.

Hodge, D.S., Medina, V.F., Islander, R.L. y Deviny, J.S., 1991. *Treatment of hydrocarbon fuel vapors in biofilters.* Environmental Technology 12, 656-662.

Hodgson, A. T.; Destallats, H.; Sullivan, D. P.; Fisk, W. J. *Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications.* Indoor Air 17, 305-316.

Hoffman, M.R., Martin, S.T., Choi, W. y Bahnemann, D.W., 1995. *Environmental applications of semiconductor photocatalysis.* Chemical Reviews, 95, 69-96.

Huang, H.B., Ye, D.Q., Fu M.L. y Feng, F.D., 2007. *Contribution of UV light to the decomposition of toluene in dielectric barrier discharge plasma/photocatalysis system*. Plasma Chemistry and Plasma Processing 27, 577-588.

Instituto Nacional de Estadística (INE). Disponible on-line: <http://www.ine.es> Fecha de acceso: abril 2012.

Jarrige, J. y Vervisch, P., 2009. *Plasma-enhanced catalysis of propane and isopropyl alcohol at ambient temperature on a MnO₂-based catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental 90, 74-82

Jeong, J.; Sekiguchi, K.; Lee, W. y Sakamoto, K., 2005. *Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 169, 279-287.

Jo, W.K., Park, J.H. y Ghun, H.D., 2002. *Photocatalytic destruction of VOCs for in-vehicle air cleaning*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148,109-119.

Jorio, H., Bibeau, L., Viel, G. y Heitz, M., 2000. *Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance*. Chemical Engineering Journal 76, 209-221.

Kennes C. y Thalasso F., 1998. *Waste gas biotreatment technology*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 72, 303-319.

Khammar, N., Malhautier, L., Degrange, V., Lensi, R. y Fanlo, J.L., 2004. *Evaluation of dispersion methods for enumeration of microorganisms from peat and activated carbon biofilters treating volatile organic compounds*. Chemosphere, 54, 243-254.

Kim, S. y Deshusses, M.A., 2003. *Development and experimental validation of a conceptual model for biotrickling filtration of H₂S*. Environment Programme 22, 119-128.

Kim, S.B. y Hong, S.C., 2002. *Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film of a TiO₂ photocatalyst*. Applied Catalysis B: Environmental 35, 305-315.

Kim, S.B., Hwang, H.T. y Hong S.C, 2002. *Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalytic*. Chemosphere 48, 437-444.

Kogelschatz, U., 2000. *Fundamentals and applications of dielectric-barrier discharges*. ABB Corporate Research Ltd.

Koh, L.H., Kuhn, D.C.S., Mohseni, M. y Allen, D.G., 2004. *Utilizing ultraviolet photooxidation as a pre-treatment of volatile organic compounds upstream of a biological gas cleaning operation*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79, 619-625.

Korologos, C.A., Philippopoulos, C.J., Pouloupoulos, S.G., 2011. The effect of water presence on the photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xilene in the gas-phase. Atmospheric Environment 45, 7089-7095.

Krotiuk, W. J., 2007, NUREG-1862: *Development of a Pressure Drop Calculation Method for Debris-Covered Sump Screens in Support of Generic*. Safety Issue 191. U.S. Nuclear Regulatory Commission, February 2007. Disponible on-line: <http://www.nrc.gov>
Fecha de acceso: abril 2012

Ku, Y., Ma, C.M. y Shen, Y.S., 2001. *Decomposition of gaseous trichloroethylene in a photoreactor with TiO₂-coated nonwoven fiber textile*. Applied Catalysis B: Environmental 34, 181-190.

Langmuir, I., 1928. *Oscillations in Ionized Gases*, Proceedings of the National Academy of Sciences. USA 14, 627-637.

Laurenzis, A., Heits, H., Wübker, S.M., Heinze, U., Fiedrich, C. y Werner, U., 1998. *Continuous biological waste gas treatment in stirred trickle-bed reactor with discontinuous removal of biomass*. *Biotechnology and Bioengineering* 57, 497-503.

Lazarova, V. y Manem, J., 1995. *Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment*. *Water Research* 29, 2227-2245.

Lee, H.M. y Chang, M.B., 2001. *Gas-Phase Removal of Acetaldehyde via Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge Reactor*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 3, 329-343.

Lee, H.M. y Chang, M.B., 2003. *Abatement of Gas-phase p-Xylene via Dielectric Barrier Discharges*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 3, 541-558.

Leson, G. y Winter, A.M., 1991. *Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions*. *Journal of the Air & Waste Management Association* 41, 1045-1054.

Ley 16/2002, 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. BOE nº 157, de 2 de julio de 2002.

Ley 34/2007, 15 de noviembre, de calidad de aire y protección de la atmósfera. BOE nº 275, 16 de noviembre de 2007.

Liang, W. J.; Li, J.; Jin, Y. Q., 2010. *Photocatalytic degradation of gaseous acetone, toluene, and p-xylene using a TiO₂ thin film*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 45, 1384-1390.

Lichtenberger, J. y Amiridis, M.D., 2004. *Deactivation of V₂O₅/TiO₂ catalysts during the oxidation of meta-dichlorobenzene in the presence of methyl-naphthalene*. *Catalysis Today* 98, 447-453.

Lim, T.H. y Kim, S.D., 2004. *Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors*. *Chemosphere* 54, 305-312.

- Lim, K.H., Park, S.W., Lee, E.J. and Hong, S.H., 2005. *Treatment of Mixed Solvent Vapors with Hybrid System Composed of Biofilter and Photo-catalytic Reactor*. Korean J Chemical Engineering 22, 70-79.
- Lin, C. H.; Lee, J. W.; Chang, C. Y.; Chang, Y. J.; Lee, Y. C. y Hwa, M. Y., 2010. *Novel TiO₂ thin films/glass fiber photocatalytic reactors in the removal of bioaerosols*. Surface and Coatings Technology 205, 341-344.
- Linsebigler, A.L., Lu, G. y John T. Yates, J.T. Jr., 1995. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Review, 95, 735-758.
- Liu, C.J., Xue, B., Eliasson, B., He, F., Li, Y. y Xu, G.H., 2001. *Methane Conversion to Higher Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide Using Dielectric-Barrier Discharge Plasmas*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 21, N^o. 3.
- Lu, C., Lin, M.R., Lin, J. y Chang, K., 2001. *Removal of ethylacetate vapor from waste gases by a trickle-bed air biofilter*. Journal of Biotechnology 87, 123-130.
- Ma, H., Chen, P. y Ruan, R., 2001. *H₂S and NH₃ Removal by Silent Discharge Plasma and Ozone Combo-System*. Plasma Chemistry and Plasma Processing 4, 661-624.
- Maira, A.J., Yeung, K.L., Soria, J., Coronado, J.M., Belver, C., Lee, C.Y. y Augugliaro, V., 2001. *Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 29, 327-336.
- Marcì, G., Addamo, M., Augugliaro, V., Coluccia, S., García-López, E., Loddo, V., Martra, G., Palmisano, L. y Schiavello, M., 2003. *Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in watercontaining a zwitterionic surfactant*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 160, 105-114.
- Martínez-Soria, V., Gabaldón, C., Peña-Roja, J.M., Palau, J., Alvarez-Hornos, F.J y Sempere, F., 2009. *Performance of a pilot-scale biotrickling filter in controlling the volatile organic compound emissions in a furniture manufacturing facility*. Journal Air & Waste Manage Association 59, 992-1006.

Metris, A., Gerrard, A.M., Cumming R.H., Weigner, P. y Paca, J., 2001. Modelling shock loadings and starvation in the biofiltration of toluene and xylene. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 76, 565-572.

Mills A., Holland, C.E., Davies, R.H. y Worslet, D., 1994. *Photomineralization of salicylic acid: a kinetic study*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 83, 257-263.

Mills, A. y Le Hunte, S., 1997. *An overview of semiconductor photocatalysis*. *Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 108, 1-35.

Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. 2007. *Guía de apoyo para la implementación del Real Decreto 117/2003 sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades*.

Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, 2011. *Inventario de Emisiones a la Atmósfera de España*. Serie 1990-2010. Madrid.

Ministerio Federal de Medio Ambiente, Conservación de la Naturaleza y Seguridad Nuclear, 2002. *Instrucciones Técnicas sobre la Calidad del Aire*.

Mo, J.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Lamson, J. J. y Zhao, R., 2009. *Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review*. *Atmospheric Environment* 43, 2229-2246.

Moe W.M. y Irvine R.L., 2001. *Effect of nitrogen limitation on performance of toluene degrading biofilters*. *Water Research* 35, 1407-1414.

Mohammad, B.T., Veiga, M.C. y Kennes, C., 2007. *Mesophilic and thermophilic biotreatment of BTEX-polluted air in reactors*. *Biotechnology and Bioengineering* 97, 1423-1438.

Mohseni, M. y Zhao, J.L., 2006. *Coupling ultraviolet photolysis and biofiltration for enhanced degradation of aromatic air pollutants*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84, 146-151.

Morgan-Sagastume, F., Sleep, B.E. y Allen, D.G., 2001. *Effects of biomass growth on gas pressure drop in biofilters*. The Journal of Environmental Engineering 127, 388-396.

Moussavi, G. y Mohseni, M., 2007. *Using UV pretreatment to enhance biofiltration of mixtures of aromatic VOCs*. Journal of Hazardous Materials 144, 59-66.

Mosheni, M. y Prieto, L., 2008. *Biofiltration of hydrophobic VOCs pretreated with UV photolysis and photocatalysis*. International Journal of Environmental Technology and Management 9, 47-58.

Nie, Y., Hu, C., Qu, J. y Hu, X., 2008. *Efficient photodegradation of Acid Red B by immobilized ferrocene in the presence of UVA and H₂O₂*. Journal of Hazardous Materials 154, 146-152.

Obee, T. y Brown, R. T., 1995. *TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene*. Environmental Science & Technology 29, 1223.

Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K. y Matsumura, M., 2001. *Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases*. Journal of Catalysis 203, 82-86.

Ottengraf, S.P.P., 1986. *Exhaust gas purification, in Biotechnology, Vol. 8*. Rhem, H.J. y Reed, G. Ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Alemania. Organization for Economic Cooperation and Development, 2011. Screening Information Data Set, 2011.

Palau, J., Peña-Roja, J.M., Gabaldón, C., Álvarez-Hornos, F.J. y Martínez-Soria, V., 2012. *Effect of pre-treatments based on UV photocatalysis and photo-oxidation on toluene biofiltration performance*. J Chem Technol Biotechnol 87, 65-75.

Park S.Y., Deshwal, B.R., Moon, H.S., 2008. *NO_x removal from the flue gas of oil-fired boiler using a multistage plasma-catalyst hybrid system*. Fuel Processing Technology 89 540-548.

Peiró, A.M., Ayllón, J.A., Peral, J. y Doménech, X., 2001. *TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds*. Applied Catalysis B: Environmental 30, 359-373.

Pengyi, Z., Fuyan, L., Gang, Y., Quing, C., y Wanpeng, Z.A., 2003. *Comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV*. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 156, 189-194.

Perry, D.H., Green, D.W. y Maloney, J.O., 1997. *Perry's chemical engineeris' handbook, 7ª ED*. Editorial Mc. Graw-hill. Madrid, España.

Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van, C., Mas, D., Goutailler, G., Gaysse, C., 2000. *Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis*. Catalysis Today 63, 363-369.

Pinnette, J.R., Giggey, M.D., Marcy, G.J. y O'Brien, M.A., 1994. *Performance of biofilters at two agitated bin composting facilities*. En: *Proceedings of the 87th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*. Cincinnati, EEUU.

Pomeroy, R.D., 1957. *De-odorizing of gas streams by the use microbial growth*. US patent 2, 793, 096.

Portela, R., Sanchez, B., Coronado, J.M., Candal, R. y Suarez, S., 2007. *Selection of TiO₂-support : U-transparent alternatives and long-term use limitation dor H₂S removal*. Catalysis today 129, 223-230.

Programa Nacional de Reducción Progresiva de Emisiones Nacionales de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV) y amoníaco (NH₃), 11 de septiembre de 2003. BOE nº228, 23 de septiembre de 2003.

Real Decreto 117/2003, 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en terminadas actividades. BOE nº33, 7 de febrero de 2003.

Real Decreto 1437/2002, 27 diciembre, transposición de la Directiva 94/63/CE. BOE nº 259, 26 de enero de 2003.

Real Decreto 2102/1996, 20 de septiembre, trasposición de la Directiva 94/63/CE. BOE nº 259, 26 de octubre de 1996.

Real Decreto 227/2006, de 24 de febrero, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación de la finalización de vehículos. BOE nº 48, 25 de febrero de 2006.

Real Decreto 509/2007 de 20 de abril, por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 16/2002. BOE nº 96, 21 de abril de 2007.

Reglamento (CE) 166/2006 del parlamento europeo y del consejo, de 18 de enero, relativo al establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes por lo que se modifican las directivas 91/689/CE y 96/61/CE del Consejo.

Sánchez, B., Cardona, A.I., Romero, M., Avila, P. y Bahamonde, A., 1999. *Influence of temperatura on gas-phase photo-assisted mineralization of TCE using tubular and monolithic catalysts*. *Catalysis Today* 54, 369-377.

Sánchez, B., Cardona, A.I., Peral, J. y Litter, M.I., 2004 *Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte*. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, CIEMAT, Madrid, España. ISBN: 84-7834-489-6, 35-67.

Satterfield, C.N., 1970. *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. MIT Press, Cambridge, MA.

Sattler, M.L y Liljestrand, H.M., 2003. *Method for predicting photocatalytic oxidation rates of organic compounds*. *Journal Air Waste Manage. Assoc.* 53, 3-12.

Seigneur, C. y Holliger, C., 2005. Influence of nematodes grazing bacteria on biomass growth in a biotrickling filter treating chlorobenzenes. *Biotechniques for Air Pollution Control*. Kennes, C. y Veiga, M.C. Eds. Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións, A Coruña, España, 361-367.

Shareefdeen, Z. y Singh A., 2005. *Biotechnology for odor and air pollution control*. Springer Publishers. Heidelberg, Alemania.

Shareefdeen, Z., Baltzis, B.C., Oh, Y.S. y Bartha, R., 1993. *Biofiltration of methanol vapour*. *Biotechnology and Bioengineering* 41, 512-524.

Shen, Y. y SandKu, Y., 1999. *Treatment of gas-phase volatile organic compounds (VOCs) by the UV/O-3 process*. *Chemosphere* 38:1855-1866.

Serpone, N. y Salinaro, A., 1999. *Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Suggested protocol*. *Pure and Applied Chemistry* 71, 303-320.

Smyth, J.R. y Bish, D.L., 1988. *Crystal structures and cation sites in the rock - forming minerals*. Allen and Unwin, London.

Sorial, G.A., Smith, F.L., Suidan, M.T., Biswas, P. y Brenner, R.C., 1997. *Performance of peat biofilter: impact of the empty bed residence time, temperature and toluene loading*. *The Journal of Hazardous Materials* 53, 19-33.

Sorial, G.A., Smith, F.L., Suidan, M.T., Biswas, P. y Brenner, R.C., 1995. *Evaluation of trickle bed biofilter media for toluene removal*. *Journal of the Air & Waste Management Association* 45, 801-810.

Sreethawong, T., Suwannabart T. y Chavadej, S., 2008. *Ethylene Epoxidation in Low-Temperature AC Dielectric Barrier Discharge: Effects of Oxygen-to-Ethylene Feed Molar Ratio and Operating Parameters*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 28, 629-642.

Staudinger, J., y Roberts, P.V. 2001. *A critical compilation of Henry's law constants temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solution*. *Chemosphere* 49, 561-576.

Subrahmanyam, Ch., Renken, A. y Kiwi-Minsker, L., 2007. *Novel catalytic non-thermal plasma reactor for the abatement of VOCs*. *Chemical Engineering Journal* 134 78-83.

- Sun, R., Nakajima, A., Watanabe, I., Watanabe, T., and Hashimoto, K., 2000. *TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 136, 111-116.
- Sun, R.B, Xi, Z.G. Chao, F.H., Zhang, W., Zhang, H.S. y Yang, D.F., 2007. *Decomposition of low-concentration gas-phase toluene using plasma-driven photocatalyst reactor*. Atmospheric Environment 41, 6853-6859.
- Taghipour, H., Shahmansoury, M.R., Bina, B. y Movahdian, H., 2008. *Operational parameters in biofiltration of ammonia-contaminated air streams using compost-pieces of hard plastics filter media*. Chemical Engineering Journal 137, 198-204.
- Taranto, J.; Frochot, D.; Pichat, P., 2009. *Photocatalytic Treatment of Air: Comparison of Various TiO₂, Coating Methods, and Supports Using Methanol or n-Octane as Test Pollutant*. Industrial & Engineering Chemistry 48, 6229-6236.
- Thevenet, F.; Guaïtella, O.; Herrmann, J. M.; Rousseau, A. y Guillard, C., 2005. *Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 61, 58-68.
- Thevenet, F.; Guaïtella, O., Guillard, C., Puzenat, E., Stancu, G., Roepcke, J. y Rousseau, A., 2007. *Comparison of the Plasma-Photocatalyst Synergy at Low and Atmospheric Pressure*. International Journal of Plasma Environmental Science & Technology 1, 52-56.
- Turchi, C.S. y Ollis, D.F., 1990. *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack*. Journal of Catalysis 122, 178-192.
- Jim Van Durme, J., Dewulf, J., Leys, C. y van Langenhove, H., 2008. *Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review*. Applied Catalysis B: Environmental 78, 324-333.

van Lith, C., David, S.L. y Marsh, R., 1990. Design criteria for biofilters. *Effluent treatment and waste disposal*. ClairTech. Netherlands Institution of Chemical Engineers Symp Ser 116, Utrecht, Holanda, 127-132.

Vincent, G.; Marquaire, P. M. y Zahraa, O., 2008. *Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: Study of gaseous acetone*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 197, 177-189.

Wang, C., Xi, J.Y., Hu, H.Y. y Yao, Y., 2009. *Advantages of combined UV photodegradation and biofiltration processes to treat gaseous chlorobenzene*. Journal of Hazardous Materials 171, 1120-1125.

Wang, K.H., y Hsieh, Y.H., 1998. *Heterogeneous photocatalytic degradation of trichloroethylene in vapor phase by titanium dioxide*. Environment International 24, 267-274.

Wang, W. y Ku, Y., 2003. *The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles*. Chemosphere 50, 999-1006.

Wang, S., Ang, H.M. y Tade, M.O., 2007. *Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art*. Environment International 33, 694-705

Weng, T., 1993. *Photocatalytic purification and treatment of water and air*. Elsevier Publishers, Amsterdam.

Xia, L., Huang, L., Shu, X. Zhang, R., Dong, W. y Hou, H., 2008. *Removal of ammonia from gas streams with dielectric barrier discharge plasmas*. Journal of Hazardous Materials 152, 113-119.

Yamazaki, S., Tsukamoto, H., Araki, K., Tanimura, T., Tejedor-Tejedor, I. and Anderson, M.A., 2001. *Photocatalytic degradation of gaseous tetrachloroethylene on porous TiO₂ pellets*, Applied Catalysis B: Environmental 33, 109-117.

Yang, H., Minuth, B. y Allen, D.G., 2002. *Effects of nitrogen and oxygen on biofilter performance*. Journal of the Air & Waste Management Association 52, 279-286.

Yang, Y. y Allen, E.R., 1994. *Biofiltration control of hydrogen sulphide. 1. Design and operational parameters*. Journal of the Air & Waste Management Association 44, 863-868.

Znad, H.T., Kato, K. y Kawase, Y., 2007. *High loading toluene treatment in a compost based biofilter using up-flow and down-flow swing operation*. The Journal of Hazardous Materials 141, 745-752.