



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA FÍSICA

TESIS DOCTORAL

**APLICACIÓN DE PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS SOLAR EN
LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES**

GRACIA MÁRQUEZ MATAMOROS

Conformidad de los directores de Tesis:

Fdo.: Eva M^a Rodríguez Franco

Fdo.: Pedro M. Álvarez Peña

Badajoz, 2013

A mi familia

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador del Gobierno de Extremadura (ayuda PRE08010), así como al apoyo económico prestado a través del proyecto PRI07C0669, financiado por el Gobierno de Extremadura y el Fondo Social Europeo, y a través del proyecto CTQ2009-13459-C05-05/PPQ, financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología y los Fondos FEDER.

AGRADECIMIENTOS

Tal como dijo Paulo Coelho “incluso un camino sinuoso, difícil, nos puede conducir a la meta si no lo abandonamos hasta el final”. En estos momentos, puedo decir que casi he llegado, pero no podría haberlo hecho sin las personas que me habéis estado acompañando en este periodo, gran parte de este trabajo es vuestro.

Comenzando con mis tutores de Tesis, la Dra. Eva Rodríguez y el Dr. Pedro Álvarez, en los que se une inteligencia y trabajo. Muchas gracias por confiar en mí para realizar esta investigación. A Pedro por las horas de trabajo, transmitirme sus conocimientos y enseñarme a confiar más en mí. A Eva por las intensas jornadas dedicadas a esta investigación, enseñarme lo que significa constancia e inculcarme la pasión por la investigación. Gracias a vosotros el trabajo de este tiempo ha sido fructífero.

También ha contribuido a ello al Dr. Fernando Beltrán, gracias por las grandes aportaciones realizadas durante la realización de esta investigación. Agradecer también al resto de profesores del área de Ingeniería Química de la Universidad de Extremadura, por los ánimos en los días de trabajo, por sus consejos y ayuda. Me alegro de haber trabajado con vosotros.

Las gracias son infinitas para mis compañeros de laboratorio, quienes me han ayudado y apoyado a diario en estos cuatro años. Todavía me acuerdo de mis primeras reacciones como doctoranda: Almudena, con la que he compartido confidencias y votos por ordenador, enseñándome su perfeccionismo en el trabajo; Pablo, transmitiéndome su alegría operativa en el laboratorio; Ángel, compartiendo largas reacciones y canciones; Ruth, escuchándome y comprendiéndome en todo momento, y Sagasti, siendo el manitas del laboratorio. Gracias a todos vosotros, porque con todos me he reído y de todos he aprendido. En especial agradecer a Lupe por su acogida y por todas las horas que me dedicó, mostrándome el buen hacer en el laboratorio.

También al inicio me acompañó Pepi, siempre cargada de energía. Gracias por ayudarme en muchos momentos y por confiar en mí para realizar algunos proyectos.

Después se incorporó Azahara, uno de mis grandes apoyos y una gran amiga, no sé que hubiera hecho sin tus conocimientos de informática y sin tus palabras para subirme la moral, gracias por escucharme siempre. Más tarde llegó Ana, ayudándonos a todos desinteresadamente. Gracias por tu tiempo, por guiarme en la búsqueda de un supercatalizador y por enseñarme lo bonito de la investigación. Y Diego, gracias por acompañarme y ayudarme en los días soleados, estoy segura de que te espera un futuro brillante. No me puedo olvidar de Miriam D. y de Juan Carlos, quienes sin duda me han alegrado muchos días, y de Teresa con sus golpes de gracia.

Las últimas incorporaciones han sido mi compañero de brackets Rafa y mi solete Fany, mentes brillantes que han bajado la media de edad del laboratorio 1. Creo que no hace falta que os lo diga, pero no

os rindáis, valéis mucho. Mencionar también a Mercedes, que ha dado un punto de alegría a las tardes en el laboratorio.

No puedo dejar de dar las gracias a Elena L., Miriam T. y Carlos, que han contribuido de forma clara a este trabajo; a Iván por los numerosos viajes a la EDAR a recoger unos "litrillos" de agua; y a Rodrigo y Laura, por esas horas agradables en la planta piloto.

Gracias a las personas del laboratorio 2, con las cuales he conocido la verdadera amistad. Gloria, mi gran doctora, por ayudarme de tantas maneras y por ocupar un lugar tan importante en mi vida, con un gracias no es suficiente para ti; Patri, mi supermami, eres pura dulzura, me alegro mucho de tenerte a mi lado, ánimo en el tramo final de la Tesis; Fernando, un luchador nato, gracias por haberme ayudado en innumerables ocasiones y por tu cariño; Elena, esa chica de ojos y corazón grande, gracias por tus piropos y por tus sorpresas para alegrar los momentos más difíciles.

También agradecer a Paco, por su interés y voluntariedad constante, a Jesús y a la recién llegada M^a Jesús por los buenos momentos compartidos.

A las chicas del laboratorio 3, Nuria y Gloria M., darles las gracias por la prestación de fungible (siempre con una gran sonrisa) y por saber escuchar. Admiro vuestra profesionalidad.

Agradecer también a Olga, por su cercanía, y a nuestro gestor de proyectos Felipe, por transmitirme optimismo durante todo este tiempo.

No puedo olvidar dar las gracias a la Plataforma Solar de Almería por brindarme la oportunidad de disfrutar de sus instalaciones y conocimientos. A mi tutor de estancia, el Dr. Ignacio Maldonado, los doctores Sixto Malato e Isabel Oller, a Lucía, Ana, Nick y Noelia, por hacer que estuviera en mitad del desierto como en tierras extremeñas. En especial mostrar mis más sincera gratitud a dos grandes personas, a Eli y a Agustín, por la gran ayuda y el cariño recibido durante aquellos meses.

También debo agradecer a los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx), y en especial al Servicio de Análisis y Caracterización de Sólidos y Superficies (SACSS) por su profesionalidad. Gracias María por tu dedicación y buen trabajo, eres para mí un ejemplo a seguir.

Al equipo Actimel (Nuria, Tony, Jose y Kiko), gracias por el apoyo durante la doble jornada de aquellos meses, la gran ayuda en esos intensos muestreos y el cariño recibido. En especial me gustaría darle ánimos a mi maestra de micro Tony en este camino de la investigación, porque estoy segura que pronto serás una gran doctora.

A mis amigas Bea N., Carol y Bea L., infinitas gracias por tantos años juntas compartiendo pensamientos, carrera, agobios, risas, y en definitiva, momentos que nos han unido. Os merecéis un futuro brillante en lo profesional y personal. Tenemos pendiente una gran fiesta "doctoral".

A mis amigos de la pandilla "Achendere", no os nombro, porque me quedaría sin papel. Gracias por perdonarme las ausencias en tantos momentos, por esos ratitos de risa, de bailoteo, por escucharme y animarme en todo momento. Me alegro de haberos conocido y espero brindar con vosotros en infinidad de ocasiones.

Agradecer también a mis amigas del grupo “las de la puebla+2”, Pili, Rosario, Loles y Esther, por aún no estando en contacto permanente, animarme siempre. Espero tener más tiempo para hacer esas quedadas intensivas. Un gracias especial para Esther por estar ahí siempre que le he necesitado.

Gracias a Fidel, Isabel, Isa, Eva y Juaquinete, por haberme acompañado en todo este tiempo, apoyándome en momentos de dificultad y haciéndome sentir una más de vosotros.

A Roberto, por su paciencia, sacrificio, comprensión, ayuda y en definitiva por estar conmigo alegrándome la vida. No basta con darte las gracias, prometo compensarte. Espero seguir cumpliendo sueños junto a ti.

A mi familia (a mis tres hogares), gracias por guiarme en el camino de la vida, apoyándome en todas mis decisiones. Por disfrutar conmigo de mis logros y ayudarme a levantarme en mis momentos más débiles. Gracias a Francis por cuidar de mí desde que nací; a Eva, por la serenidad que me transmite; a mi niña Paula por todos los momentos de alegría que me da; a Amalia por enseñarme su valentía en la vida; a mi hermanas Virgi y Bego; porque de ellas recibo el cariño más sincero, y a Fermín y a Antonia porque lo han dado todo por mí. Este trabajo va dedicado a todos vosotros, y en especial, con total merecimiento, a mis padres.

A close-up photograph of a water droplet on a leaf, with a blurred background. The droplet is clear and spherical, reflecting light. The leaf is green and has a visible vein. The background is a soft, out-of-focus green.

Índice

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	11
2.1. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS.....	13
2.1.1. Contextualización del trabajo	13
2.1.2. El agua en el mundo actual.....	13
2.1.3. Conservación de los recursos hídricos.....	19
2.1.4. El papel del sol en la calidad del agua	21
2.2. OBJETIVOS Y ALCANCE DE ESTA INVESTIGACIÓN	23
2.3. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA.....	25
2.4. BIBLIOGRAFÍA	25
3. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	33
3.1. REACTIVOS EMPLEADOS.....	35
3.2. EQUIPOS E INSTALACIONES EXPERIMENTALES.....	38
3.2.1. Determinaciones cinéticas.....	38
a. Ensayos de ozonización.....	38
b. Reactor fotoquímico.....	39
3.2.2. Determinación de isoterma de adsorción.....	40
3.2.3. Ensayos en los que se empleó luz negra.....	40
a. Ensayos de fotólisis y oxidación fotocatalítica (TiO ₂ /UVA).....	40
b. Ensayos de ozonización, ozonización fotocatalítica (sistema O ₃ /UVA) y ozonización fotocatalítica (sistema O ₃ /TiO ₂ /UVA).....	41
c. Ensayos para determinar la actividad fotocatalítica de los catalizadores magnéticos preparados.....	42
3.2.4. Ensayos de ozonización, fotocatalisis solar y combinación secuencial ozono-fotocatalisis solar (Plataforma Solar de Almería).....	43
a. Ensayos de ozonización.....	43
b. Ensayos de fotocatalisis solar.....	44
3.2.5. Ensayos de fotocatalisis solar y ozonización fotocatalítica solar en régimen discontinuo con respecto al agua a tratar.....	44
3.2.6. Tratamiento en continuo de un efluente secundario de EDAR a nivel de planta piloto.....	46
a. Sistema de carga y almacenamiento del efluente de EDAR.....	46
b. Sistema de alimentación de la planta.....	46
c. Filtro de arena y cámara de aireación.....	46

d. Cámara de mezcla.....	48
e. Columnas de adsorción sobre carbón activo.....	48
f. Sistema de ozonización.....	48
g. Fotorreactor (radiación UVC de 254 nm).....	49
h. Reactor solar.....	49
i. Sistema de coagulación y decantación.....	49
3.2.7. Síntesis de catalizadores.....	50
a. Agitador.....	50
b. Baño de ultrasonidos.....	50
c. Placa calefactora.....	50
d. Rotavapor y baño termostático.....	50
e. Estufa.....	50
f. Horno mufla.....	51
3.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	51
3.3.1. Caracterización del agua y seguimiento de la eficacia de los tratamientos.....	51
a. Determinación de la concentración de atenolol, hidroclorotiazida, ofloxacina y trimetoprima en disolución.....	54
b. Determinación de la concentración de acetaminofeno, diclofenaco, ketorolaco, metoprolol y sulfametoxazol en disolución.....	58
c. Determinación de la concentración de fenol en disolución.....	59
d. Determinación de la concentración de algunos ácidos orgánicos e iones inorgánicos en disolución.....	59
e. Determinación de la concentración de polifenoles totales en disolución.....	60
f. Determinación de la concentración de carbono orgánico total en disolución (COT).....	62
g. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).....	63
h. Determinación de la biodegradabilidad: demanda biológica de oxígeno (DBO).....	63
i. Determinación de la biodegradabilidad: análisis respirométrico.....	64
j. Determinación de la concentración de nitrógeno total (N _T).....	65
k. Determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal en disolución (N-NH ₄ ⁺).....	65
l. Determinación de la concentración de fosfatos (P-PO ₄) y fósforo total (P _T) en disolución.....	66
m. Determinación de la absorbancia a 254 nm.....	66
n. Determinación de la concentración de ozono en disolución acuosa.....	66
ñ. Determinación de la concentración de ozono en fase gas.....	67
o. Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución.....	67

p. Determinación de la concentración de hierro total en disolución.....	71
q. Determinación de la concentración de Fe (II) en disolución.....	71
r. Determinación de la intensidad de radiación.....	72
s. Determinación de los sólidos en suspensión totales, fijos y volátiles.....	73
t. Determinación de la turbidez.....	74
u. Determinación de pH, conductividad y temperatura.....	74
v. Concentración de oxígeno en disolución.....	75
w. Determinación de coliformes totales y fecales.....	75
x. Determinación de la ecotoxicidad: ensayos con <i>Vibrio fischeri</i>	76
y. Determinación de la ecotoxicidad: ensayos con <i>Daphnia magna</i>	77
3.3.2. Caracterización de los catalizadores.....	78
a. Determinación de la superficie específica: adsorción de N ₂	78
b. Determinación de la estructura cristalina de los materiales: difracción de Rayos X.....	79
c. Determinación de la morfología superficial de los catalizadores: microscopía electrónica de barrido.....	80
d. Determinación de la morfología y estructura de las muestras: microscopía electrónica de transmisión.....	81
e. Determinación del punto de carga cero.....	81
3.4. BIBLIOGRAFÍA.....	82
4. ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DEL OZONO Y EL RADICAL HIDROXILO CON LOS CONTAMINANTES EMERGENTES SELECCIONADOS.....	85
4.1. INTRODUCCIÓN.....	87
4.1.1. Problemática de los contaminantes emergentes del agua.....	87
4.1.2. Compuestos farmacéuticos considerados en este estudio	89
4.1.3. Breve introducción sobre la eliminación de contaminantes orgánicos del agua mediante ozonización	93
4.1.4. Antecedentes bibliográficos acerca de la ozonización de los contaminantes emergentes seleccionados.....	99
4.1.5. Objetivos y alcance de este capítulo.....	101
4.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	101
4.2.1. Método experimental para la determinación de la estequiometría de la reacción ozono-contaminante	101
4.2.2. Método experimental para la determinación de la constante cinética de la reacción ozono-contaminante	102

4.2.3. Método experimental para la determinación de los rendimientos cuánticos.....	102
4.2.4. Método experimental para la determinación de la constante cinética de la reacción radical hidroxilo-contaminante	103
4.2.5. Método experimental para los ensayos ozonización de compuestos farmacéuticos	103
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	104
4.3.1. Determinación del coeficiente estequiométrico aparente de la reacción ozono-ofloxacina	104
4.3.2. Determinación de la constante cinética de la reacción ozono-ofloxacina a varios pH	107
4.3.3. Determinación de las constantes cinéticas de las especies de ofloxacina en equilibrio en disolución acuosa con ozono	113
4.3.4. Determinación de las constante cinética de la reacción radical hidroxilo-ofloxacina y la reacción radical hidroxilo-hidroclorotiazida a varios pH.....	117
4.3.5. Ozonización de una mezcla de compuestos farmacéuticos. Efecto del pH.....	124
4.3.6. Determinación de la constante cinética de la reacción ozono-trimetoprima a varios pH	127
4.4. CONCLUSIONES	130
4.5. BIBLIOGRAFÍA	131
5. ESTUDIOS PREVIOS DE DEGRADACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES SELECCIONADOS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS Y OZONIZACIÓN FOTOCATALÍTICA EMPLEANDO LUZ NEGRA.....	141
5.1. INTRODUCCIÓN.....	143
5.1.1. Degradación de contaminantes emergentes mediante la aplicación de procesos fotocatalíticos empleando luz negra.....	143
5.1.2. Fundamentos de la fotocatalisis con TiO ₂	148
5.1.3. Fundamentos de la ozonización fotocatalítica con TiO ₂	150
5.1.4. Objetivos y alcance de este capítulo.....	152
5.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	153
5.2.1. Método experimental para obtener la isoterma de adsorción de los compuestos farmacéuticos sobre TiO ₂ a 20 °C.....	153
5.2.2. Método experimental seguido en los ensayos de fotólisis y oxidación fotocatalítica mediante el sistema TiO ₂ /UVA.....	153
5.2.3. Método experimental seguido en los ensayos de ozonización y ozonización fotocatalítica (sistema O ₃ /TiO ₂ /UVA).....	154
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	155

5.3.1. Características de la radiación empleada.....	155
5.3.2. Fotólisis de los compuestos farmacéuticos con luz UVA.....	157
5.3.3. Adsorción de los compuestos farmacéuticos sobre el catalizador TiO ₂ Aeroxide P25.....	164
5.3.4. Degradación fotocatalítica de los compuestos farmacéuticos.....	166
a. Influencia de la concentración de catalizador.....	167
b. Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos.....	170
c. Influencia del pH del medio.....	172
d. Participación del radical HO [•] en la degradación fotocatalítica de los compuestos farmacéuticos.....	174
5.3.5. Ozonización y ozonización fotocatalítica de los compuestos farmacéuticos.....	179
a. Influencia de la radiación UVA en la eficacia de la ozonización.....	180
b. Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos.....	182
c. Influencia de la dosis de ozono alimentada al reactor.....	185
d. Influencia del pH del medio.....	190
5.3.6. Determinación de las especies involucradas en la degradación de ofloxacina en agua mediante el sistema TiO ₂ /UVA.....	196
a. Experiencias de control.....	200
b. Influencia de la presencia de sequestradores del radical hidroxilo.....	203
c. Influencia de la presencia de sustancias dadoras de electrones.....	206
d. Influencia de la presencia de sustancias que reaccionan con el oxígeno singlete (¹ O ₂).....	212
e. Influencia de la presencia de sustancias aceptoras de electrones.....	215
f. Influencia de la presencia de sustancias que reaccionan con el radical anión superóxido (O ₂ ^{-•}).....	220
g. Influencia de la presencia de piruvato.....	224
h. Mecanismo de la degradación fotocatalítica de ofloxacina (OFX).....	225
5.4. CONCLUSIONES.....	228
5.5. BIBLIOGRAFÍA.....	230
CAPÍTULO 6: DEGRADACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES SELECCIONADOS MEDIANTE PROCESOS INDIVIDUALES Y SECUENCIALES DE OZONIZACIÓN Y FOTOCATÁLISIS SOLAR.....	241
6.1. INTRODUCCIÓN.....	243
6.1.1. Tecnologías de detoxificación solar para el tratamiento de aguas.....	244
a. Reactores de detoxificación solar.....	244
b. Procesos de detoxificación solar.....	249

c. Combinación de procesos de fotocatalisis solar con otros métodos de tratamiento de aguas...	252
d. Antecedentes de la degradación de compuestos farmacéuticos mediante fotocatalisis solar con TiO ₂	253
6.1.3. Objetivos del capítulo.....	259
6.2. METODOS EXPERIMENTALES.....	259
6.2.1. Preparación del efluente secundario de EDAR (sintético).....	259
6.2.2. Método experimental para los ensayos de ozonización.....	260
6.2.3. Método experimental para los ensayos de fotocatalisis solar con TiO ₂	261
6.2.4. Método experimental para los ensayos de tratamiento secuencial ozono-fotocatalisis solar con TiO ₂	261
6.3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	262
6.3.1. Ozonización de una mezcla de los compuestos farmacéuticos.....	262
a. Ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada.....	263
b. Ozonización de mezclas de los compuestos farmacéuticos en un efluente de EDAR sintético	277
6.3.2. Degradación mediante fotocatalisis solar de los compuestos farmacéuticos.....	280
a. Degradación mediante fotocatalisis solar de mezclas de compuestos farmacéuticos en agua destilada.....	281
b. Degradación mediante fotocatalisis solar de mezclas de compuestos farmacéuticos en un efluente de EDAR sintético.....	290
6.3.3. Tratamiento secuencial de compuestos farmacéuticos mediante ozono y fotocatalisis solar.....	295
a. Degradación de compuestos farmacéuticos en agua destilada mediante el tratamiento secuencial ozono-fotocatalisis solar. Influencia de la dosis de ozono en la eficacia del proceso global.....	296
b. Degradación de compuestos farmacéuticos en un efluente de EDAR sintético mediante el tratamiento secuencial ozono-fotocatalisis solar.....	302
6.4. CONCLUSIONES.....	306
6.5. BIBLIOGRAFÍA.....	307
7. DEGRADACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES SELECCIONADOS MEDIANTE OZONIZACIÓN FOTOCATALÍTICA SOLAR.....	315
7.1. INTRODUCCIÓN.....	317
7.1.1. Tecnologías para la aplicación del sistema O ₃ /TiO ₂ /luz solar en el tratamiento de aguas.....	317
a. Sistemas de detoxificación de aguas que combinan ozono, TiO ₂ y/ o luz solar.....	317
b. Reactores empleados en procesos de detoxificación solar en los que interviene el ozono.....	321

7.1.2. Antecedentes en la degradación de compuestos farmacéuticos mediante procesos que combinan O ₃ , luz solar y/o TiO ₂ en el tratamiento de aguas.....	323
7.1.3. Objetivos del capítulo.....	325
7.2. METODOS EXPERIMENTALES.....	326
7.2.1. Pretratamiento del efluente de EDAR Rincón de Caya.....	326
7.2.2. Método experimental para los ensayos de detoxificación mediante sistemas que combinan O ₃ , TiO ₂ y/o luz solar.....	326
7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	327
7.3.1. Comparación de diferentes sistemas de detoxificación que combinan O ₃ , TiO ₂ y/o ozono en la degradación de compuestos farmacéuticos presentes en agua ultrapura.....	328
7.3.2. Ozonización fotocatalítica solar. Influencia de variables.....	341
a. Suministro de ozono al reactor: puntos de introducción de ozono.....	342
b. Influencia de la intensidad de la radiación UVA solar.....	344
c. Influencia de la dosis de ozono alimentada al reactor.....	345
d. Influencia de la concentración de TiO ₂	349
e. Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos.....	350
f. Influencia de la matriz acuosa.....	351
7.3.3 Comparación de diferentes sistemas de detoxificación que combinan O ₃ , TiO ₂ y/o luz solar en la degradación de compuestos farmacéuticos presentes en un efluente secundario de EDAR.....	352
7.4. CONCLUSIONES	362
7.5. BIBLIOGRAFÍA	363
8. CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ PARA SU APLICACIÓN EN LA DETOXIFICACIÓN DE AGUAS.....	369
8.1. INTRODUCCIÓN.....	371
8.1.1. Principales inconvenientes del empleo de TiO ₂ en el tratamiento de aguas.....	371
8.1.2. TiO ₂ soportado sobre un medio inerte.....	371
8.1.3. TiO ₂ con propiedades magnéticas.....	373
a. Catalizadores TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	373
b. Catalizadores TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	374
8.1.4. Preparación de catalizadores TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	374
a. Preparación de partículas SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	375
b. Preparación de partículas TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	376
8.1.4. Objetivos y alcance de este capítulo.....	378

8.2. METODOS EXPERIMENTALES.....	379
8.2.1. Ensayos de fotocátalisis empleando luz negra.....	380
8.2.2. Ensayos de fotocátalisis empleando luz solar natural.....	381
8.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	381
8.3.1. Experiencias previas de degradación fotocatalítica de ATN empleando TiO ₂ Aeroxide P25.....	382
8.3.2. Preparación y empleo de catalizadores TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	385
a. Catalizador 1 (CAT1).....	387
b. Catalizador 2.1 (CAT2.1).....	392
c. Catalizador 2.2 (CAT2.2).....	397
d. Catalizador 3.1 (CAT3.1)	401
e. Catalizador 3.2 (CAT3.2)	407
f. Catalizador 3.2 empleando el doble de reactivos en su preparación (CAT3.2(×2)).....	415
g. Comparación de los materiales preparados.....	420
8.3.3. Degradación fotocatalítica de ATN empleando CAT3.2 y luz solar.....	423
8.4. CONCLUSIONES.....	426
8.5. BIBLIOGRAFÍA.....	427
9. COMPARACIÓN DE LA EFICACIA DE DIFERENTES PROCESOS EN LA ELIMINACIÓN Y DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN UN EFLUENTE SECUNDARIO DE EDAR.....	433
9.1. INTRODUCCIÓN.....	435
9.1.1. Procesos seleccionados para este estudio.....	436
9.1.2. Compuestos emergentes modelo seleccionados para este estudio.....	445
9.1.3. Objetivos del capítulo.....	448
9.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	448
9.2.1. Método experimental para los ensayos de adsorción sobre carbón activado.....	449
9.2.2. Método experimental para los ensayos de ozonización y O ₃ /H ₂ O ₂	449
9.2.3. Método experimental para los ensayos de ozonización catalítica (O ₃ /carbón activado) y el tratamiento secuencial O ₃ -carbón activado.....	450
9.2.4. Método experimental para los ensayos con radiación UVC.....	451
9.2.5. Método experimental para los ensayos de detoxificación solar.....	451
9.2.6. Método experimental para la coagulación /floculación.....	452
9.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	453

9.3.1. Ensayos de adsorción sobre carbón activado.....	454
9.3.2. Ensayos de ozonización.....	458
9.3.3. Ensayos con radiación UV.....	464
9.3.4. Ensayos con luz solar.....	468
9.3.5. Comparación de sistemas.....	472
a. Comparación de sistemas en función del grado de eliminación de compuestos farmacéuticos, DQO y COT.....	472
b. Comparación de los diferentes sistemas en función de su capacidad de desinfección.....	473
c. Comparación de los diferentes sistemas en función del consumo de energía eléctrica equivalente por orden de magnitud (EE/O)	474
9.4. CONCLUSIONES.....	479
9.5. BIBLIOGRAFÍA.....	479
NOMENCLATURA.....	491



Capítulo 1.
Resumen

La Tesis Doctoral que se presenta en esta Memoria se encuadra dentro de la investigación desarrollada por el grupo Trataguas, perteneciente al área de Ingeniería Química de la Universidad de Extremadura. La actividad del grupo está centrada en el estudio de procesos de potabilización de agua y en el desarrollo de sistemas de tratamiento de aguas residuales que permitan su vertido o reutilización. En concreto, en esta Tesis se han abordado algunos de los objetivos del proyecto “Integración de procesos de fotocátalisis solar en la depuración biológica de aguas residuales para la eliminación de contaminantes emergentes” (referencia CTQ2009/13459/C05/05), financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (España) y por los fondos FEDER. Asimismo, parte de la investigación recogida en esta Memoria se ha desarrollado en la Plataforma Solar de Almería (PSA) gracias a una beca del Programa de Acceso Nacional a la PSA (referencia ICTS-2009-36).

La escasez y contaminación de las aguas es uno de los problemas que afecta al bienestar y desarrollo de la vida en el planeta Tierra desde hace varias décadas. Tal situación ha conducido a la implantación de nueva legislación relativa a la protección del medio hídrico, con la que se obliga a adoptar estrategias como la aplicación de un adecuado tratamiento de las aguas antes de su vertido o el fomento de la reutilización. En los últimos años, la detección en los cuerpos de agua de “contaminantes emergentes” ha alertado a la comunidad científica, ya que estos compuestos xenobióticos, de entrada continua en el medio, pueden causar alteraciones en la vida acuática e incluso humana. A este grupo pertenecen compuestos como fármacos, productos de higiene personal, drogas ilegales, surfactantes o aditivos alimentarios, entre otros. Principalmente se introducen en el medio a través de las aguas residuales urbanas ya que los tratamientos convencionales aplicados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) suelen presentar una baja eficacia en su eliminación. Ante esta situación, se hace necesaria la aplicación en la EDAR de un tratamiento terciario que permita degradar dichos compuestos antes del vertido del efluente a cauce público o de su reutilización.

En este trabajo se han elegido varios contaminantes emergentes detectados con frecuencia en efluentes secundarios de EDAR (atenolol (ATN), hidroclorotiazida (HCT), ofloxacina (OFX), trimetoprima (TMP)), para estudiar la aplicabilidad de procesos de detoxificación solar como tratamiento terciario. Se trata de procesos avanzados de oxidación basados en la generación de especies transitorias oxidantes, entre las que se encuentra el radical hidroxilo, mediante mecanismos en los que participa la radiación solar. En concreto, el proceso más estudiado en esta Tesis es el de ozonización fotocatalítica solar, que implica el uso simultáneo de radiación solar, ozono y un semiconductor (TiO_2) como catalizador.

En el capítulo 2 de esta Memoria se presenta una introducción sobre la temática de la Tesis, con indicación expresa de los objetivos y alcance del estudio. El capítulo 3 se ha dedicado a describir las instalaciones y técnicas analíticas. En los siguientes capítulos (4 a 9) se presentan y discuten los resultados obtenidos en los diferentes bloques experimentales llevados a cabo. A continuación, se resumen los trabajos y los principales resultados y conclusiones obtenidos en cada uno de estos capítulos.

Capítulo 4

En primer lugar, se ha estudiado la reactividad de ozono y radical hidroxilo con los cuatro contaminantes emergentes seleccionados (ATN, HCT, OFX y TMP). El objetivo principal de este estudio era conocer las constantes de reacción. Con carácter previo al estudio experimental, se realizó una búsqueda bibliográfica dirigida a la recopilación de las constantes cinéticas de las reacciones entre el ozono y el radical hidroxilo con los cuatro contaminantes. En esta búsqueda no se halló resultado para las constantes cinéticas de las reacciones ozono-OFX y radical hidroxilo-OFX, mientras que el valor de la constante cinética de la reacción radical hidroxilo-hidroclorotiazida sólo se encontró publicado para pH 3. Por ello, se decidió determinar experimentalmente los valores de dichas constantes cinéticas en un amplio rango de pH (4-9).

Para conocer la reactividad entre el ozono y la ofloxacina, en primer lugar se llevaron a cabo ensayos de ozonización homogénea del compuesto que permitieron determinar un coeficiente estequiométrico para la reacción de 2,5 mol de O₃ por mol de OFX. A continuación se obtuvieron, mediante ensayos de ozonización heterogéneos, los valores de la constante cinética de la reacción ozono-OFX a diferente pH. A partir de ellos y mediante computación se calcularon las constantes de reacción entre el ozono y las distintas especies iónicas y no iónicas de ofloxacina. Los valores encontrados para estas constantes intrínsecas son: especies catiónica ($1,0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), neutra/zwitteriónica ($4,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y aniónica ($3,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

También se determinaron las constantes cinéticas de las reacciones de OFX y HCT con el radical hidroxilo. Para ello se realizaron una serie de experimentos de degradación de los compuestos mediante procesos que emplean radiación UVC, sola o en combinación con peróxido de hidrógeno. Se obtuvieron valores de constantes cinéticas entre $3,2 \times 10^9$ y $5,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la OFX y entre $2,0 \times 10^9$ y $2,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para HCT, en el intervalo de pH 4-9.

Una vez conocidas todas las constantes cinéticas de las reacciones de ozono y radical hidroxilo con los cuatro contaminantes seleccionados, se efectuaron una serie de ensayos de ozonización heterogénea de una mezcla de los contaminantes para validar los resultados de las constantes cinéticas. Se encontró que el orden de reactividad de los compuestos observado a pH 7 y, especialmente a pH 9, no podía ser explicado con los valores de las constantes cinéticas.

Tras un análisis del problema, se concluyó que la constante cinética de la reacción ozono-TMP encontrado en bibliografía no podía ser correcto. Por ello, se decidió determinar experimentalmente el valor de dicha constante cinética, encontrándose valores entre $3,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a pH 2 y $5,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a pH 9. Con estos nuevos valores se pudo explicar el orden de reactividad de los contaminantes en reacciones de ozonización a diferente pH.

Capítulo 5

El capítulo 5 se ha dedicado al estudio de los procesos de oxidación y ozonización fotocatalítica con TiO_2 Aeroxide P25 empleando radiación UVA (luz negra) para la degradación de ATN, HCT, OFX y TMP en agua destilada. La utilización de lámparas de luz negra ha permitido determinar la influencia de variables en los procesos bajo condiciones controladas de radiación.

En primer lugar, se observó que la radiación (luz negra) por sí sola no presenta capacidad para degradar (fotólisis) la moléculas de ATN, TMP ni HCT. Sin embargo, se encontró que se producía cierta eliminación de OFX. Por otra parte, se observó que la presencia de luz negra no ejercía un efecto apreciable sobre la ozonización de los contaminantes. Es decir, se obtuvieron resultados similares al ozonizar los contaminantes en presencia y ausencia de radiación.

Al estudiar el proceso de oxidación fotocatalítica (TiO_2 /luz negra) se observó que los contaminantes seleccionados se adsorben débilmente en la superficie del fotocatalizador (TiO_2 Aeroxide P25). Asimismo, se determinó que la velocidad de degradación de los mismos es máxima a pH neutro y que, bajo las condiciones de trabajo aplicadas, la concentración óptima de catalizador es de $0,1 \text{ gL}^{-1}$. El análisis de los resultados obtenidos permite concluir que la degradación de ATN, HCT y TMP se debe principalmente a la acción del radical hidroxilo, mientras que la intervención de esta especie en el mecanismo de degradación de OFX es baja.

Los sistemas con ozono, con independencia de la presencia de TiO_2 en el medio, condujeron a mayores velocidades de degradación de los contaminantes que las obtenidas mediante el sistema TiO_2 /luz negra. Además, la ozonización fotocatalítica dio lugar a un mayor rendimiento en el proceso de mineralización (eliminación de carbono orgánico total > 60%) que la oxidación fotocatalítica (TiO_2 /luz negra) y la ozonización fotolítica (O_3 /luz negra). Así, se puede concluir que en la ozonización fotocatalítica existe un efecto sinérgico entre el ozono y la fotocatalisis, que es máximo bajo condiciones ácidas debido a la formación del radical ozónido.

A continuación, considerando los resultados que indican una baja participación del radical hidroxilo en la degradación fotocatalítica de OFX, se decidió realizar un estudio más profundo al objeto de elucidar la naturaleza de las especies que intervienen en el proceso. Para ello se

llevaron a cabo diferentes ensayos de oxidación fotocatalítica del antibiótico en presencia de compuestos que inhiben la acción de las posibles especies involucradas en la degradación fotocatalítica. En este sentido, se realizaron ensayos con sustancias secuestradoras del radical HO (tert-butanol y 2-propanol), dadoras de electrones (yoduro de potasio y oxalato de sodio), que reaccionan con oxígeno singlete (azida sódica), aceptoras de electrones (oxígeno disuelto, peróxido de hidrógeno y piruvato) o que reaccionan con el ión radical superóxido (para-benzoquinona y tiron). Los resultados indican que la degradación fotocatalítica de OFX en agua en medio HClO₄/ClO₄⁻ aireado a pH 7, es debida principalmente a la acción del ión radical superóxido (y con ello de los *e*⁻) y, en menor medida, de *h*⁺. El mecanismo comienza con la adsorción de OFX sobre el catalizador, formándose un complejo de coordinación. La luz UVA al incidir sobre este complejo produce su excitación y se inicia así la degradación del antibiótico hasta su desmetilación. La presencia/ausencia tanto de oxígeno como de fosfato en disolución altera el mecanismo a través del cual discurre el proceso.

Capítulo 6

El trabajo experimental de este capítulo se realizó en la PSA. Se ha estudiado, a escala piloto, la degradación de los compuestos seleccionados mediante ozonización y oxidación fotocatalítica solar con TiO₂, así como la combinación secuencial de ambos procesos. Se efectuaron ensayos tanto en agua destilada y en un efluente de EDAR sintético. En el estudio se ha prestado especial atención a la naturaleza química y toxicológica de los subproductos generados en dichos procesos.

Se observó que tanto en el proceso de ozonización como en el de fotocatalisis solar se generan, en primer lugar, intermedios de reacción de naturaleza polifenólica que podrían ser responsables de la toxicidad observada frente a la bacteria *Vibrio fischeri*. A partir de un máximo de concentración de polifenoles, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento se produce una eliminación progresiva de compuestos fenólicos y toxicidad. Como productos finales de los tratamientos se encuentran distintos ácidos carboxílicos y otros compuestos orgánicos, algunos de los cuales son nitrogenados. La eficacia de ambos sistemas se vio afectada por los constituyentes del efluente de EDAR sintético, incrementando la cantidad de radiación necesaria para eliminar los compuestos farmacéuticos y disminuyendo el grado de mineralización alcanzado. A pesar de ello, con independencia de la matriz acuosa, el proceso de fotocatalisis solar condujo a mayores grados de mineralización (59-90% con dosis de radiación de 38-45 kJL⁻¹) que la ozonización (10-36% tras 120-180 min con dosis de 2,4 gh⁻¹ de O₃). La aplicación de una etapa previa de ozonización, con el objetivo de favorecer la eliminación de los compuestos farmacéuticos y facilitar así la mineralización de los mismos mediante fotocatalisis,

no dio lugar a mejoras en la eficacia del proceso fotocatalítico y sólo parece favorecer la velocidad de mineralización a tiempos cortos de tratamiento.

Capítulo 7

Considerando la mejora en la mineralización de los compuestos farmacéuticos observada al combinar de forma simultánea la ozonización y el sistema TiO_2 /luz negra (capítulo 5), así como la mejora en la eficacia del proceso de fotocátalisis al emplear como fuente de radiación la luz solar (capítulo 6), se estimó oportuno estudiar el proceso de ozonización fotocatalítica empleando esta fuente de luz natural. El desarrollo de este bloque experimental se llevó a cabo en un reactor con tecnología CPC diseñado para ozonizar el efluente a tratar a la vez que es irradiado.

En primero lugar, se comparó la eficacia de los sistemas luz solar, TiO_2 /luz solar, O_3 , O_3/TiO_2 , O_3 /luz solar y O_3/TiO_2 /luz solar en la degradación de la mezcla de productos farmacéuticos en agua ultrapura Milli-Q. Los sistemas en los que intervenía el ozono resultaron ser los más eficaces en la eliminación de los contaminantes. Por su parte, la ozonización fotocatalítica solar fue el sistema con mayor rendimiento en términos de velocidad de eliminación de carbono orgánico total (mineralización del 70% tras 2 horas de tratamiento ($\sim 9 \text{ kJL}^{-1}$)), realizando un uso más eficiente del ozono y generando intermedios que presentaban una baja ecotoxicidad frente a *Daphnia magna*.

Dado los interesantes resultados obtenidos con el sistema de ozonización fotocatalítica solar se decidió profundizar en el estudio de este sistema. Así, se realizó un análisis de distintas variables que podrían afectar al proceso. Los resultados muestran que la eliminación de los compuestos se ve afectada por la intensidad de radiación, la concentración de los contaminantes y, en especial, por la naturaleza de la matriz acuosa. En lo que respecta a la mineralización alcanzada con el proceso de ozonización fotocatalítica solar, en el rango de variables ensayado se ve afectada a tiempos cortos de tratamiento ($< 2,5 \text{ h}$), por el caudal másico de ozono.

En una última serie de ensayos se aplicaron los diferentes sistemas de oxidación resultantes de la combinación de ozono, TiO_2 y/o luz solar para degradar la mezcla de compuestos farmacéuticos en un efluente secundario de EDAR. Los resultados ponen de manifiesto que la matriz del efluente compite con los compuestos farmacéuticos por el ozono y/o radical hidroxilo, disminuyendo la velocidad de eliminación de los contaminantes y el grado de mineralización respecto a los resultados obtenidos al trabajar con agua Milli-Q. A pesar de ello, la ozonización fotocatalítica sigue siendo el sistema más eficaz respecto a la mineralización (reducción de COT del 49% tras 5 horas de tratamiento (18 kJL^{-1})), seguido de la ozonización

fotolítica (40,2%). Además, la ozonización fotocatalítica requiere un consumo específico de ozono menor que la ozonización simple y aumenta la biodegradabilidad del efluente.

Capítulo 8

En los sistemas de oxidación fotocatalítica ensayados en los bloques experimentales de los capítulos 5 a 7 (TiO_2 /radiación y O_3/TiO_2 /radiación) se ha empleado partículas de TiO_2 Aeroxide P25. Éstas constituyen el fotocatalizador comercial más adecuado debido a su bajo coste, estabilidad química, alta actividad fotocatalítica y naturaleza no tóxica. Sin embargo, su aplicación se encuentra limitada por la necesidad de aplicar una etapa de separación posterior que incrementa el coste del proceso. Como mejora de los procesos de fotocátalisis, una parte de esta investigación se ha centrado en la síntesis de partículas magnéticas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con vistas a su separación al finalizar el tratamiento por aplicación de un campo magnético. Con dicho objetivo se prepararon diferentes materiales siguiendo procesos de síntesis recogidos en bibliografía. Se analizó la influencia de algunas variables del procedimiento de síntesis (cantidad de reactivos, relación másica teórica $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$, temperatura de calcinación, etc.), sobre las características y actividad del material final. Los materiales obtenidos se caracterizaron a través del análisis de su superficie específica BET, de la presencia y composición de fases cristalinas y de su morfología superficial, mientras que su actividad fotocatalítica se evaluó mediante ensayos de degradación del fármaco ATN en disolución acuosa empleando luz negra.

De los materiales $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ preparados, sólo uno de ellos (denominado CAT3.2) presentó una actividad fotocatalítica moderada. No obstante, empleando una dosis óptima de CAT3.2 ($0,4 \text{ gL}^{-1}$), la velocidad de degradación de ATN resultó ser todavía 3 veces inferior a la observada empleando 5 mgL^{-1} de TiO_2 Aeroxide P25. Pese a lo anterior, el material CAT3.2 pudo ser retirado fácilmente del medio por aplicación de un campo magnético externo y su actividad fotocatalítica aumentó al emplear luz solar (incrementándose aproximadamente dos veces la velocidad de eliminación de ATN respecto a la observada utilizando luz negra).

Los resultados obtenidos indican que la escala del proceso de síntesis, el espesor de la capa de sílice, las relaciones molares ácido/tetrabutyl titanato y H_2O /tetrabutyl titanato y la temperatura de calcinación son variables a optimizar en el proceso de síntesis de estos materiales.

Capítulo 9

Finalmente, se planificó un último bloque experimental en el que se aplicaron, en continuo, diferentes procesos terciarios en el tratamiento de un efluente de EDAR dopado con una mezcla de contaminantes emergentes (1 mgL^{-1} de cada uno de ellos). En concreto se compararon

sistemas previamente estudiados en este trabajo como ozonización, fotólisis solar, oxidación fotocatalítica solar con TiO_2 y ozonización fotocatalítica con TiO_2 , y otros más clásicos como adsorción sobre carbón activado, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, ozonización catalítica con carbón activado, combinación secuencial ozono-carbón activado, fotólisis y fotocátalisis heterogénea con TiO_2 empleando radiación UVC. Algunos de estos últimos procesos están implantados a escala real en plantas de tratamiento de aguas donde presentan alta eficacia en la eliminación de microcontaminantes. En lugar de ATN, HCT, OFX y TMP (compuestos seleccionados en los capítulos anteriores), se emplearon como contaminantes emergentes a eliminar acetaminofeno, diclofenaco, ketorolaco, metoprolol y sulfametoxazol, los cuales sirven igualmente para obtener conclusiones acerca de la viabilidad de los procesos pero tienen un menor coste.

Los resultados obtenidos mostraron que, bajo las condiciones de operación empleadas, todos los sistemas de ozonización y de oxidación fotocatalítica dan lugar a eliminaciones de los compuestos mayores del 95% tras alcanzar el régimen estacionario, siendo menor este grado de reducción mediante fotólisis y adsorción sobre carbón activado. Sin embargo, en términos de mineralización, los sistemas más eficaces fueron la ozonización catalítica con carbón activado y la ozonización solar fotocatalítica (70% de mineralización), seguido de la ozonización en presencia de H_2O_2 (61% de mineralización). Además, los diferentes sistemas produjeron una desinfección satisfactoria del efluente (coliformes totales < 100 UFC en 100 mL de agua), a excepción del sistema de adsorción sobre carbón activado y los procesos fotocatalíticos en ausencia de ozono y/o catalizador.

Por último, se comparó la eficacia de los diferentes procesos empleando el concepto de consumo de energía eléctrica equivalente por orden de magnitud (EE/O), que permite establecer una comparación preliminar del coste de operación del proceso. De los tratamientos ensayados, el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, seguido de la ozonización y la combinación secuencial ozono-carbón activado, son los sistemas que ofrecen menores valores de EE/O en la eliminación de los contaminantes emergentes. Los procesos de detoxificación solar resultan competitivos con los indicados si se considera que el reactor CPC puede actuar como un sistema autónomo, obteniendo la energía para la impulsión del líquido a través del mismo mediante celdas fotovoltaicas. Considerando este aspecto, la fotocátalisis solar resulta ser el sistema más económico en términos de mineralización. Sin embargo, teniendo en cuenta que en el cálculo de EE/O no están incluidos costes como el de capital, el de mantenimiento o los impuestos, es necesario realizar un estudio económico más completo para llegar a conclusiones acerca de la viabilidad del proceso.



Capítulo 2.
Introducción y objetivos

2.1. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS

2.1.1. Contextualización del trabajo

El trabajo de Tesis Doctoral presentado en esta memoria se ha desarrollado dentro de la actividad del grupo de investigación TRATAGUAS del Departamento de Ingeniería Química y Química Física de la Universidad de Extremadura [1]. La actividad del grupo se centra en el estudio de diferentes procesos de potabilización de agua para el consumo y, sobretudo, en los últimos años, en el desarrollo de sistemas de descontaminación de aguas residuales para su posterior vertido o reutilización. Dentro de esta última línea de investigación se encuentra el proyecto “Integración de procesos de fotocatalisis solar en la depuración biológica de aguas residuales para la eliminación de contaminantes emergentes” (referencia CTQ2009/13459/C05/05), financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (España) y por los fondos FEDER. El presente trabajo de Tesis Doctoral se encuadra dentro de este proyecto, abordando algunos de los objetivos del mismo.

El trabajo experimental se ha llevado a cabo fundamentalmente en el Departamento de Ingeniería Química y Química Física de la Universidad de Extremadura, si bien una parte de la investigación se ha desarrollado en la Plataforma Solar de Almería (PSA) gracias a una beca del Programa de Acceso Nacional a la PSA (referencia ICTS-2009-36).

2.1.2. El agua en el mundo actual

El agua es un recurso vital para los seres vivos y para el adecuado funcionamiento de los ecosistemas, ya que la vida como la conocemos no podría haber evolucionado sin ella y muere sin ella. Esencial para el desarrollo de la vida humana, las principales y más antiguas civilizaciones de la historia han nacido a orillas de grandes ríos. Por ejemplo, la del próximo Oriente se situó en torno al Nilo, el Tigris o el Éufrates, las del Neolítico Chino junto al río Amarillo o la civilización del Indo junto al río del mismo nombre [2].

Tal como se esquematiza en la Figura 2.1, del agua existente en el planeta el 97,5% es agua salada perteneciente a los océanos. El 2,5% restante, correspondiente a agua dulce, está constituida en un 68,9% por el agua de los glaciares, un 30,8% son aguas subterráneas y sólo el 0,3% se encuentra formando parte de ríos y lagos [3].

Esta distribución de los recursos hídricos se mantiene gracias al ciclo del agua en el que el océano es el origen de la mayor parte de las precipitaciones del planeta. La lluvia sobre la tierra satisface casi todas las necesidades de agua dulce de la población, junto a una pequeña cantidad, continuamente en aumento, de agua proveniente de la desalación, (60-71 de millones de m³ al día a nivel mundial ([4], [5])).

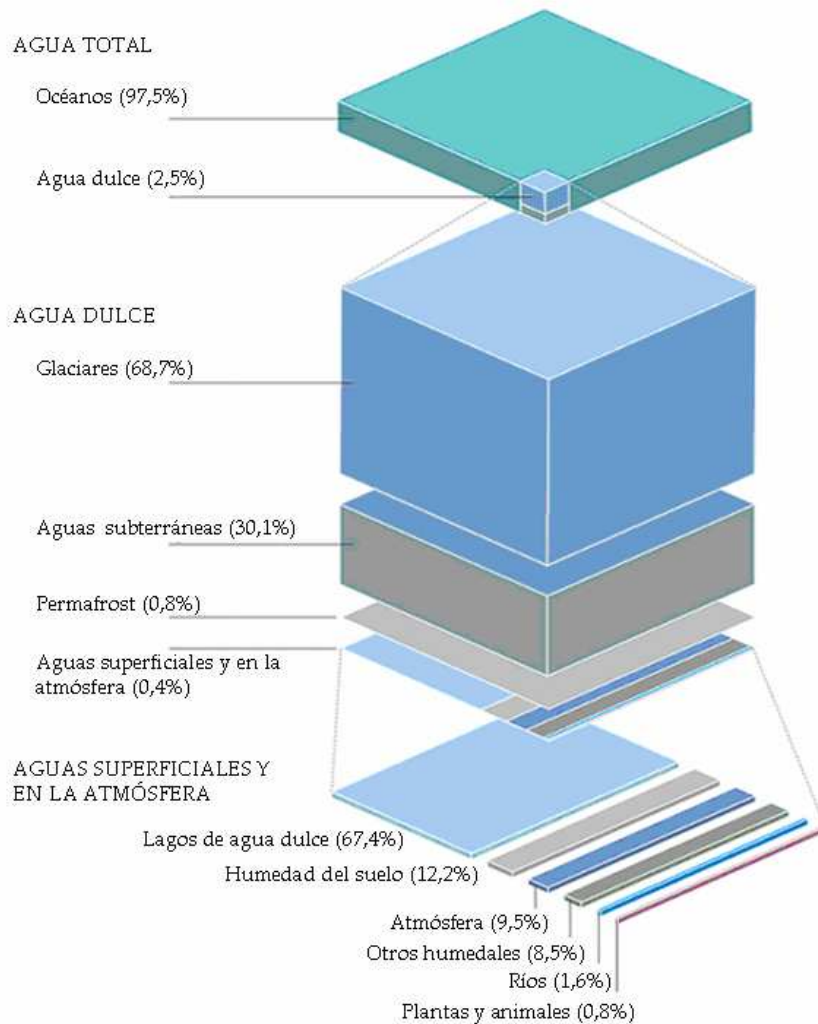


Figura 2.1. Distribución de los recursos hídricos mundiales (adaptada de [3]).

Debido a cambios en el estado de los océanos, tales como su acidificación y calentamiento, este último originado por el cambio climático, los modelos de las precipitaciones están cambiando, afectando a la cantidad, aparición e intensidad de las mismas y, con ello, dando lugar a tormentas y sequías. En la Tierra, estos cambios afectan a la disponibilidad y a la calidad del agua dulce, a la recarga de aguas subterráneas, así como a la expansión de transmisores de enfermedades relacionadas con el agua ([3], [6], [7]).

Unido a los cambios climáticos se encuentra el aumento que ha sufrido la población mundial en los últimos cien años, multiplicándose por más de cuatro (de 1.600 millones en 1900 a 7.000 millones de personas de la actualidad, según valores del Census Bureau norteamericano). El

incremento del consumo de agua no ha sido proporcional, multiplicándose por nueve en el mismo periodo según se indica en un trabajo de Blanco y col. del año 2009 [8].

En un trabajo publicado por Hoekstra y col. en el año 2012 [9], los autores han determinado la escasez de agua a partir de la huella hídrica (agua consumida que se ha evaporado o introducido en un producto, es decir, que tras su utilización no ha vuelto a la cuenca de los ríos) y del agua disponible (considerando que una disminución de más de un 20% del flujo natural de los ríos causa efectos en su salud ecológica y el servicio de los ecosistemas). El estudio, realizado sobre 405 ríos (69% del volumen total) evaluados durante el periodo 1996-2005 (incorporando así variabilidad climática en el trabajo), indica que al menos 2.700 millones de personas viven en cuencas que experimentan escasez severa de agua durante al menos un mes del año, considerándose la escasez severa un consumo de agua superior al 40% del agua disponible en la cuenca del río. El estudio muestra que la escasez de agua afecta más a algunas zonas que a otras (ver Figura 2.2), de manera que, por ejemplo, la cuenca del río Indo sufre escasez severa durante ocho meses del año, limitando las provisiones de agua potable para la población y reduciendo la actividad agrícola; o la cuenca del río Bravo (EEUU-México) que durante 7 meses se ve afectada por escasez severa, aumentando la concentración de contaminantes en el medio hídrico y la salinidad, desplazando así las especies naturales del medio y reduciendo además la actividad agrícola (pérdidas de 135 millones de dólares y más de 4.000 puestos de trabajos anuales).

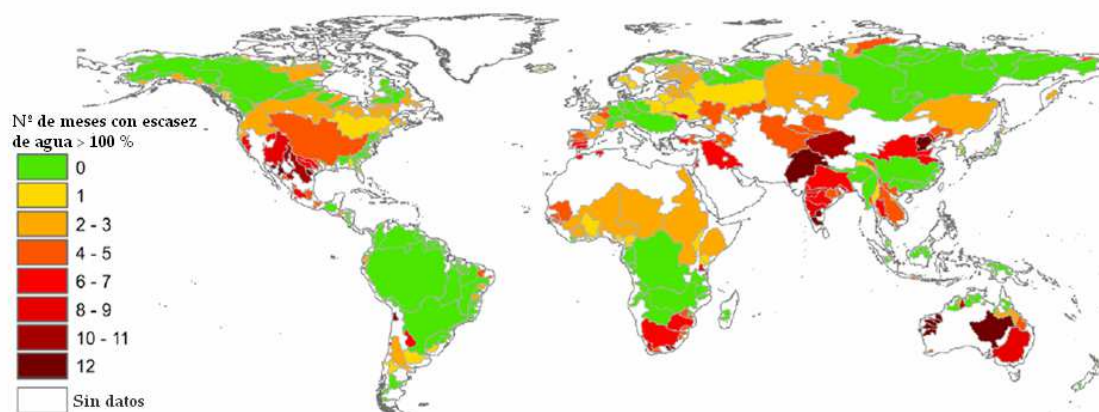


Figura 2.2. Número de meses del año en los que la huella hídrica excedió el agua disponible en las cuencas (valor medio del periodo de 1996-2005). (Adaptada de [9]).

De forma paralela, los diversos usos que se ha dado al agua, muy influenciados por el aumento de la densidad poblacional y los modelos de consumos actuales, ha dado lugar a uno de los problemas que ha acompañado a la humanidad en las últimas décadas: la contaminación

de las aguas, que conduce al deterioro físico, químico y biológico del medio. Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), aproximadamente 3.600 km³ de agua dulce se extraen anualmente para diferentes usos. Ello significa 580 m³ por habitante y año, siendo la agricultura el sector que consume más agua, representando globalmente alrededor del 69% de toda la extracción, seguido de la industria, con un porcentaje del 21%, y el uso doméstico que alcanza aproximadamente el 10% [10].

El aumento de la población ha conducido a una mayor necesidad de alimentos que, a su vez, ha desembocado en la expansión del riego y en la utilización cada vez mayor de fertilizantes y plaguicidas en la agricultura, con el fin de lograr y mantener rendimientos superiores. La contaminación del agua (superficial y subterránea) con nitratos, inducida durante el riego en agricultura, ha sido reconocido como un problema medioambiental importante que puede causar eutrofización e hipoxia en los cuerpos de agua [11].

Por su parte, la industria en sus procesos de producción, transformación o manipulación genera aguas residuales que contienen una gran variedad de compuestos contaminantes en función de su actividad productora. La mayoría de los contaminantes de origen industrial derivan de cinco categorías industriales: refinado del petróleo, industrias química orgánica y de síntesis, minería del acero y conversión del carbón, procesado textil e industrias papeleras [12]. Los contaminantes que emiten son metales, disolventes orgánicos, fenoles o hidrocarburos aromáticos policíclicos, entre otros.

En lo que respecta al agua residual procedente del consumo doméstico (agua para beber, preparar alimentos, lavar, hacer limpieza o regar las plantas), constituye una fuente continua de patógenos microbianos, de materia orgánica de naturaleza reductora (consumidora de oxígeno, tanto coloidal como disuelta) y de sustancias inorgánicas tales como nutrientes (nitrógeno y fósforo), e incluso sustancias tóxicas y peligrosas [13].

Existen además otras actividades que son una fuente de contaminación hídrica tales como la silvicultura insostenible (despeje de la tierra, incendios forestales y aumento de la erosión), la minería (drenaje de mina y de aguas lixiviadas), la eliminación de desechos (lixiviado de basureros, eliminación de basura en tierra y mar), la acuicultura y la maricultura (microbios, eutrofización y antibióticos) o el uso de hidrocarburos (petróleo) [3].

La llegada al medio hídrico de todos estos vertidos lleva asociada consecuencias tales como la alteración de los ecosistemas acuáticos, reduciendo su capacidad de autodepuración y de actuar como protector contra fenómenos climáticos extremos; problemas sanitarios en los países en vías de desarrollo debido al consumo de agua contaminada; freno del desarrollo económico en los países desarrollados, ya que en la mayoría de los sectores productores necesitan de

grandes cantidades de agua de calidad para su actividad; así como episodios de tensiones y conflictos entre regiones/países.

En conclusión, la escasez y la contaminación del agua claramente afectan al bienestar y desarrollo de la vida en el planeta. Debido a los problemas planteados, se hace necesario proteger las aguas en términos cualitativos y cuantitativos. Como respuesta a dicha necesidad, a nivel de la Unión Europea surgió la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE [14] (modificada posteriormente mediante la Directiva 2008/105/CE [15]), con la finalidad de establecer un marco comunitario para la protección de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas. Esta directiva persigue como objetivo último lograr la eliminación de todas las sustancias peligrosas prioritarias, así como contribuir a conseguir concentraciones en el medio hídrico cercanas a los valores básicos para las sustancias de origen natural. Para ello, esta ley considera aspectos como el principio de la acción preventiva o el control de la contaminación en su origen, mediante la fijación de valores límite de emisión y de normas de calidad medioambiental, entre otros.

En relación a la progresiva reducción de los vertidos de sustancias peligrosas en el agua, se estableció una lista de sustancias prioritarias, aprobada con la Decisión 2455/2001/EC [16], que debe someterse a revisiones periódicas cada 4 años. Así, en el anexo II de la Directiva 2008/105/CE [15] se incluyen 33 sustancias prioritarias entre las que se encuentran metales pesados, pesticidas, retardantes de llamas e hidrocarburos aromáticos policíclicos, resultantes de las actividades expuestas anteriormente y que tienen como característica común su toxicidad, su capacidad de bioacumulación y su elevada persistencia en el medio ambiente. Como complemento, en el anexo I de esta directiva se marcan las normas de calidad de valor medio anual (NCA-MA) y de concentración máxima admisible (NCA-CMA). En España, el control de la presencia de estas sustancias se gestiona a través de la Red de control de Sustancias Peligrosas (RCSP), dependiente del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medioambiente [17]. Además de lo anterior, el Anexo III de la directiva recoge un listado de sustancias para que sean sometidas a revisión, con vistas a su posible identificación como sustancias prioritarias.

El cambio en los hábitos de consumo de la sociedad actual (mayor densidad y envejecimiento de la población, mayor cuidado de la imagen exterior, aumento de enfermedades psicológicas o de cáncer, etc.), está dando lugar a la aparición en las aguas de compuestos xenobióticos (no existen de forma natural en el medio), cuya presencia se ha hecho evidente gracias al avance de las técnicas analíticas [18]. Estos compuestos son, en la mayoría de los casos, introducidos en el medio hídrico a través de las aguas residuales urbanas,

presentando los tratamientos convencionales aplicados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) un bajo rendimiento en su eliminación ([19], [20]). Entre estas sustancias, conocidas como “contaminantes emergentes”, se encuentran compuestos biológicamente activos como fármacos, productos de higiene personal, drogas ilegales, surfactantes, aditivos alimentarios, etc.

Si bien estos compuestos se encuentran presentes en bajas concentraciones (del orden de ngL^{-1}), su introducción continuada puede representar un nuevo problema medioambiental. Así, la exposición crónica puede causar alteraciones en la vida acuática, afectando al comportamiento y reproducción de las especies, a la composición de las comunidades biológicas, etc. ([21], [22]). Más aún, algunos trabajos revelan efectos dañinos en el crecimiento, proliferación o en el material genético de células humanas ([23], [24]). Por otra parte, aunque existen numerosos estudios sobre la toxicidad y persistencia de muchos de estos compuestos de forma individual, su presencia en mezclas complejas puede dar lugar a efectos sinérgicos o aditivos desconocidos. Finalmente, aunque la mayoría de estos compuestos son persistentes en el medio ambiente, algunos pueden transformarse en otros subproductos cuyos efectos tampoco son conocidos.

Cada vez con más asiduidad, los medios de comunicación se hacen eco de los resultados de los trabajos realizados por la comunidad científica sobre la presencia de este tipo de contaminantes en las aguas y sus posibles efectos. En 2004 la prensa británica sacó a la luz pública un estudio que indicaba que un tercio de los peces de las aguas británicas estaban en proceso de cambio de sexo debido a la presencia de hormonas (naturales y sintéticas) en las aguas residuales urbanas [25]. En 2008 los medios informaban sobre la presencia de medicamentos en el agua potable de un gran número de ciudades de Estados Unidos [26]. En nuestro país, en 2009 varios medios alertaban sobre la presencia de drogas en el Ebro [27], información basada en los estudios realizados por investigadores de distintas instituciones españolas. En noviembre de 2012, la prensa española recogía los resultados obtenidos por investigadores de la Facultad de Ciencias de la Salud de la Universidad Rey Juan Carlos sobre la presencia de fármacos en agua embotellada, según los cuales 5 de las 10 marcas comerciales evaluadas presentaron nicotina en concentraciones de 7 a 15 ngL^{-1} [28]. Recientemente, los medios de todo el mundo se han hecho eco de los resultados del trabajo realizado por investigadores de la Universidad de Umea (Suecia), publicado por la revista Nature, sobre la alteración del comportamiento y la alimentación de percas expuestas al ansiolítico oxazepam incluso a niveles inferiores a los que suele encontrarse en las aguas [29].

A pesar de la inquietud de la sociedad por la presencia de estos contaminantes emergentes, en la actualidad estos compuestos no están considerados como sustancias peligrosas de acuerdo con la Directiva Marco del Agua, por lo que no hay niveles máximos establecidos para su concentración en las aguas. Sin embargo, en la declaración COM(2011) 875 de la Comisión del Parlamento Europeo y del Consejo del año 2011, se propone la revisión de la lista de sustancias prioritarias y la inclusión en la misma de 15 nuevos contaminantes, entre los que se encuentran el antiinflamatorio diclofenaco y los estrógenos α -etinilestradiol y β -estradiol [30].

2.1.3. Conservación de los recursos hídricos

En el artículo 16 de la directiva Marco del Agua se pone de manifiesto la necesidad de adoptar medidas específicas y elaborar estrategias para combatir la contaminación por determinados contaminantes o grupos de contaminantes que representen un riesgo significativo para el medio acuático o a través de él. Una de estas estrategias es la aplicación de tratamientos adecuados a las aguas contaminadas antes de ser introducidas en el medio hídrico.

En España, con el objetivo de cumplir la Directiva Comunitaria 91/271/CEE [31], por la que se regula el tratamiento de las aguas residuales urbanas antes de su vertido, se está llevando a cabo el Plan Nacional de Calidad de las Aguas: Saneamiento y Depuración (PNCA, 2007-2015) [32], uno de cuyos retos es el de generalizar sistemas eficaces de depuración y redes de saneamiento. El desarrollo de este plan pasa por instalar estaciones depuradoras en aglomeraciones mayores de 2.000 habitantes equivalentes, así como aplicar tratamientos terciarios con vistas a la eliminación de nutrientes antes de su descarga en zonas sensibles. Como resultado del PNCA, según datos facilitados por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, en el año 2010 existían ya 2.533 EDAR en territorio nacional, generando un caudal de 3.375 hm³ de agua depurada al año [33].

Como se ha comentado con anterioridad, los tratamientos convencionales aplicados en la mayoría de las EDAR resultan insuficientes para eliminar los compuestos xenobióticos presentes en las aguas. La introducción de un tratamiento terciario podría, por una parte disminuir el impacto de la descarga de estos efluentes en el medio receptor; y por otra, permitir la reutilización del agua en diferentes usos [34], estando contemplada la reutilización en el Anexo VI de la Directiva Marco del Agua como medida complementaria a incluir para proteger el medio hídrico. Así, el Real Decreto 1620/2007 [35] establece el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas en nuestro país, y en él se recogen los criterios de calidad para la reutilización de las aguas en función del uso previsto (urbano, agrícola, industrial, recreativo y ambientales), con la prohibición expresa de aquéllos que presentan riesgos para la salud humana y el medio ambiente. La calidad del agua depurada (y, con ello, sus posibles usos), se

evalúa en función de la carga microbiológica (nematodos intestinales, *Escherichia coli*, *Legionella spp*, etc.), sólidos en suspensión, turbidez, y contenido en nitrógeno y fósforo. Una de las carencias de las que adolece el Real Decreto 1620/2007 es el hecho de no contemplar, al igual que ocurre en los efluentes de EDAR para su vertido a cauce, criterios relacionados con la presencia de contaminantes emergentes. Tal como se expone en los párrafos siguientes, numerosos estudios han puesto de manifiesto efectos nocivos relacionados con la presencia de este tipo de compuestos en aguas reutilizadas.

De acuerdo con el informe PNCA 2007-2015 [32], en el año 2005 se reutilizaron 450 hm³ año⁻¹. Los distintos usos se muestran en la Figura 2.3, destacando su utilización con fines agrícolas (tres cuartas partes del volumen total regenerado), seguido del empleo en usos recreativos y campos de golf (12%), servicios urbanos (6%), usos ecológicos y recarga de acuíferos (4%) y en torno al 3% para su uso industrial.

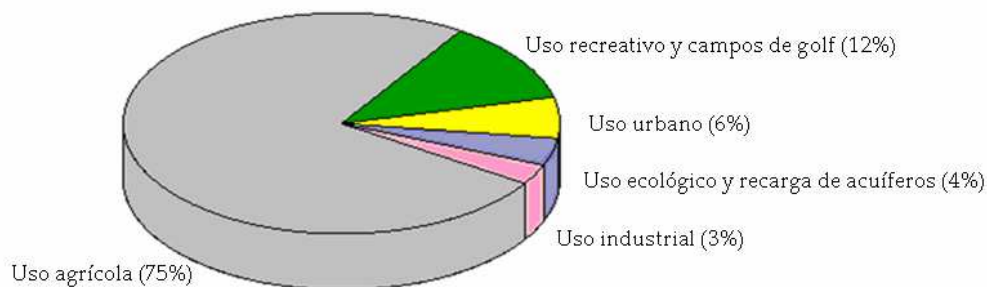


Figura 2.3. Usos del agua reutilizada en España (figura preparada a partir de datos de [32]).

La reutilización de efluentes de EDAR en la agricultura es una práctica que ayuda a administrar los recursos hídricos y que, además, posee otras ventajas como la recuperación de nutrientes y, por tanto, la necesidad de una menor aplicación de fertilizantes. Sin embargo, existen algunos riesgos derivados de la presencia en el agua reutilizada de una gran variedad de contaminantes tanto biológicos como químicos. Considerando este aspecto, la bibliografía recoge numerosos estudios sobre los riesgos medioambientales asociados a la reutilización de efluentes secundarios, normalmente centrados en el efecto de la salinidad sobre los suelos ([36], [37]) o la presencia de microorganismos patógenos ([38], [39]). En los últimos años, el desarrollo de técnicas analíticas mucho más sensibles ha permitido poner de manifiesto la presencia de contaminantes emergentes en las aguas regeneradas, aspecto que puede poner en peligro el futuro de la reutilización al constituir una entrada potencial de estos compuestos en el medio ambiente y en la cadena alimentaria [40].

Existen estudios en los que se ha demostrado que los contaminantes emergentes presentes en las aguas reutilizadas son adsorbidos por el suelo, tras lo cual se pueden acumular en las plantas cultivadas, llegando a través de la cadena alimentaria al ser humano. Por ejemplo, en un trabajo publicado por Wu y col. en el año 2010, se determinó, mediante ensayos de invernadero, que el cultivo de soja empleando para el riego agua que contenía una mezcla de tres fármacos (carbamazepina, difenhidramina y fluxetina) y dos productos de higiene personal (triclosán y triclocarbán), conducía a una acumulación de los mismos en el suelo y en la raíz de la planta, con factores de bioconcentración suelo-raíz de hasta 6, difundiéndose los contaminantes hasta el tallo, las hojas y, algunos de estos compuestos incluso hasta la semilla. En concreto, tras 110 días de cultivo la concentración de triclosán y triclocarbán en las semillas fue de 35,8 y 4,0 ng g⁻¹, respectivamente [41]. Otro ejemplo es el trabajo realizado por Shenker y col. sobre la absorción de carbamazepina sobre pepino, cultivado con agua que contenía la carbamazepina (1-3 µg L⁻¹). En el estudio se concluye que hay una acumulación de 1 ng de carbamazepina por g de pepino cultivado [42].

La absorción de compuestos farmacéuticos por la planta también puede afectar a su desarrollo. Así, los ensayos hidropónicos efectuados por Kong y col. indican que la absorción de oxitetraciclina (antibiótico) conduce a una reducción del crecimiento del brote y la raíz de alfalfa en un 61% y 85%, respectivamente [43]. Además de los daños directos causados por la absorción del compuesto sobre la planta, pueden aparecer efectos negativos derivados de la actividad antimicrobiana de algunos de los contaminantes emergentes hacia los microorganismos del suelo, pudiendo afectar a la simbiosis planta-microorganismo [40].

Todos estos antecedentes ponen de manifiesto la necesidad, al objeto de evitar la llegada de contaminantes emergentes a los cuerpos de agua y de posibilitar la reutilización de los efluentes de EDAR de forma segura, de implantar en las depuradoras etapas de tratamiento terciario capaces de eliminar estos contaminantes.

2.1.4. El papel del sol en la calidad del agua

El sol, fuente de vida y energía para la Tierra, participa en el proceso de autodepuración de las aguas residuales. Junto a la hidrólisis y la biodegradación, los contaminantes pueden ser degradados mediante fotólisis solar directa, es decir, por absorción del compuesto de un fotón solar; o indirecta, consistente en la transformación del compuesto debido a la energía transferida por fotosensibilizadores en estado triplete excitado, o a la reacción con especies oxidantes transitorias como radical hidroxilo, oxígeno en estado singlete, etc., generadas tras la absorción de un fotón solar por parte de grupos cromóforos presentes en el medio. Sin embargo, la capacidad de autodepuración de un río es limitada y se hace necesario desarrollar

procesos que permitan reducir en gran medida las sustancias presentes en las aguas contaminadas antes de su vertido al medio receptor ([44], [45]).

En las últimas décadas, el hombre también ha utilizado la energía solar para solventar problemas relacionados con la escasez y/o contaminación del agua en el mundo actual, desarrollando tecnologías tales como la desalación solar, la detoxificación solar y la desinfección solar [8]. En la detoxificación solar, la combinación de la radiación UV/Vis del espectro solar y distintos catalizadores (e.g. reactivo Fenton o semiconductores como el TiO_2), genera especies oxidantes transitorias, principalmente el radical hidroxilo, capaces de oxidar a los contaminantes orgánicos hasta su transformación en CO_2 , H_2O y otros compuestos simples inocuos.

Los resultados de las investigaciones realizadas sobre el uso de luz solar en la detoxificación de aguas, iniciada en los años 90 en la Plataforma Solar de Almería [46], reflejan la eficacia de estos procesos en la eliminación de multitud de compuestos en agua. Así, los procesos foto-Fenton y fotocátalisis con TiO_2 empleando luz solar han sido ensayados con éxito para la eliminación de multitud de contaminantes, muchos de ellos no biodegradables y/o que pueden impedir el correcto funcionamiento de los tratamientos biológicos por su toxicidad ([47], [48], [49]). En los últimos años, la problemática asociada a la presencia de contaminantes emergentes en los cuerpos de agua ha animado a numerosos grupos de investigación a realizar estudios sobre la aplicación de detoxificación solar (fundamentalmente el proceso foto-Fenton y la fotocátalisis heterogénea), como métodos de eliminación de este tipo de compuestos. Ejemplo de ello son la Unidad de Tratamientos Solares de Aguas de la Plataforma Solar de Almería, el grupo de Procesos de Oxidación Avanzada del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Valencia; el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Barcelona; el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Oporto o el Instituto de Ciencias Químicas e Ingeniería Química de Lausana en Suiza.

La mayoría de los trabajos de investigación realizados hasta el momento sobre detoxificación solar se centran en el análisis de variables que afectan el proceso ([50], [51]), la determinación de intermedios y mecanismos de reacción ([52], [53]), así como en la aplicabilidad de los tratamientos en EDAR ([54], [55]).

El trabajo que se presenta en esta memoria de Tesis persigue contribuir al estudio sobre la detoxificación de aguas como método de eliminación de contaminantes emergentes, combinando la ozonización con la fotocátalisis solar. El ozono es un oxidante de gran interés en el tratamiento de aguas y posee una alta actividad frente a la mayoría de estos compuestos

emergentes ([56], [57]). No obstante, la ozonización presenta limitaciones de efectividad y coste cuando el objetivo es la mineralización total de compuestos orgánicos complejos. Pese a ello, algunos antecedentes bibliográficos indican que la aplicación de una etapa previa de ozonización podría tener un efecto positivo en la eficacia de la fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 en términos de mineralización de contaminantes orgánicos ([58], [59]). Por otro lado, otros estudios previos realizados sobre la eliminación de distintos contaminantes emergentes mediante la combinación simultánea ozonización-fotocatalisis heterogénea con TiO_2 empleando lámparas de luz UVA, indican la existencia de un marcado efecto sinérgico entre ambos sistemas de oxidación ([60], [61]).

2.2. OBJETIVOS Y ALCANCE DE ESTA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo se encuadra dentro de una línea de investigación dirigida a la degradación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales urbanas mediante sistemas de detoxificación solar en los que interviene el ozono.

Para llevar a cabo el estudio se han elegido cuatro compuestos farmacéuticos (atenolol, hidroclorotiazida, ofloxacina y trimetoprima) como representativos del amplio grupo de los contaminantes emergentes. Dichos fármacos se han encontrado en efluentes acuosos en concentraciones del orden de ngL^{-1} (e incluso μgL^{-1}), mostrando en repetidos trabajos ser refractarios a los tratamientos convencionales de aguas residuales urbanas. Los compuestos seleccionados pertenecen a diferentes clases terapéuticas (β -bloqueante, antibiótico y diurético) y, tal como se mostrará a lo largo de este trabajo, presentan reactividades con el ozono y fotorreactividades diferentes. Indicar que en el momento de elección de los compuestos, el número de estudios centrados en la degradación de estos contaminantes mediante ozono y fotocatalisis solar eran limitados, si bien se han realizado algunos de forma contemporánea a esta investigación. Además de los compuestos indicados, en algunos ensayos (experiencias en continuo) se han utilizado otros como acetaminofeno, diclofenaco, ketorolaco, metoprolol y sulfametoxazol, que poseen menor precio que los anteriores e igualmente sirven para obtener conclusiones acerca de la viabilidad de los procesos.

A pesar de que el objetivo último de esta Tesis es la aplicación de tratamientos para eliminar los compuestos farmacéuticos de un efluente secundario de EDAR, se ha considerado necesario realizar ensayos en agua ultrapura con la finalidad de determinar la reactividad y la cinética durante los tratamientos de ozonización y fotocatalíticos. Una vez determinados estos aspectos, se han llevado a cabo experiencias de degradación de contaminantes emergentes dopados en efluentes de EDAR, tanto sintéticos como reales.

Los tratamientos estudiados han sido básicamente la ozonización, la fotocátalisis con TiO_2 y la combinación de ambos tratamientos de forma secuencial y simultánea (ozonización fotocatalítica). Para ello, se han realizado ensayos de laboratorio y planta piloto en régimen tanto continuo como discontinuo.

Con todo ello, se han perseguido los siguientes objetivos:

- Realizar una revisión bibliográfica de estudios publicados acerca de la reactividad de los contaminantes emergentes seleccionados (atenolol, hidroclorotiazida, ofloxacina y trimetoprima) con ozono y con el radical hidroxilo. En base a los resultados de la búsqueda, realizar ensayos cinéticos para determinar estequiometría y constantes de reacción aún no conocidas.
- Estudiar la eliminación de los contaminantes emergentes seleccionados en agua ultrapura mediante ozonización, fotocátalisis heterogénea con TiO_2 y ozonización fotocatalítica con TiO_2 , empleando radiación artificial (luz negra) y prestando especial atención a la influencia de variables (pH, concentración inicial de compuestos, concentración de TiO_2 y/o ozono) y a las especies reactivas involucradas en el proceso.
- Estudiar la eliminación de los contaminantes seleccionados mediante ozonización, fotocátalisis solar con TiO_2 y la secuencia ozono-fotocátalisis solar con TiO_2 , tanto en agua destilada como en un efluente de EDAR. Uno de los objetivos particulares de este estudio es la determinación de la naturaleza química y ecotoxicológica de los subproductos generados en los diferentes procesos.
- Estudiar la eliminación de los contaminantes emergentes seleccionados mediante sistemas de oxidación en los que se combina ozono, TiO_2 y radiación solar, tanto en agua ultrapura como en un efluente secundario de EDAR real. El objetivo principal de este estudio es el de observar la sinergia entre los diferentes sistemas.
- Estudiar la síntesis de catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ para su aplicación en procesos de fotocátalisis. Estos catalizadores presentarían propiedades magnéticas que permitirían su fácil recuperación tras la aplicación del tratamiento fotocatalítico.
- Comparar mediante ensayos continuos a escala piloto la efectividad de tratamientos de fotocátalisis solar con otros tratamientos avanzados de aguas. El objetivo de la comparación es establecer las ventajas e inconvenientes en términos de efectividad, calidad del efluente y coste de operación.

2.3. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

La presente memoria se estructura en 9 capítulos. De ellos el primero es un resumen, en el que se expone brevemente el contenido del trabajo de investigación. En este segundo capítulo se definen los objetivos del trabajo. El tercer capítulo está destinado a las instalaciones y técnicas experimentales empleadas durante la investigación. Los siguientes capítulos se centran en los objetivos expuestos en el apartado 2.2. Todos ellos presentan una misma distribución: introducción y objetivos, desarrollo experimental, resultados, conclusiones y bibliografía. Dichos capítulos son:

- Capítulo 4: Estudio cinético de las reacciones de ozono y radical hidroxilo con los contaminantes emergentes seleccionados.
- Capítulo 5: Estudios previos de degradación de los contaminantes emergentes seleccionados mediante fotocatalisis y ozonización fotocatalítica empleando luz negra.
- Capítulo 6: Degradación de los contaminantes emergentes seleccionados mediante procesos individuales y secuenciales de ozonización y fotocatalisis solar.
- Capítulo 7: Degradación de los contaminantes emergentes seleccionados mediante ozonización fotocatalítica solar.
- Capítulo 8: Contribución al estudio de la preparación de catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ para su aplicación en la detoxificación de aguas.
- Capítulo 9: Comparación de la eficacia de diferentes procesos en la eliminación y degradación de contaminantes emergentes en un efluente secundario de EDAR.

Finalmente, en páginas finales, se muestra la nomenclatura empleada a lo largo de esta Memoria.

2.4. BIBLIOGRAFÍA

[1] <http://www.unex.es/investigacion/grupos/trataguas/> (consultada en enero de 2013).

[2] Bailairón, L. "Gestión de Recursos Hídricos". Universidad Politécnica de Cataluña, 2009.

[3] Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. "Perspectivas del Medio Ambiente Mundial Geo 4: Medio Ambiente para el Desarrollo", 2007. (<http://books.google.es/books?id=DmkCNbsGDyAC&printsec=frontcover&dq=perspectivas+del+medio+ambiente+mundial&hl=es&sa=X&ei=AAcFUbGrIsGFhQeHxID4Dw&sqi=2&ved=0CDIQ6AEwAA>, consultada en enero de 2013).

- [4] Li, C.; Goswami, Y.; Stefanakos, E. "Solar assisted sea water desalination: A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 19 (2013) 136-163.
- [5] Xiao, C.; Wang, X.; Ni, M.; Wang, F.; Zhu, W.; Luo, Z.; Cen, K. "A review on solar stills for brine desalination". *Applied Energy* 103 (2013) 642-652.
- [6] Delpla, I.; Jung, A.V.; Baures, E.; Clement, M.; Thomas, O. "Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production". *Environment International* 35 (2009) 1125-1233.
- [7] Terrado, M.; Acuña, V.; Ennaanay, D.; Tallis, H.; Sabater, S. "Impact of climate extremes on hydrological ecosystem services in a heavily humanized Mediterranean basin". *Ecological Indicators*, doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.01.016.
- [8] Blanco, J.; Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Alarcón, D.; Gernjak, W.; Maldonado, M.I. "Review of feasible solar energy applications to water processes". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 1437-1445.
- [9] Hoekstra, A.Y.; Mekonnen, M.M.; Chapagain, A.K.; Mathews, R.E.; Richter, B.D. "Global monthly water scarcity: Blue water footprints versus blue water availability". *PLoS ONE* 7 (2012) e32688 1-9.
- [10] <http://www.fao.org/docrep/005/Y3918S/y3918s03.htm> (consultada en febrero de 2013).
- [11] Barros, R.; Isidoro, D.; Aragüés, R. "Irrigation management, nitrogen fertilization and nitrogen losses in the return flows of La Violada irrigation district (Spain)". *Agriculture, Ecosystems and Environment* 155 (2012) 161-171.
- [12] Wasi, S.; Tabrez, S.; Ahmad, M. "Toxicological effects of major environmental pollutants: an overview". *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (2013) 2585-2593.
- [13] Osorio, F.; Torres, J.C.; Sánchez, M. "Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes". Ediciones Díaz de Santos, 2010.
- [14] DOCE L327, de 22 de diciembre de 2000. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- [15] DOCE L348, de 24 de diciembre de 2008. Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modificada la Directiva 2000/60/CE.

- [16] DOCE de 15 de diciembre de 2001. Decisión nº 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.
- [17] http://www.magrama.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/aguas-superficiales/red_sustancias peligrosas.aspx (consultada en febrero de 2013).
- [18] Rodríguez-Mozaz, S.; López de Alda, M.J.; Barceló, D. "Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography–mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water". *Journal of Chromatography A* 1152 (2007) 97-115.
- [19] Oulton, R.L.; Kohn, T.; Cwiertny, D.M. "Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: A survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management". *Journal of Environmental Monitoring* 12 (2010) 1956-1978.
- [20] Verlicchi, P.; Al Aukidy, M.; Zambello, E. "Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review". *Science of the Total Environment* 429 (2012) 123-155.
- [21] Muñoz, I.; López-Doval, J.C.; Ricart, M.; Villagrasa, M.; Brix, R.; Geiszinger, A.; Ginebreda, A.; Guasch, H.; López De Alda, M.J.; Romani, A.M.; Sabater, S.; Barceló, D. "Bridging levels of pharmaceuticals in River water with biological community structure in the Llobregat River basin (Northeast Spain)". *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (2009) 2706-2714.
- [22] Hazelton, P.D.; Cope, W.G.; Mosher, S.; Pandolfo, T.J.; Belden, J.B.; Barnhart, M.C.; Bringolf, R.B. "Bringolf Fluoxetine alters adult freshwater mussel behavior and larval metamorphosis". *Science of the Total Environment* 445-446 (2013) 94-100.
- [23] Pomati, F.; Castiglioni, S.; Zuccato, E.; Fanelli, R.; Vigetti, D.; Rossetti, C.; Calamari, D. "Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells". *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 2442-2447.
- [24] Zegura, B.; Heath, E.; Cernoša, A.; Filipic, M. "Combination of in vitro bioassays for the determination of cytotoxic and genotoxic potential of wastewater, surface water and drinking water samples". *Chemosphere* 75 (2009) 1453-1460.
- [25] http://news.bbc.co.uk/2/hi/uk_news/3882159.stm (consultada en febrero de 2013).

- [26] http://usatoday30.usatoday.com/news/nation/2008-03-10-drugs-tap-water_N.htm (consultada en febrero de 2013)
- [27] http://elpais.com/diario/2009/10/28/sociedad/1256684408_850215.html (consultada en febrero de 2013).
- [28] <http://www.abc.es/sociedad/20121126/abci-trazas-nicotina-agua-embotellada-201211261705.html> (consultada en febrero de 2013).
- [29] <http://www.elmundo.es/elmundo/2013/02/14/ciencia/1360867282.html> (consultada en febrero de 2013).
- [30] European Commission (EC). "Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. COM(2011)876", 2011.
- [31] DOCE nº L 135, del 30 de mayo de 1991. Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- [32] Ministerio de Medio Ambiente del Gobierno de España "Plan Nacional de Calidad de las Aguas: Saneamiento y Aprovechamiento, 2007-2015".
- [33] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino del Gobierno de España "Plan Nacional de Reutilización de Aguas. Version preliminar del Plan", 2010.
- [34] Prat, N.; Rieradevall, M.; Barata, C.; Munné, A. "The combined use of metrics of biological quality and biomarkers to detect the effects of reclaimed water on macroinvertebrate assemblages in the lower part of a polluted Mediterranean river (Llobregat River, NE Spain)". *Ecological Indicators* 24 (2013) 167-176.
- [35] BOE 294, de 8 de diciembre. Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de reutilización de las aguas depuradas.
- [36] Rebhun, M. "Desalination of reclaimed wastewater to prevent salinization of soils and groundwater". *Desalination* 160 (2004) 143-149.
- [37] Candela, L.; Fabregat, S.; Josa, A.; Suriol, J.; Vigués, N.; Mas, J. "Assessment of soil and groundwater impacts by treated urban wastewater reuse. A case study: Application in a golf course (Girona, Spain)". *Science of the Total Environment* 374 (2007) 26-35.
- [38] Koivunen, J.; Siitonen, A.; Heinonen-Tanski, H. "Elimination of enteric bacteria in biological-chemical wastewater treatment and tertiary filtration units". *Water Research* 37 (2003) 690-698.

- [39] Scott, T.M.; McLaughlin, M.R.; Harwood, V.J.; Chivukula, V.; Levine, A.; Gennaccaro, A.; Lukasick, J.; Farrah, S.R.; Rose, J.B. "Reduction of pathogens, indicator bacteria, and alternative indicators by wastewater treatment and reclamation processes". *Water Science and Technology: Water Supply* 3 (2003) 247-252.
- [40] Fatta-Kassinos, D.; Kalavrouziotis, I.K.; Koukoulakis, P.H.; Vasquez, M.I. "The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment". *Science of the Total Environment* 409 (2011) 3555-3563.
- [41] Wu, C.; Spongberg, A.L.; Witter, J.D.; Fang, M.; Czajkowski, K.P. "Uptake of pharmaceutical and personal care products by soybean plants from soils applied with biosolids and irrigated with contaminated". *Water Environmental Science and Technology* 44 (2010) 6157-6161.
- [42] Shenker, M.; Harush, D.; Ben-Ari, J.; Chefetz, B. "Uptake of carbamazepine by cucumber plants - A case study related to irrigation with reclaimed wastewater". *Chemosphere* 82 (2011) 905-910.
- [43] Kong, W.D.; Zhu, Y.G.; Liang, Y.C.; Zhang, J.; Smith, F.A.; Yang, M. "Uptake of oxytetracycline and its phytotoxicity to alfalf (*Medicago sativa* L.)". *Environmental Pollution* 147 (2007) 187-193.
- [44] OECD Guideline for the Testing of Chemicals. Proposal for a new Guideline. "Phototransformation of Chemicals in Water – Direct Photolysis", 2007.
- [45] Richard, C.; Halle, A.; Brahmia, O.; Malouki, M.; Halladja, S. "Auto-remediation of surface waters by solar-light: Photolysis of 1-naphthol, and two herbicides in pure and synthetic waters". *Catalysis Today* 124 (2007) 82-87.
- [46] <http://www.psa.es> (consultada en febrero de 2013).
- [47] Robert, D.; Malato, S. "Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification". *The Science of the Total Environment* 291 (2002) 85-97.
- [48] Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends". *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59.
- [49] Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A. "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review". *Science of the Total Environment* 409 (2011) 4141-4166.

- [50] Prieto-Rodriguez, L.; Miralles-Cuevas, S.; Oller, I.; Fernandez-Ibáñez, P.; Agüera, A.; Blanco, J.; Malato, S. "Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents". *Applied Catalysis B: Environmental* 128 (2012) 119-125.
- [51] Frontistis, Z.; Daskalaki, V.M.; Hapeshi, E.; Drosou, C.; Fatta-Kassinos, D.; Xekoukoulotakis, N.P.; Mantzavinos, D. "Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UVA/TiO₂ photocatalysis" *Journal of Environmental Management* 98 (2012) 168-17.
- [52] Postigo, C.; Sirtori, C.; Oller, I.; Malato, S.; Maldonado, M.I.; López de Alda, M.; Barceló, D. "Photolytic and photocatalytic transformation of methadone in aqueous solutions under solar irradiation: Kinetics, characterization of major intermediate products and toxicity evaluation". *Water Research* 45 (2011) 4815-4826.
- [53] Radjenovic, J.; Sirtori, C.; Petrovic, M.; Barceló, D.; Malato, S. "Characterization of intermediate products of solar photocatalytic degradation of ranitidine at pilot-scale". *Chemosphere* 79 (2010) 368-376.
- [54] Bernabeu, A.; Vercher, R.F.; Santos-Juanes, L.; Simón, P.J.; Lardín, C.; Martínez, M.A.; Vicente, J.A.; González, R.; Llosá, C.; Arques, A.; Amat, A.M. "Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents". *Catalysis Today* 161 (2011) 235-240.
- [55] Prieto-Rodriguez, L.; Miralles-Cuevas, S.; Oller, I.; Agüera, A.; Puma, G.L.; Malato, S. "Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations". *Journal of Hazardous Materials* 211– 212 (2012) 131-137.
- [56] Broséus, R.; Vincent, S.; Aboulfadl, K.; Daneshvar, A.; Sauvé, S.; Barbeau, B.; M. Prévost, M. "Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment". *Water Research* 43 (2009) 4707-4717.
- [57] Ikehata, K.; Naghashkar, J.; El-Din, M.G. "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review". *Ozone Science and Engineering* 28 (2006) 353-415.
- [58] Tanaka, K.; Abe, K.; Hisanaga, T. "Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 101 (1996) 85-87.

[59] Sánchez, L.; Peral, J.; Domenech, X. "Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation". *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 59-65.

[60] Rodríguez, E.M.; Fernández, G.; Álvarez, P.M.; Beltrán, F.J. "TiO₂ and Fe(III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water". *Water Research* 46 (2012) 152-166.

[61] Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; Rey, A.; García-Araya, J.F.; "Kinetic studies on black light photocatalytic ozonation of diclofenac and sulfamethoxazole in water". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 4533-4544.



Capítulo 3.
Métodos y técnicas experimentales

En este capítulo se indican los reactivos empleados y se describen las instalaciones experimentales utilizadas para llevar a cabo los estudios de degradación de contaminantes en agua. Además, se exponen, de forma detallada, las técnicas analíticas empleadas.

3.1. REACTIVOS EMPLEADOS

En la Tabla 3.1 se recogen los productos químicos empleados, la pureza de los mismos y la casa comercial que los suministró.

Tabla 3.1. Productos químicos empleados.

Producto químico	Fórmula	Pureza	Fabricante
Acetaminofeno	C ₈ H ₉ NO ₂	99%	Sigma Aldrich
Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	PAI-ACS (HPLC-gradiente)	Panreac Química S.L.U.
Ácido acético glacial	C ₂ H ₄ O ₂	100 %	Merck
Ácido clorhídrico	HCl	37%	Panreac Química S.L.U.
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	98%	Panreac Química S.L.U.
Ácido maleico	C ₄ H ₄ O ₄	99%	Panreac Química S.L.U.
Ácido ortofosfórico	H ₃ PO ₄	85%	Panreac Química S.L.U.
Ácido oxálico dihidratado	C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O	99%	Panreac Química. S.L.U.
Ácido perclórico	HClO ₄	70%	Panreac Química S.L.U.
Ácido propiónico	C ₃ H ₆ O ₂	99%	Panreac Química S.L.U.
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	95 - 98 %.	Panreac Química S.L.U.
Agua de peptona	-	-	Biocult
Agua destilada	-	-	Planta de destilación en PSA
Agua ultrapura	-	Milli-Q Millipore	Millipore
Aire sintético	-	21% O ₂ ± 0,5%	Abelló Linde S.A.
Aire sintético	-	21% O ₂ ± 1%	Hidrocarburos metálicos. S.A.
Atenolol	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	99%	Sigma Aldrich
Azida de sodio	NaN ₃	99,5%	Sigma-Aldrich
Bacterias <i>Vibrio fischeri</i> liofilizadas NRRL B-11177	-	-	MACHEREY-NAGEL
Benzoquinona	C ₆ H ₄ O ₂	98%	Merck
Caldo m-Endo	-	-	Millipore
Caldo m-FC com ácido rosólico	-	-	Millipore
Carbón Hydriffin P110	-	-	Lurgi
Carbonato de sodio anhidro	Na ₂ CO ₃	> 99%	Fluka Biochemika
Carbonato de sodio anhidro	Na ₂ CO ₃	PA-ISO	Panreac Química S.L.U.
Carbonato monoácido de potasio	KHCO ₃	99,5%	Sigma-Aldrich

Tabla 3.1 (continuación). Productos químicos empleados.

Producto químico	Fórmula	Pureza	Fabricante
Carbonato monoácido de sodio	NaHCO ₃	99,5%	Sigma-Aldrich
Cloruro de calcio dihidratado	CaCl ₂ ·2H ₂ O	99%	Panreac Química S.L.U.
Cloruro de cobalto hexahidratado	CoCl ₂ ·6H ₂ O	99%	Panreac Química S.L.U.
Cloruro de potasio	KCl	99%	Panreac Química S.L.U.
Cloruro de sodio	NaCl	> 99%	Panreac Química S.L.U.
Cubetas test LCK 238 LatoN para análisis de nitrógeno total	-	-	Hach Lange
Cubetas test LCK 414 para análisis de DQO			Hach Lange
<i>Daphnia magna</i> Daphtoxkit F™	-	-	Creasel BVBA
Diclofenaco de sodio	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NaO ₂		Sigma Aldrich
Dicromato de potasio	K ₂ Cr ₂ O ₇	99,9%	Panreac Química S.L.U.
Dihidrogenofosfato de potasio	KH ₂ PO ₄	> 98%	Panreac Química S.L.U.
Dióxido de titanio Aeroxide P25	TiO ₂	-	Evonik
Dodecil sulfato de sodio	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	99 %	Sigma Aldrich
Etanol	C ₂ H ₆ O	99,5%	Panreac Química S.L.U.
Extracto de carne CULTIMED	-	-	Panreac Química S.L.U.
1,10-Fenantrolina monohidrato	C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O	99%	Sigma Aldrich
Fenol	C ₆ H ₆ O	> 99%	Fluka
Fluoruro de amonio	NH ₄ F	>98%	Sigma Aldrich
Fluoruro de sodio	NaF	> 99%	Panreac Química S.L.U.
Ftalato ácido de potasio	KHC ₈ H ₄ O ₄	PA-ISO	Panreac Química S.L.U.
Helio comprimido	He	> 99,999%	Abelló Linde S.A.
Hexametafosfato de sodio (calgón)	(NaPO ₃) ₆	65-70%	Panreac Química S.L.U.
Hidroclorotiazida	C ₇ H ₈ ClN ₃ O ₄ S ₂	99%	Sigma Aldrich
Hidrogenofosfato de potasio	K ₂ HPO ₄	> 98 %	Panreac Química S.L.U.
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	30%	Panreac Química S.L.U.
Hidróxido de calcio	Ca(OH) ₂	> 95%	Panreac Química S.L.U.
Hidróxido de sodio	NaOH	97%	Panreac Química S.L.U.
Índigo Carmín	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	98%	Sigma Aldrich
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	99,5%	Panreac Química S.L.U.
Ketorolaco tris sal	C ₁₅ H ₁₃ NO ₃ ·C ₄ H ₁₁ NO ₃	>99 %	Sigma Aldrich
Kit LCK 349 para análisis de fósforo y fostatos	-	-	Hach Lange

Tabla 3.1 (continuación). Productos químicos empleados.

Producto químico	Fórmula	Pureza	Fabricante
Metanol	CH ₃ OH	PA-ISO	Panreac Química S.L.U.
Metoprolol tartrato	C ₃₀ H ₅₀ N ₂ O ₆	> 98%	Sigma-Aldrich
Molibdato amónico	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	99,3-101,3%	Panreac Química S.L.U.
N-aliltiurea	C ₄ H ₈ N ₂ O	> 98 %	Panreac Química S.L.U.
Nitrato de sodio	NaNO ₃	99%	Panreac Química S.L.U.
Nitrito de sodio	NaNO ₂	98%	Panreac Química S.L.U.
Nitrógeno comprimido	N ₂	> 99,999 %	Linde
Nitrógeno comprimido	N ₂	99,9992 %	Carbueros Metálicos
Óxido de hierro (II, III)	Fe ₃ O ₄	-	Bendix S.L.U.
Ofloxacina	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	99%	Sigma Aldrich
Oxígeno comprimido	O ₂	> 99,95 %	Abelló Linde, S.A.
Oxígeno comprimido	O ₂	99,995 %	Air Liquide S.A.
Peptona de carne CULTIMED	-	-	Panreac Química S.L.U.
Perclorato férrico	Fe(ClO ₄) ₃ ·9H ₂ O	calidad analítica	Alfa Aesar
Perclorato ferroso	Fe(ClO ₄) ₂ ·8H ₂ O	-	Alfa Aesar
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	33 % p/v	Merck
Piruvato de sodio	C ₃ H ₃ NaO ₃	99%	Sigma-Aldrich
Reactivo Folin-Ciocalteu	-	2N respecto al ácido	Fluka Biochemika
Reactivo para análisis fotométrico de hierro, Spectroquant	-	-	Merck
Sulfato de aluminio octadecahidratado	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	> 98 %	Panreac Química S.L.U.
Sulfato de calcio dihidratado	CaSO ₄ ·2H ₂ O	> 98%	Panreac Química S.L.U.
Sulfato de magnesio heptahidratado	MgSO ₄ ·7H ₂ O	> 99 %	Panreac Química S.L.U.
Sulfato de potasio	K ₂ SO ₄	99%.	Panreac Química S.L.U.
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	> 99%	Panreac Química S.L.U.
Sulfato de titanio en disolución sulfúrica	Ti ₂ (SO ₄) ₃	20% en 2% de H ₂ SO ₄	Alfa Aesar
Sulfatometoxazol	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	> 98%	Fluka
Sulfito de sodio	Na ₂ SO ₃	95%	Panreac Química S.L.U.
Tiron	C ₆ H ₄ Na ₂ O ₈ S ₂ ·H ₂ O	-	Sigma Aldrich
Tert-butanol	C ₄ H ₁₀ O	>99,5%	Sigma Aldrich
Test comercial para análisis de NH ₄ ⁺ , Spectroquant	-	-	Merck
Tetraetoxisilano	SiC ₈ H ₂₀ O ₄	99%	Panreac Química S.A
Tetrabutyl titanato	Ti(C ₄ H ₈ O) ₄	98%	Panreac Química S.A
Tiosulfato de sodio pentahidratado	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	> 99%	Panreac Química S.L.U.

Tabla 3.1 (continuación). Productos químicos empleados.

Producto químico	Fórmula	Pureza	Fabricante
Trimetoprima	$C_{14}H_{18}N_4O_3$	99%	Sigma Aldrich
Urea	CH_4N_2O	> 99%	Panreac Química S.L.U.
Yoduro de potasio	KI	100%	Panreac Química S.L.U.

3.2. EQUIPOS E INSTALACIONES EXPERIMENTALES

En este apartado se describen de forma detallada las instalaciones experimentales empleadas y el procedimiento general de uso de las mismas.

3.2.1. Determinaciones cinéticas

a) Ensayos de ozonización

Para la determinación de parámetros cinéticos de ozonización de productos farmacéuticos (coeficiente estequiométrico y constante cinética), se hizo uso de la instalación esquematizada en la Figura 3.1 .

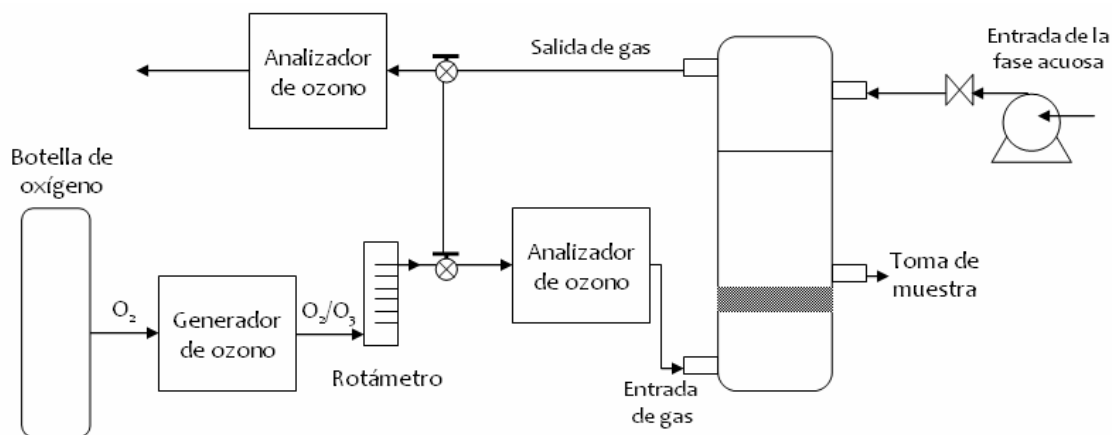


Figura 3.1. Instalación para los ensayos de ozonización empleada en determinaciones cinéticas.

El contacto gas-líquido se realizaba en una columna de burbujas consistente en un reactor tubular de 5 cm de diámetro y 20 cm de altura, trabajando en régimen continuo respecto al gas (mezcla de oxígeno/ozono) y discontinuo respecto al líquido (disolución acuosa). La columna constaba de una camisa de refrigeración que mantenía la temperatura de trabajo en $20 \pm 0,5$ °C. Con ayuda de un rotámetro se fijaba el caudal de gas alimentado, que era introducido por la parte inferior de la columna a través de una placa porosa que facilitaba su difusión. El gas efluente abandonaba la columna por una salida lateral situada en la parte superior del mismo.

El ozono se generaba *in situ* haciendo pasar una corriente de oxígeno comercial a través de un sistema generador de ozono (Sander modelo 301.7). La concentración de ozono de la corriente gaseosa a la entrada del reactor se medía continuamente con un analizador de ozono (Ozomat GM-6000-RTI), mientras que la concentración de salida se medía y registraba en otro analizador (Ozomat GM-6000-PRO).

La disolución acuosa de compuesto farmacéutico se cargaba al reactor con ayuda de una bomba peristáltica (Masterflex modelo 7518-00).

b) Reactor fotoquímico

Las constantes cinéticas de las reacciones entre el radical HO \cdot y algunos compuestos farmacéuticos se determinaron mediante fotólisis en presencia de peróxido de hidrógeno. Para ello, se empleó una instalación como la que se esquematiza en la Figura 3.2, compuesta por un reactor fotoquímico tubular de vidrio borosilicatado dotado de encamisado para su refrigeración, al objeto de mantener la temperatura en el seno de reacción en 22-25 °C. El diseño del reactor permite acoplar en su parte central un pozo de cuarzo en el que se introducía una lámpara de mercurio de baja presión que emite principalmente a la longitud de onda de 254 nm (Heraeus, modelo TNN 15/35, 15 W). La intensidad de la radiación que llega al seno de la disolución, determinada mediante actinometría empleando H $_2$ O $_2$ como actinómetro, resultó ser de $4,61 \times 10^{-6}$ einstein L $^{-1}$ s $^{-1}$ [1]. Al objeto de homogeneizar el medio de reacción, el reactor descansaba sobre un agitador magnético (Agimatic-E, P. Selecta®) que inducía el movimiento a una barra magnética recubierta de teflón situada en el interior del recipiente.

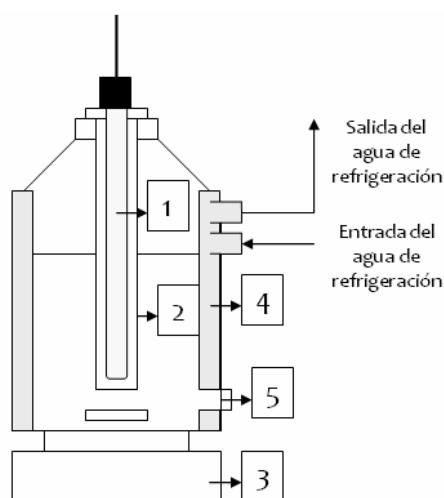


Figura 3.2. Reactor fotoquímico empleado en determinaciones cinéticas. 1: lámpara UV-C; 2: camisa de cuarzo; 3: agitador magnético; 4: refrigeración; 5: toma de muestra.

En esta instalación también se llevó a cabo la determinación, mediante fotodegradación competitiva, del rendimiento cuántico de la fotólisis directa de compuestos farmacéuticos a 254 nm, utilizando fenol como compuesto de referencia.

3.2.2. Determinación de isotermas de adsorción

Para la determinación de las isotermas de adsorción de los compuestos farmacéuticos sobre TiO₂ Aeroxide P25 se empleó un baño UNITRONIC Orbital (SELECTA) provisto de controladores de temperatura y velocidad de agitación. En todos los casos la temperatura se fijó en 20 °C y la velocidad en 100 vaivenes por minuto.

3.2.3. Ensayos en los que se empleó luz negra

a) Ensayos de fotólisis y oxidación fotocatalítica (TiO₂/UVA)

Los ensayos de degradación fotolítica y fotocatalítica de productos farmacéuticos en los que se utiliza como fuente radiación lámparas de luz UVA cercana al visible (luz negra), se realizaron en una instalación como la que se muestra de forma esquemática en la Figura 3.3.

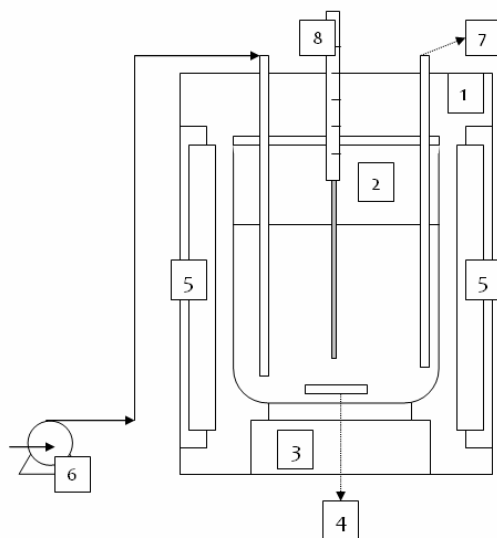


Figura 3.3. Instalación para ensayos de fotólisis y de oxidación fotocatalítica (TiO₂/UVA). 1: carcasa de madera; 2: reactor de vidrio; 3: agitador magnético; 4: barra magnética; 5: lámparas de luz negra y soporte; 6: sistema de alimentación de gases; 7: toma de muestra; 8: termómetro.

La instalación constaba de una carcasa de madera pintada de color negro de dimensiones 50×30×30 cm en cuyo interior se situaba el reactor, consistente en un recipiente cilíndrico de vidrio borosilicatado de 4 L de capacidad (24 cm de altura y 15 cm de diámetro) que contenía la disolución del producto o de la mezcla de productos a degradar. Este recipiente descansaba

sobre un agitador magnético (Agimatic-E, P. Selecta®) que inducía el movimiento a una barra magnética recubierta de teflón situada en el interior del recipiente, al objeto de proporcionar agitación y conseguir una buena mezcla del medio de reacción. En dos esquinas opuestas de la carcasa se situaban las lámparas de luz negra (LAMP15TBL HQPOWER™ de 15 W de potencia nominal cada una de ellas, de dimensiones 45 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro, fabricadas por Velleman®), a una distancia de 4 cm del recipiente que contenía la disolución. La instalación experimental disponía además de un sistema de alimentación de gases con el que se burbujeaba aire directamente a la disolución, así como de un termómetro de contacto para medida de temperatura y de una sonda de pH. La toma de muestras se realizaba por la parte superior del reactor.

Este reactor también se empleó, con las lámparas apagadas, para llevar a cabo ensayos de adsorción de los compuestos farmacéuticos en disolución acuosa sobre TiO₂ Aeroxide P25.

b) Ensayos de ozonización, ozonización fotolítica (sistema O₃/UVA) y ozonización fotocatalítica (sistema O₃/TiO₂/UVA)

La instalación utilizada en los ensayos en los que se empleó ozono y luz negra es similar a la descrita en el apartado anterior (ver Figura 3.3), si bien el reactor estaba provisto de una tapa esmerilada para evitar fugas de gas, y se disponía de un sistema de generación de ozono y un equipo de análisis y destrucción de ozono gaseoso. En la Figura 3.4 se muestra un esquema de dicha instalación.

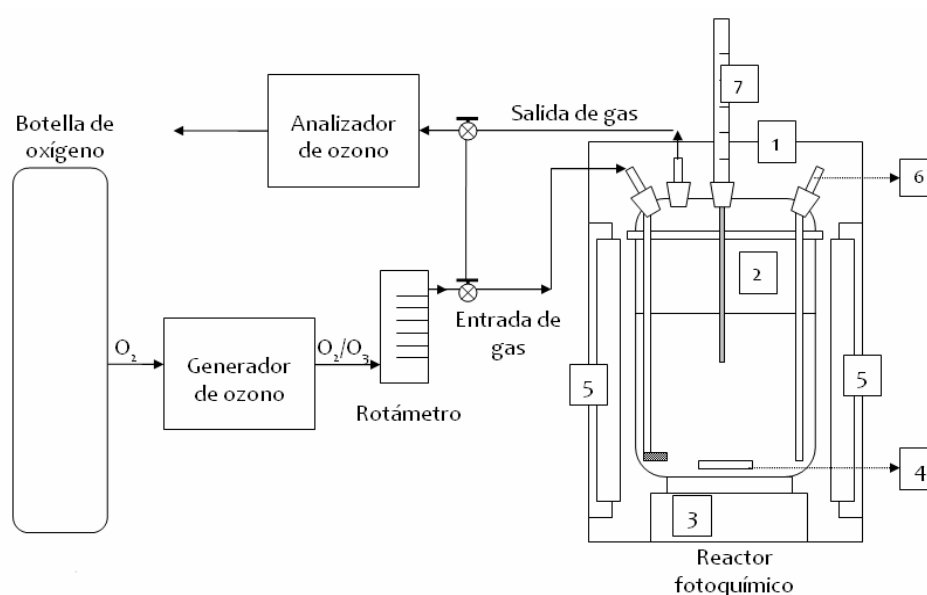


Figura 3.4. Instalación para ensayos de ozonización fotolítica (sistema O₃/UVA) y ozonización fotocatalítica (sistema O₃/TiO₂/UVA). 1: carcasa de madera; 2: recipiente de vidrio; 3: agitador magnético; 4: barra magnética; 5: lámparas de luz negra y soporte; 6: toma de muestra; 7: termómetro.

c) Ensayos para determinar la actividad fotocatalítica de los catalizadores magnéticos preparados

En la Figura 3.5 se muestra un esquema de la instalación empleada para llevar a cabo los experimentos encaminados a determinar, mediante estudios de degradación fotocatalítica de atenolol (ATN) en disolución acuosa empleando luz negra, la actividad fotocatalítica de los materiales preparados.

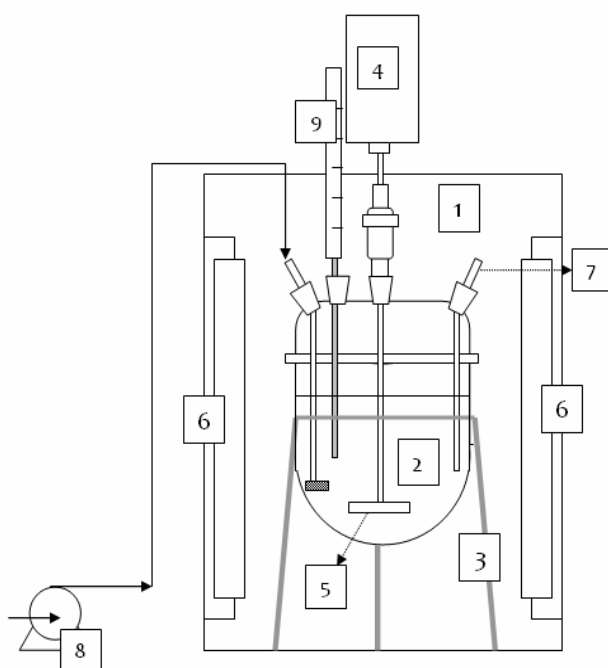


Figura 3.5. Instalación para ensayos de oxidación fotocatalítica (TiO_2/UVA) empleada en el estudio de la actividad fotocatalítica de catalizadores magnéticos. 1: carcasa de madera; 2: recipiente de vidrio; 3: soporte para el recipiente de vidrio; 4: agitador mecánico de varilla; 5: varilla de teflón; 6: lámparas de luz negra y soporte; 7: toma de muestras; 8: sistema de alimentación de gases; 9: termómetro.

La instalación esquematizada en la Figura 3.5 es muy similar a la descrita en el apartado 3.2.3.a (ver Figura 3.3), diferenciándose de la misma en las dimensiones del reactor (un tanque de vidrio borosilicatado de fondo redondo de 0,8 L de capacidad); el sistema de agitación (un agitador mecánico de varilla Heidolph RZR 2020 con varilla de teflón de 50 cm); y el número de lámparas (cuatro lámparas LAMP15TBL HQPOWER™, una en cada esquina de la carcasa, situadas a una distancia de 5 cm del reactor).

3.2.4. Ensayos de ozonización, fotocátalisis solar y combinación secuencial ozono-fotocátalisis solar (Plataforma Solar de Almería)

Los ensayos de ozonización, fotocátalisis solar y combinación secuencial de ambos sistemas, realizados en la Plataforma Solar de Almería (37° 05' 27,8" Latitud Norte y 2° 21' 19" Longitud Oeste), se llevaron a cabo en las instalaciones que se describen a continuación.

a) Ensayos de ozonización

Los ensayos de ozonización se realizaron en una instalación como la representada de forma esquemática en la Figura 3.6. Para el contacto gas-líquido se disponía de un reactor tubular de PVC de 180 cm de altura y de 50 L de capacidad, que funcionaba en régimen continuo respecto al gas (mezcla de oxígeno y ozono) y discontinuo respecto al líquido (disolución acuosa de productos farmacéuticos). El ozono empleado se generaba *in situ*, haciendo pasar una corriente de oxígeno comercial a través de un sistema generador de ozono (TRAILIGAZ Labo 5 LOX). El gas se introducía por la parte inferior de la columna de burbujas a través de una placa porosa que facilitaba su difusión, regulándose el caudal de gas entre 100 y 200 Lh⁻¹ con ayuda de un rotámetro (Comaquinsa, modelo R-003 PVC). El gas efluente abandonaba la columna por una salida lateral situada en la parte superior de la misma y era dirigido hacia un analizador de ozono en línea (BMT Messtechnik GMBH, modelo BMT964). Tras la medida, el gas residual se trataba mediante un destructor de ozono (TRAILIGAZ). Por otro lado, la corriente líquida se recirculaba continuamente a la columna con ayuda de una bomba centrífuga (PAN WORLD modelo NH-100PX).

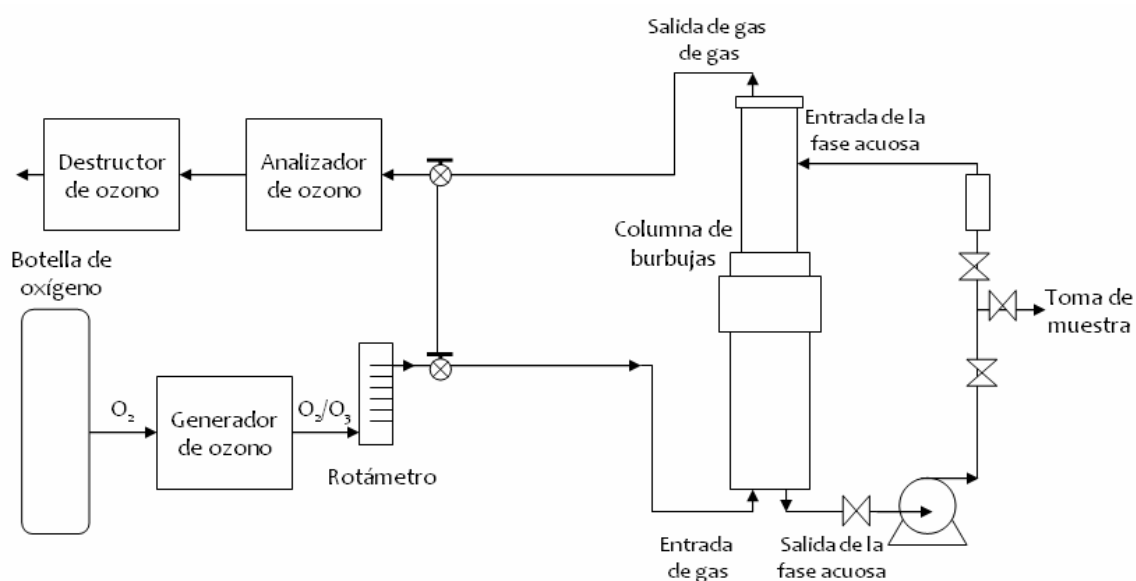


Figura 3.6. Instalación experimental para los ensayos de ozonización desarrollados en la PSA.

b) Ensayos de fotocátalisis solar

Los experimentos de fotocátalisis solar se realizaron en una planta piloto como la esquematizada en la Figura 3.7. La planta consta de dos módulos de colectores cilindros parabólicos (CPC) conectados en serie, conformado cada módulo por 12 tubos de vidrio borosilicatado (diámetro interno 30,0 mm, diámetro externo 31,8 mm, longitud 1,41 m), con sus respectivos espejos CPC de aluminio anodizado. La superficie total de apertura del sistema es de 3,08 m² y el volumen irradiado es de 22 L, si bien en esta ocasión los ensayos se realizaron empleando sólo los 10 tubos superiores de ambos módulos, de manera que el área total iluminada fue de 2,57 m² y el volumen irradiado de 18,3 L. Todo el sistema reposa sobre una estructura de aluminio inclinada 37°. En todos los casos el volumen de trabajo fue de 35 L. El líquido a tratar se alojaba en un tanque de vidrio que, con ayuda de una bomba centrífuga (PAN WORLD modelo NH-50PX-X 45 W), era impulsado a través de los tubos con un caudal de 15-24 Lmin⁻¹. Con ayuda de un radiómetro (KIPP&ZONEN modelo CUV 3) montado sobre una plataforma inclinada 37° se medía continuamente la radiación UV solar que llegaba superficie del reactor.

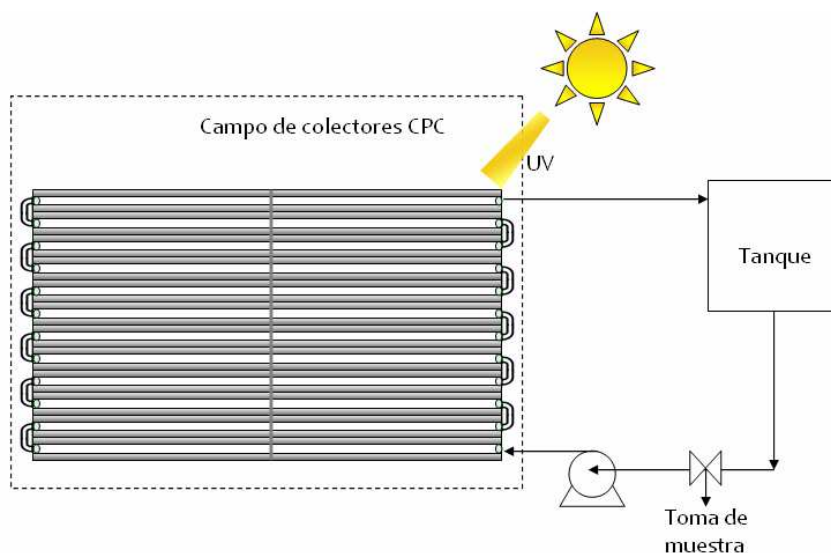


Figura 3.7. Instalación experimental para los ensayos de fotocátalisis solar desarrollados en la PSA.

3.2.5. Ensayos de fotocátalisis solar y ozonización fotocatalítica solar en régimen discontinuo con respecto al agua a tratar

La instalación utilizada para el estudio de los sistemas de tratamiento que combinan ozono, radiación solar y/o TiO₂ se esquematiza en la Figura 3.8. La misma consta de un reactor solar formado por 4 tubos de vidrio borosilicatado de bajo contenido en hierro (32 mm de diámetro,

1,4 mm de espesor y 750 mm de largo, conectados en serie mediante codos), con sus correspondientes espejos de óptica CPC de aluminio anodizado, siendo la superficie total de captación de 0,25 m² (1,8 L de volumen irradiado). Todas las tuberías y válvulas están fabricadas en polipropileno. El sistema descansa sobre una estructura de aluminio con ruedas, inclinada 45° sobre la horizontal (latitud de la ciudad de Badajoz: 38° 52' 59" Latitud Norte).

A la entrada de los tubos de vidrio el reactor dispone de placas porosas que permiten la alimentación de gases (aire o aire/ozono) al reactor. El líquido a tratar se alojaba en un tanque de polipropileno de 7 L que se puede hacer hermético y que actuaba además como separador gas-líquido. Con ayuda de una bomba PAN WORLD NH-5PX-D se impulsaba el líquido a través del sistema, siendo el caudal de trabajo de 5-6,7 Lmin⁻¹. Por otra parte, el equipo consta de un radiómetro UVA de banda ancha ACADUS85, conectado a un cuadro de mandos que registra la temperatura, la intensidad de la radiación UVA instantánea y la energía UVA con que ha sido irradiada la superficie de apertura desde el inicio de la experiencia.

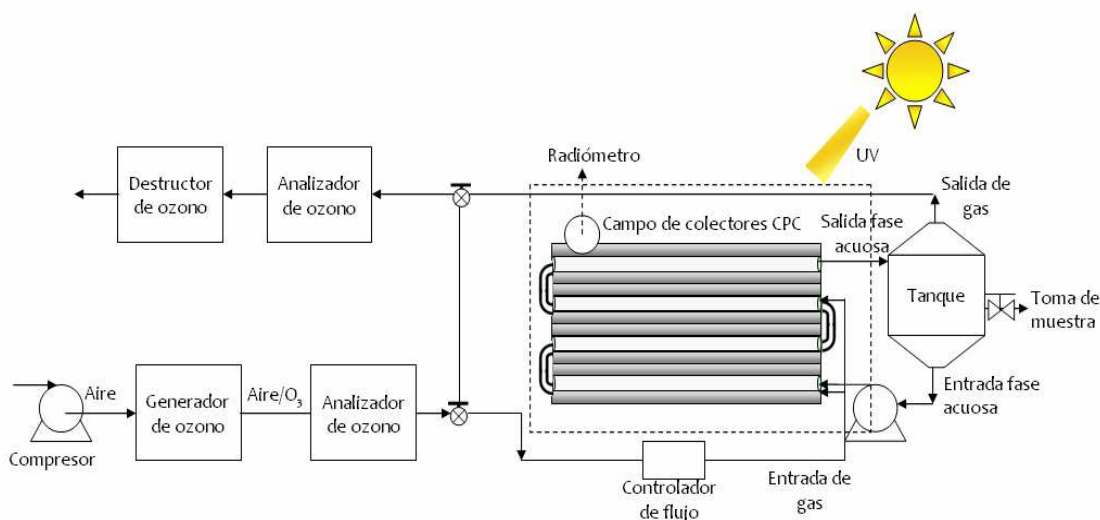


Figura 3.8. Instalación para los ensayos de sistemas que combinan simultáneamente radiación solar, ozono y TiO₂.

En los ensayos en los que se empleó ozono, éste se generaba a partir de aire en un ozonizador refrigerado por agua ProMinent OZONFILT OZVa1, capaz de producir una corriente de 250 Lh⁻¹ con concentraciones de ozono variables entre 0 y 30 gm⁻³. Con ayuda de un compresor (Pintuc Compresores modelo Extreme 3, con una potencia de 1,5 CV y capaz de generar una presión máxima de 8 bares), se alimentaba aire atmosférico, previamente filtrado y desecado mediante un purificador de aire Sagola 5000 (caudal máximo de aire de 2500 Lmin⁻¹; presión máxima de 12 bares) seguido de un depósito con sílica gel, al ozonizador.

El caudal de gas que entraba al reactor se fijaba en el valor deseado mediante un controlador de caudal Alicat Scientific MC-10SLPM-D cuyo rango de operación se encuentra entre 0,5 y 2 Lmin⁻¹. La concentración de ozono en dicha corriente se analizaba en continuo con un analizador de ozono Anseros Ozomat GM-6000-RTI. Por su parte, un equipo Anseros Ozomat GM-6000-PRO analizaba la concentración de ozono a la salida del reactor, siendo a continuación el gas de salida enviado a un sistema de destrucción termocatalítica de ozono (Anseros CAT-1500).

3.2.6. Tratamiento en continuo de un efluente secundario de EDAR a nivel de planta piloto

Los procesos de adsorción y oxidación en régimen continuo del efluente secundario de la EDAR de Badajoz se llevaron a cabo en una planta piloto instalada en las dependencias del área de Ingeniería Química de la Universidad de Extremadura, diseñada para trabajar con un caudal máximo de 1,2 m³ de agua al día. La planta se encuentra semi-automatizada, permitiendo el control de los equipos y la dosificación de los reactivos a través de un ordenador conectado a un autómatas (control lógico programable, PLC). En la Figura 3.9 se representa en un diagrama de flujo las distintas unidades empleadas.

A continuación se describen las características más importantes de dichas unidades:

a) Sistema de carga y almacenamiento del efluente de EDAR

El agua se transportaba en un camión desde la EDAR hasta las instalaciones de la planta piloto y se bombeaba mediante una bomba centrífuga LOWARA ceam 120/5/A hasta un depósito de cabeza de polipropileno de 1 m³ de capacidad provisto de un agitador de paletas y de un difusor a través del que se insuflaba al tanque aire proveniente de un compresor (Pintuc Compresores, modelo Extreme 3).

b) Sistema de alimentación de la planta

El agua se alimentaba a la planta desde el depósito de cabeza empleando una bomba de precisión ProMinent Sigma/2 con caudal regulable entre 10 y 80 Lh⁻¹. En la tubería de aspiración existen sensores para la medida de pH y temperatura y una válvula de contrapresión para evitar fluctuaciones en el flujo.

c) Filtro de arena y cámara de aireación

La planta piloto dispone de un filtro de arena que consiste en una columna de metacrilato cilíndrica (70 cm de altura y 5 cm de diámetro) rellena con arena. El flujo de agua a través del lecho era descendente.

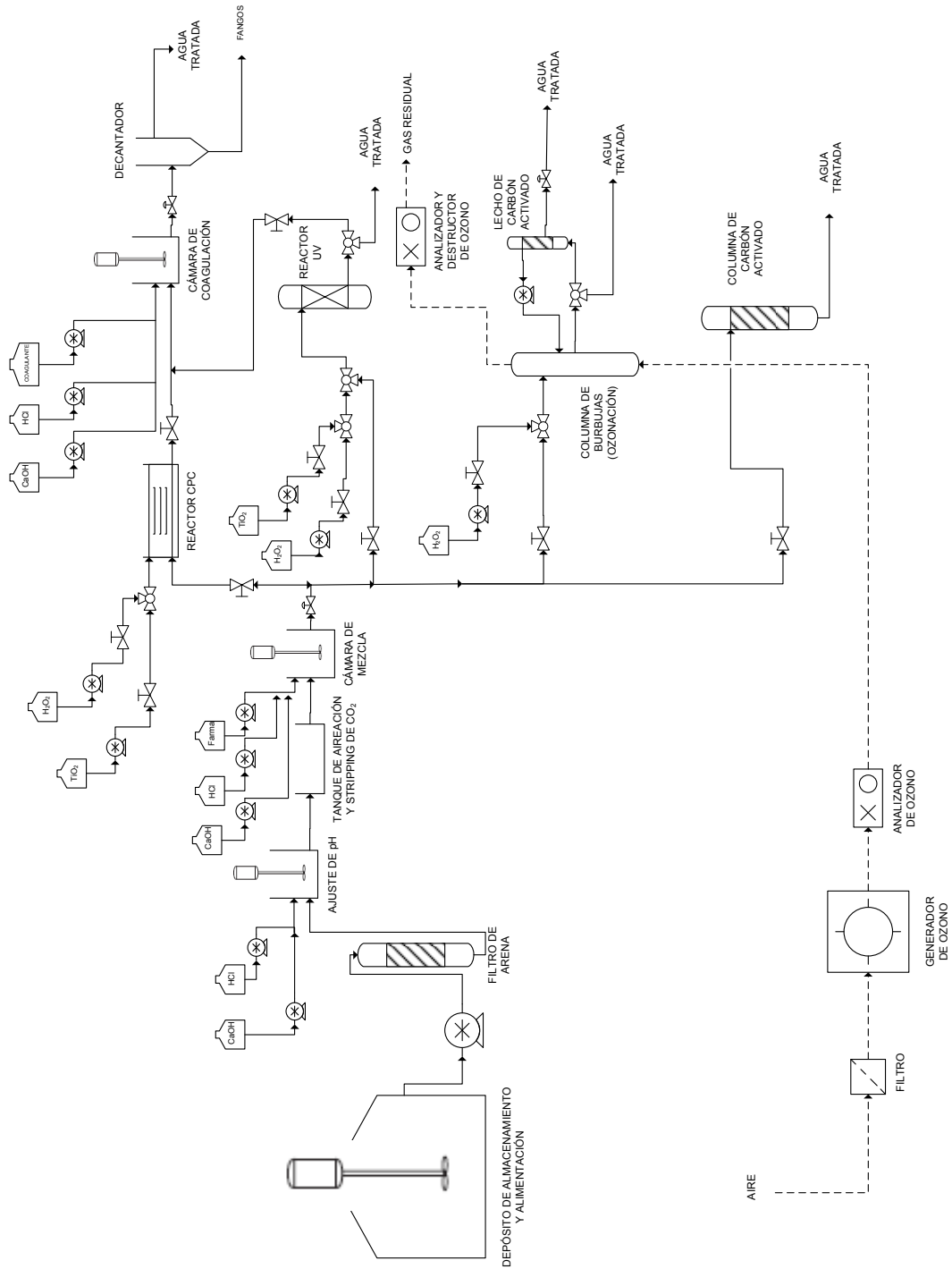


Figura 3.9. Diagrama de flujo de la planta piloto empleada en los ensayos continuos de tratamiento de un efluente secundario de EDAR dopado con productos farmacéuticos.

La instalación también cuenta con una cámara de aireación de metacrilato de 50×30×20 cm que dispone de dos difusores en su base a través de los que se alimenta aire proveniente de un compresor (Pintuc Compresores, modelo Extreme 3). La cámara dispone de un controlador automático de nivel que permite regular el tiempo de residencia del agua en la misma.

d) Cámara de mezcla

La planta piloto cuenta con una cámara de mezcla de 8 L de capacidad en la que se llevaba a cabo el ajuste de pH del agua, se dopaba con los compuestos farmacéuticos o se adicionaba reactivos. Los diferentes reactivos eran bombeados hasta la cámara de mezcla mediante bombas Prominent gamma/L, capaces de operar en el rango de caudal de trabajo de 0,05-1,5 Lh⁻¹. Estas bombas dosificadoras pueden accionarse de forma manual o automática mediante un controlador PID enlazado a un sensor de pH situado en la corriente de salida de la cámara. La cámara está provista, además, de un sistema de agitación mecánica para favorecer la mezcla entre el agua a tratar y los reactivos. Para mantener el nivel de agua en la cámara se dispone a la salida de una válvula que se regula de forma manual. A la salida de la cámara existen también una serie de válvulas y una bomba neumática ProMinent DUODOS 10pp que permiten enviar el flujo de agua hacia la unidad de operación deseada.

e) Columnas de adsorción sobre carbón activo

La planta dispone de unidades de adsorción sobre carbón activado consistente en dos columnas cilíndricas de metacrilato (35 cm de altura y 5 cm de diámetro) rellenas de carbón activado y conectadas en serie. El flujo de agua a través de las columnas era descendente.

f) Sistema de ozonización

Para la generación, control de caudal y análisis de concentración de ozono se emplearon los equipos descritos en el apartado 3.2.5: compresor de aire, generador de ozono, controlador de flujo, analizadores de ozono y destructor. El contacto gas líquido se realizaba en una columna de burbujas de vidrio (50 cm de altura y 8 cm de diámetro), en la que el nivel de líquido se regulaba mediante un controlador automático de nivel conectado a un sensor de presión hidrostática.

En los experimentos en los que también intervenía el peróxido de hidrógeno, éste se dosificaba a través de una tubería de entrada a la columna de burbujas, tras ser impulsado por una bomba Heidolph Pumpdrive 5001.

Para los ensayos de ozonización con carbón activado, a continuación de la columna de burbujas se dispuso una columna de carbón activado, similar a la descrita en el apartado anterior, y una bomba de caudal regulable Masterflex ColeParmer L15. Esta disposición

permitía recircular el efluente de la columna de burbujas a través de la columna de carbón activado.

g) Fotorreactor (radiación UVC de 254 nm)

Consiste en un reactor cilíndrico de 2,5 L de capacidad provisto de un pozo de cuarzo y una lámpara de radiación UV de 254 nm (Heraeus, modelo TNN 15/32). Mediante actinometría empleando H_2O_2 , se ha determinado una intensidad de radiación de $3,8 \times 10^{-6}$ einstein $\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$. El reactor dispone además de una placa porosa en su base a través de la cual se alimentaba una corriente de aire (50 Lh^{-1}). Mediante bombas Heidolph Pumpdrive 5001 se alimentaba al reactor una suspensión de TiO_2 Aeroxide P25.

h) Reactor solar

El reactor solar, de 2 m^2 de superficie expuesta, consta 16 tubos de borosilicato de 32 mm de diámetro, 1,4 mm de espesor y 1500 mm de largo con sus respectivos espejos CPC de aluminio anodizado. El sistema descansa sobre una plataforma de aluminio con una inclinación de 45° . El volumen máximo de trabajo es de 70 L, siendo de 15,1 L el volumen irradiado. El reactor dispone de 4 puntos de introducción de gases (aire o aire/ozono) situados a la entrada de cuatro de los tubos de vidrio. El líquido a tratar se alojaba en un tanque de polipropileno de 70 L de capacidad que se podía hacer hermético. El tanque actúa como separador gas-líquido y dispone de una salida de gases. El líquido es impulsado a través del sistema mediante una bomba de arrastre electromagnético PANWORLD 100 PX de 80 W, con un caudal de trabajo comprendido entre 20 y 30 Lmin^{-1} . Para controlar el nivel de líquido en el tanque se disponía de un sensor de nivel y una válvula de regulación conectados a un controlador PI. La unidad lleva acoplado un radiómetro UVA de banda ancha ACADUS 85-PLS conectado a un cuadro de mandos, en que puede leerse la temperatura, la intensidad de la radiación UVA instantánea y la energía UVA irradiada sobre la superficie expuesta durante un periodo de tiempo.

i) Sistema de coagulación y decantación

La plata piloto dispone de una cámara de coagulación y un depósito de decantación que permiten retirar el catalizador, tras la aplicación de los procesos fotocatalíticos.

La cámara de coagulación consiste en un depósito de polietileno de 8 L de capacidad, provisto de un sistema de agitación mecánica. La velocidad de agitación en la cámara se mantenía continuamente en 500 r.p.m. Mediante bombas Prominent gamma/L (caudal de trabajo de $0,05\text{-}0,6 \text{ Lh}^{-1}$), se dosificaba el coagulante y los reactivos necesarios para el control del pH. El sistema dispone de un controlador PID enlazado a un sensor de pH situado en la

corriente de salida, y de un controlador de nivel conectado a un sensor de presión hidrostática para regular el tiempo de residencia del agua en la cámara.

La unidad de decantación consiste en un decantador cilíndrico (65 cm altura y 20 cm de diámetro) con fondo cónico, acoplado a un sistema de recogida de fangos a la salida del cono compuesto por válvulas, tubería y bomba peristáltica Masterflex. El agua clarificada se recogía por la parte superior del decantador.

3.2.7. Síntesis de catalizadores

En este apartado se describen los equipos utilizados en la preparación de catalizadores magnéticos y se indica, de forma general, su función en el proceso de síntesis.

a) Agitador

A lo largo del proceso de síntesis (agitación, homogenización, lavado final de los materiales sintetizados, etc.), se empleó un agitador mecánico RW 11 basic Lab Egg IKA, el cual dispone de una varilla de agitación de paletas planas R 1001.

b) Baño de ultrasonidos

En la preparación de dispersiones y mezclas se empleó un baño de ultrasonidos Elmasonic S-60H, dotado con control electrónico de tiempo y temperatura, este último gracias a un sistema de calefacción cerámica. La frecuencia ultrasónica del sistema es de 37 Hz y su potencia ultrasónica máxima de 600 W.

c) Placa calefactora

Para la aplicación de calor en algunos procesos de síntesis se hizo uso de una placa calefactora CORNING PC-220 con plato cerámico que puede alcanzar una temperatura de hasta 250 °C.

d) Rotavapor y baño termostático

Para la evaporación de los disolventes (orgánicos y agua) se utilizó un rotavapor Buchi modelo R. La mezcla a destilar se introducía en un matraz de fondo redondo que se encajaba en el rotavapor y se situaba en el interior de un baño termostático analógico OVAN para agua. El vacío se conseguía con ayuda de una bomba de vacío DINKO modelo D-95. Los disolventes separados, tras ser evaporados y condensados, se recogían en un matraz colector.

e) Estufa

El secado final de las partículas sintetizadas se llevó a cabo en una estufa Selecta Conterm 150 L, dotada de un limitador fijo de sobrecalentamiento y un termostato de seguridad

regulable, que permite trabajar con temperaturas comprendidas entre 45 °C y 250 °C, distribuyendo el calor en su interior por convección natural. A 100 °C la homogeneidad de esta estufa es de ± 1 °C y la estabilidad térmica de $\pm 0,5$ °C.

f) Horno mufla

Las partículas sintetizadas se calcinaban en un horno mufla Raypa modelo HM, en el que la calefacción se producía mediante placas termo-cerámicas con resistencias eléctricas de Ni-Cr. La temperatura se regulaba mediante un microprocesador, pudiendo alcanzar hasta 1150 °C, con una estabilidad térmica de ± 1 °C y homogeneidad térmica de ± 5 °C. Mediante pruebas de laboratorio se determinó que la rampa de calentamiento era de ~ 12 °C min⁻¹ en el rango de temperaturas finales de 400-500 °C.

3.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS

En este apartado se detallan los diferentes métodos de análisis aplicados en la presente investigación, agrupados en función de la finalidad que persiguen.

3.3.1. Caracterización del agua y seguimiento de la eficacia de los tratamientos

En la Tabla 3.2 se resumen los métodos analíticos y los equipos utilizados para llevar a cabo la caracterización del agua y la determinación de la eficacia de los distintos tratamientos ensayados.

Tabla 3.2. Métodos de análisis y equipos utilizados en la caracterización del agua y seguimiento de la eficacia del tratamiento.

Parámetro	Método de análisis	Equipo	Lugar del análisis
Concentración de atenolol, hidroclorotiazida, ofloxacina y trimetoprima	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) - Detector de haz de diodos	HPLC-DAD Elite LaChrom	UEX
	Cromatografía líquida de alta resolución - espectrómetro de masas con analizador Q-TOF.	HPLC-MS-QTOF Agilent	SAIUEx
	Cromatografía líquida de ultra resolución (UPLC) - Detector de haz de diodos	UPLC-DAD Agilent Technologies serie 1200	PSA

SAIUEx: Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura

PSA: Plataforma Solar de Almería

UEX: Área de Ingeniería Química de la Universidad de Extremadura

Tabla 3.2 (continuación). Método de análisis y equipos utilizados en la caracterización del agua y seguimiento de la eficacia del tratamiento.

Parámetro	Método de análisis	Equipo	Lugar del análisis
Concentración de acetaminofeno, diclofenaco, ketorolaco, metoprolol y sulfametoxazol	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)-Detector de haz de diodos	HPLC-DAD Elite LaChrom	UEx
Concentración de fenol	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)-Detector de haz de diodos	HPLC-DAD Elite LaChrom	UEx
Concentración de ácidos carboxílicos e iones	Cromatografía iónica	Cromatógrafos Dionex DX-120 y Dionex DX-600	PSA
Concentración de polifenoles totales (PT)	Oxidación + espectrofotometría [2]	Espectrofotómetro ThermoSpectronic, HeLiios- α Cubetas 1 y 5 cm	UEx
		Espectrofotómetro Unicam-2 Cubetas 1 y 5 cm	PSA
Carbono orgánico total (COT)	Oxidación + espectroscopía infrarroja	Analizador Shimadzu TOC-V _{CSH}	UEx/PSA
Demanda química de oxígeno (DQO)	Oxidación + espectrofotometría [3]	Digestor LT200 Espectrofotómetro DR2800 Cubetas test LCK 414 (Hach Lange)	UEx
Biodegradabilidad			
Demanda biológica de oxígeno (DBO)	Oxidación + determinación de la concentración de O ₂ consumido	Biómetros Oxitop®	UEx
Fangos activos	Respirometría	Respirómetro BM-T	PSA
Nitrógeno total (N _T)	Oxidación + espectrofotometría	Digestor LT200	
		Espectrofotómetro DR2800 Cubetas test LCK 238 LatoN (Hach Lange)	UEx
Nitrógeno amoniacal (N-NH ₄ ⁺)	Cloración + espectrofotometría	Espectrofotómetro ThermoSpectronic, HeLiios- α Cubeta de 1 cm	UEx

SAIUEx: Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura
 PSA: Plataforma Solar de Almería
 UEX: Área de Ingeniería Química de la Universidad de Extremadura

Tabla 3.2 (continuación). Método de análisis y equipos utilizados en la caracterización del agua y seguimiento de la eficacia del tratamiento.

Parámetro	Método de análisis	Equipo	Lugar del análisis
Fosfatos (P-PO ₄ ³⁻) y fósforo total (P _T)	Complejación + espectrofotometría (con etapa previa de hidrólisis para P _T)	Digestor LT200 Espectrofotómetro DR2800 Kit LCK 349 (Hach Lange)	UEx
Absorción de radiación UV de 254 nm (Abs ₂₅₄)	Espectrofotometría	Espectrofotómetro ThermoSpectronic, HeLiios- α Cubeta cuarzo 1 y 5 cm	UEx
		Espectrofotómetro Unicam-2 Cubeta cuarzo 1 y 5 cm	PSA
Concentración de ozono en disolución acuosa	Oxidación + Espectrofotometría [4]	Espectrofotómetro ThermoSpectronic, HeLiios- α Cubeta 1 cm	UEx
		Espectrofotómetro Unicam-2 Cubeta 1 cm	PSA
Concentración de ozono en fase gas	Espectrofotometría	Analizador de ozono	UEx/PSA
	Yodometría [5]	-	
Concentración de H ₂ O ₂	Reducción-complejación + espectrofotometría [6]	Espectrofotómetro ThermoSpectronic, HeLiios- α Cubeta 1 cm	UEx
	Oxidación-complejación + espectrofotometría [7]	Espectrofotómetro ThermoSpectronic, HeLiios- α Cubeta cuarzo 1 cm	
Concentración de hierro total	Complejación + espectrofotometría	Espectrofotómetro ThermoSpectronic, HeLiios- α Cubeta 1 cm	UEx
Concentración de Fe(II)	Complejación + espectrofotometría [8]	Espectrofotómetro ThermoSpectronic, HeLiios- α Cubeta 1 cm	UEx
	Actinómetro de Parker ([9], [10])	Espectrofotómetro ThermoSpectronic, HeLiios- α Cubeta 1 cm	UEx
Intensidad de radiación	Radiometría	Radiómetro ACADUS 85-PLS Radiómetro CUV3 de KIPP& ZONEN	UEx PSA

SAIUEx: Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura

PSA: Plataforma Solar de Almería

UEx: Área de Ingeniería Química de la Universidad de Extremadura

Tabla 3.2 (continuación). Método de análisis y equipos utilizados en la caracterización del agua y seguimiento de la eficacia del tratamiento.

Parámetro	Método de análisis	Equipo	Lugar del análisis
Sólidos en suspensión totales, fijos y volátiles (SST, SSF, SSV)	Filtración + secado + calcinación + gravimetría [11]	Balanza Mettler Toledo AB204-S Sistema de filtración a vacío Estufa Selecta Conterm 150L Horno mufla Raypa HM	UEx
Turbidez	Nefelometría	Turbidímetro Hanna HI 93414	UEx
pH	Potenciometría	pH-metro GLP 21+ Crison pH-REDOX 26 Crison	UEx
		pH-metro Mettler Toledo Seven Easy	PSA
Conductividad	Conductimetría	Coductímetro Crison 524	UEx
Temperatura	Termometría	Termómetro de contacto Sonda Pt100 Termorresistencia PT-100	UEx/PSA
Oxígeno disuelto en agua	Electrometría	Oxímetro OXI 45P	UEx
Coliformes totales	Filtración a través de membrana + cultivo + recuento	Sistema de filtración a vacío Estufa P-Selecta 207	UEx
Coliformes fecales	Filtración a través de membrana + cultivo + recuento	Sistema de filtración a vacío Estufa Millipore OM-143	UEx
Ecotoxicidad frente a <i>Vibrio fischeri</i>	Inhibición de luminiscencia	Luminómetro Biofix®Lumi-10	PSA
Ecotoxicidad frente a <i>Daphnia magna</i>	Pérdida de movilidad [12]	-	Unidad de Toxicología UEx

SAIUEx: Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura
 PSA: Plataforma Solar de Almería
 UEX: Área de Ingeniería Química de la Universidad de Extremadura

a) Determinación de la concentración de atenolol, hidroclorotiazida, ofloxacina y trimetoprima en disolución

Durante la investigación desarrollada en la UEx, la concentración de los compuestos emergentes atenolol (ATN), hidroclorotiazida (HCT), ofloxacina (OFX) y trimetoprima (TMP) en disolución se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC),

empleando un equipo Elite LaChrom dotado de bomba Hitachi L-2130, sistema de inyección automático Hitachi L-2200 y detector de haz de diodos Hitachi L-2455. El equipo consta, además, de software (EZ Chrom Elite) para el registro y tratamiento de datos.

La fase estacionaria utilizada fue Phenomenex Gemini C18 de tamaño de partícula 5μ y tamaño poro 100 \AA , empacada en columnas de $15 \times 0,3 \text{ cm}$. Los compuestos eran separados por elución en gradiente con agua acidificada al 0,1% v/v con H_3PO_4 (disolvente A) y acetonitrilo (disolvente B). El perfil del gradiente utilizado se muestra en la Tabla 3.3. El tiempo total de análisis fue de 30 minutos, el flujo de $0,5 \text{ mLmin}^{-1}$ y el volumen de inyección de 50 a $95 \mu\text{L}$. La detección y cuantificación de ATN, HCT, OFX y TMP se realizó a 225, 286, 271 y 290 nm, respectivamente, siendo los tiempos de retención aproximados de 4,8, 10,6, 12,3 y 20,0 min, respectivamente.

Tabla 3.3. Gradiente empleado para la determinación mediante HPLC-DAD de la concentración de ATN, HCT, OFX y TMP.

t, min	% A (0,1 % v/v con H_3PO_4)	% B (acetonitrilo)	Caudal, mLmin^{-1}
0	95	5	0,5
5	90	10	0,5
20	90	10	0,5
30	95	5	0,5

El método fue validado a partir de la determinación de la linealidad, la precisión y la exactitud siguiendo la metodología siguiente:

- La linealidad del método se determinó trabajando con disoluciones patrón de la mezcla de compuestos farmacéuticos de diferentes concentraciones. Mediante un análisis de regresión lineal del área de pico asociada a la concentración de cada compuesto farmacéutico en cada mezcla patrón, se obtuvieron las correspondientes rectas de calibrado y sus coeficientes de correlación. Los resultados obtenidos indican que existe una buena correlación lineal entre área de pico y concentración de los diferentes compuestos para los rangos de concentración $0,5\text{-}11 \text{ mgL}^{-1}$ y $0,05\text{-}1 \text{ mgL}^{-1}$. Los coeficientes de regresión lineal obtenidos para el ajuste realizado con concentraciones comprendidas entre $0,05$ y 1 mgL^{-1} se muestran en la Tabla 3.4.

- La precisión del método, que refleja los errores aleatorios que se producen cuando se utiliza un método, se evaluó realizando varias mediciones (en concreto 8) de una muestra con 1 mgL^{-1} de la mezcla de compuestos. Los valores de la desviación estándar relativa para cada compuesto fueron, tal como refleja la Tabla 3.4, inferiores al 1,2%, indicativo de la elevada precisión del método.

- La exactitud del método se evaluó a través del método de adición patrón. Así, a una disolución de concentración conocida de la mezcla de los compuestos farmacéuticos (patrón inicial), se le añadía concentraciones conocidas de dichos compuestos correspondientes al 100, 200 y 300% de la concentración de los mismos en el patrón inicial. La exactitud se determinó como el porcentaje de la concentración de analito medida respecto a la esperada, es decir, como tanto por ciento de recuperación de analito. Los resultados se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Validación del método de HPLC-DAD empleado en la determinación de ATN, HCT, OFX y TMP en disolución acuosa.

Compuesto	R ²	Precisión, %	Exactitud, %	LD, µgL ⁻¹	LC, µgL ⁻¹
ATN	0,9998	0,66	102,8 ± 2,6	21,5	65,2
HCT	0,9994	0,45	100,1 ± 3,4	29,8	90,3
OFX	0,9994	0,51	97,6 ± 0,8	27,9	84,5
TMP	0,9998	1,14	101,5 ± 3,4	13,6	41,3

Por otra parte, una vez obtenida la desviación estándar de la regresión (S_r) y la pendiente de la recta de calibrado para cada compuesto (pdt), es posible determinar el límite de detección (LD , menor cantidad de analito que puede detectarse en una muestra, aunque no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones analíticas de un método), y de cuantificación (LC , menor cantidad de un analito en una muestra que puede determinarse con exactitud y precisión aceptables bajo las condiciones analíticas de un método), mediante las expresiones (3.1) y (3.2):

$$LD = 3 \frac{S_r}{pdt} \quad (3.1)$$

$$LC = 10 \frac{S_r}{pdt} \quad (3.2)$$

Los valores de LD y LC obtenidos para los distintos compuestos se muestran también en la Tabla 3.4.

Teniendo en cuenta los límites de detección del método analítico descrito, en los ensayos en los que la concentración inicial de los productos fue de 50 µgL⁻¹ el análisis tuvo que realizarse en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx), mediante cromatografía líquida con detector de masas tipo Q-TOF de Agilent. El sistema constaba de desgasificador (1260-µ-Degasser), bomba binaria (1260 bin Pump), automuestreador (HiP-ALS SL+), termostizador (TCC SL) y detector de masas tipo Q-TOF

(6520 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS) y permitía la detección y cuantificación de los compuestos en el orden de concentración de ngL^{-1} .

En la separación mediante cromatografía líquida la fase estacionaria fue Zorbax Eclipse XDB C18 de Agilent ($5 \mu\text{m}$, $4,6 \times 150 \text{ mm}$), siendo la fase móvil una mezcla de acetonitrilo (disolvente A) y agua acidificada con ácido fórmico 25 mM (disolvente B). Para la separación de los compuestos se empleó un gradiente de 90% de B en el minuto 0, a 100% de A en el minuto 40, con un flujo de $0,2 \text{ mLmin}^{-1}$. El volumen de inyección empleado fue de $40 \mu\text{L}$.

Por su parte, el detector Q-TOF operaba en modo positivo bajo los siguientes parámetros: voltaje del capilar, 3000 V ; presión del nebulizador, 30 psig ; flujo gas, 10 Lmin^{-1} ; temperatura del gas, $350 \text{ }^\circ\text{C}$; voltaje del fragmentor, 175 V ; voltaje del skimmer, 65 V ; Octopolo RF, 750 V . El rango de adquisición de masas de los compuestos fue $30\text{-}1000 \text{ m/z}$. Los datos fueron adquiridos y procesados con el programa Agilent MassHunter WorkStation. La adquisición precisa de las masas se realizaba con una fuente de doble calibración, introduciendo junto al flujo del cromatógrafo una solución estándar de iones de calibración de purina ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$, m/z 121.0509) y HP-921 ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_{24}$, m/z 922.0098).

En las experiencias llevadas a cabo en la Plataforma Solar de Almería, las concentraciones de ATN, HCT, OFX y TMP se analizaron mediante cromatografía líquida de ultra resolución (UPLC). Para ello se utilizó un equipo Agilent serie 1200 dotado de bomba cuaternaria (SL G1312B), sistema de inyección automático (ALS G1329A) y detector de haz de diodos (SL G1315C). El equipo consta, además, del software Chemstation para sistemas LC 3D que permite el registro y tratamiento de datos.

La fase estacionaria utilizada fue XDB-C18 de tamaño de partícula $1,8 \mu\text{m}$ y empacada en columnas de $4,6 \times 50 \text{ mm}$. Los compuestos se separaban por elución en gradiente con agua acidificada al $0,1\% \text{ v/v}$ con H_3PO_4 (disolvente A) y acetonitrilo (disolvente B). El perfil del gradiente utilizado se muestra en la Tabla 3.5. Antes del análisis, se filtraban 18 mL de muestra a través de membranas de $0,22 \mu\text{m}$ de tamaño de poro (Millipore Millex® GN), lavando a continuación el filtro con 2 mL de acetonitrilo al objeto de arrastrar compuestos que pudieran quedar adsorbidos. De la mezcla resultante se utilizaba un volumen de inyección de $50 \mu\text{L}$. La detección de ATN, HCT, OFX y TMP se realizó mediante la medida de absorbancia a 225 , 271 , 286 y 290 nm , respectivamente, siendo los tiempos de retención aproximados de $3,1$, $5,9$, $12,3$, y $8,3 \text{ min}$, respectivamente. Finalmente, la cuantificación de los compuestos se realizó a partir de la relación entre el área del pico y la concentración del contaminante, la cual se obtuvo mediante la calibración con disoluciones estándar de los analitos.

Tabla 3.5. Gradiente empleado para la determinación mediante UPLC-DAD de la concentración de ATN, HCT, OFX y TMP (análisis realizados en la PSA).

t, min	% A (0,1 % v/v con H ₃ PO ₄)	% B (acetonitrilo)	Caudal, mLmin ⁻¹
0	95	5	0,8
3	95	5	0,8
6	90	10	0,8
10	85	15	0,8
13	80	20	0,8

El tiempo de re-equilibrado fue de 3 minutos.

b) Determinación de la concentración de acetaminofeno, diclofenaco, ketorolaco, metroprolol y sulfametoxazol en disolución

La concentración en disolución de acetaminofeno (AAF), diclofenaco (DCF), ketorolaco (KTL), metroprolol (MTP) y sulfametoxazol (SFZ), se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector de haz de diodos utilizando el equipo Elite LaChrom descrito en el apartado 3.3.3.a. La fase estacionaria utilizada fue Phenomenex Gemini C18 de tamaño de partícula 5 μ y tamaño poro 100 Å, empacada en columnas de 15x0,3 cm. Como fase móvil se empleaba agua acidificada al 0,1% v/v con ácido fórmico (disolvente A) y acetonitrilo (disolvente B), aplicando el gradiente mostrado en la Tabla 3.6. El tiempo total del análisis fue de 65 minutos, el flujo de 0,2 mLmin⁻¹ y el volumen de inyección 99 μ L. La detección y cuantificación de AAF, DCF, KTL, MTP Y SFZ se realizó a 243, 277, 321, 223 y 267 nm, respectivamente, siendo los tiempos de retención aproximados de 9,5, 36,3, 28,7, 14,0 y 21,6 min, respectivamente.

Tabla 3.6. Gradiente empleado para la determinación mediante HPLC-DAD de la concentración de AAF, DCF, KTL, MTP y SFZ.

t, min	% A (0,1 % v/v con ácido fórmico)	% B (acetonitrilo)	Caudal, mL·min ⁻¹
0	95	10	0,2
4,0	90	100	0,2
40,1	90	10	0,2
65,0	95	10	0,2

La linealidad, precisión y exactitud, así como el límite de detección y de cuantificación del método, se evaluaron siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Validación del método de HPLC-DAD empleado en la determinación de AAF, DCF, KTL, MTP y SFZ en disolución acuosa.

Compuesto	R ²	Precisión, %	Exactitud, %	LD, µgL ⁻¹	LC, µgL ⁻¹
AAF	0,9998	0,90	94,5 ± 1,3	4,1	13,7
DCF	0,9996	0,68	96,0 ± 2,1	19,2	64,0
KTL	0,9995	0,77	99,7 ± 2,4	12,0	40,1
MTP	0,9994	1,50	97,7 ± 2,8	26,6	88,5
SFZ	0,9998	0,59	113,0 ± 1,5	17,1	57,1

c) Determinación de la concentración de fenol en disolución

La concentración de fenol en disolución acuosa se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución y detector de haz de diodos, aplicando el método empleado en la determinación de ATN, HCT, OFX y TMP (apartado 3.3.3.a). En estas condiciones, el tiempo de retención aproximado del fenol fue de 17,6 min. La detección y cuantificación se realizó a 271 nm.

d) Determinación de la concentración de algunos ácidos orgánicos e iones inorgánicos en disolución

En la investigación desarrollada en la PSA, se determinó la concentración de distintos ácidos orgánicos de cadena corta y de algunos iones inorgánicos mediante cromatografía iónica.

La concentración de ion amonio en disolución se determinó con un cromatógrafo iónico Dionex DX-120 en una columna Dionex Ionpac CS12A de 4mm × 250 mm. La elución se llevó a cabo con H₂SO₄ (20 mN) con un flujo de 1,2 mLmin⁻¹, siendo el tiempo de retención (*t_R*) de 4,8 minutos (Tabla 3.8). El calibrado del equipo se realizaba con disoluciones patrón de cloruro de amonio que contenían entre 0 y 10 mgL⁻¹ de ion amonio.

La concentración de distintos aniones inorgánicos y ácidos carboxílicos en disolución, se determinó con un cromatógrafo iónico Dionex DX-600, utilizando una columna Dionex Ionpac AS11-HC de 4 mm × 250 mm. La elución se realizó en gradiente con NaOH aplicando un flujo de 1,5 mLmin⁻¹. En la Tabla 3.8 se indica el gradiente aplicado y los valores de *t_R* de cada especie. El calibrado del equipo se realizaba con disoluciones patrón de los distintos ácidos y aniones que contenían entre 0 y 10 mgL⁻¹ de cada ión.

Antes del análisis, las muestras se filtraban a través de membranas de 0,22 µm de tamaño de poro (Millipore Millex® GN).

Tabla 3.8. Fase móvil y condiciones de detección de ácidos carboxílicos e iones inorgánicos en los cromatógrafos iónicos.

Equipo	Ión	Caudal bomba, mLmin ⁻¹	Fase móvil (porcentajes)	t _R , min
Dionex DX-120	NH ₄ ⁺	1,2	H ₂ SO ₄ 20 mN (isocrático)	4,8
	F ⁻			2,4
	Cl ⁻		H ₂ O/NaOH 100 mM (80/20): 0-8 min	4,0
Dionex DX-600	NO ₂ ⁻	1,5	H ₂ O/NaOH 100 mM (65/35): 8-15 min (gradiente)	4,8
	NO ₃ ⁻			8,1
	SO ₄ ⁻			9,1
	acetato			9,4
	propionato		H ₂ O/NaOH 5 mM (80/20): 0-8 min	11,2
	formiato		H ₂ O/NaOH 5 mM (80/20): 8-18 min	12,5
Dionex DX-600	piruvato	1,5	H ₂ O/NaOH 100 mM (85/15): 18-28 min	13,5
	maleato		H ₂ O/NaOH 100 mM (70/30): 28-38 min (gradiente)	26,1
	oxalato			27,9

e) Determinación de la concentración de polifenoles totales en disolución

El contenido en polifenoles totales en disolución se determinó mediante el método propuesto por Singleton y Rossi en 1965 [2]. Con esta técnica el conjunto de los compuestos polifenólicos se oxida por la acción del reactivo Folin-Ciocalteu, constituido por una mezcla de ácidos fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀) y fosfomolibdico (H₃PMO₁₂O₄₀), que a su vez se reducen dando lugar a la aparición de una mezcla de óxidos azules de tungsteno (W₈O₂₃) y molibdeno (Mo₈O₂₃), resultando una absorbancia a 740 nm (Abs₇₄₀) directamente proporcional al contenido en polifenoles.

Para poner a punto el método de análisis, en primer lugar se determinó si los contaminantes seleccionados (ATN, HCT, OFX y TMP) daban positivo en este test. Para ello, se prepararon disoluciones patrón de cada uno de los contaminantes por separado en el rango de concentraciones comprendido entre 0,5-11 mgL⁻¹. A continuación, en distintos viales conteniendo 0,75 mL de reactivo de Folin-Ciocalteu y 0,75 mL de agua ultrapura Milli-Q se adicionaban 7,5 mL de cada patrón, se agitaba la mezcla y, transcurridos 3-5 minutos, se añadían 6 mL de disolución de carbonato sódico al 20% en peso (preparada disolviendo 100 g de la sal en 0,5 L de agua Milli-Q), agitando nuevamente la mezcla y manteniéndola en reposo y en la oscuridad durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo se analizaba el valor de absorbancia a la longitud de onda 740 nm utilizando una cubeta de vidrio de 5 cm de camino óptico. El blanco

se preparaba siguiendo el mismo procedimiento pero reemplazando los 7,5 mL de muestra por agua Milli-Q.

En la Figura 3.10 se muestra la variación de la absorbancia a 740 nm en función de la concentración de cada compuesto en el vial.

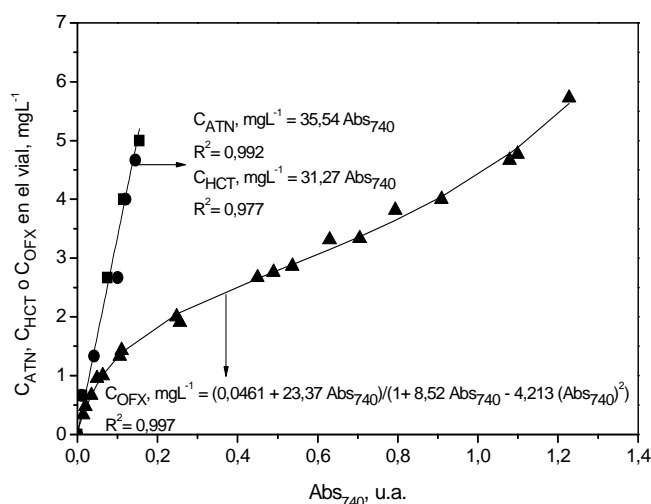


Figura 3.10. Relación entre la concentración de compuesto en el vial y el valor de Abs_{740} para cada uno de los contaminantes al aplicar el método de Folin-Ciocalteu. Símbolos: ■ ATN, ● HCT, ▲ OFX.

En el rango de concentraciones analizado el compuesto TMP no dio señal alguna. Por su parte, tal como se observa en la figura anterior, para ATN y HCT la relación concentración-absorbancia a 740 nm fue muy similar y prácticamente lineal, si bien la respuesta fue débil y la absorbancia leída no fue en ningún caso superior a 0,2 u.a. El ajuste de los datos obtenidos para estos dos compuestos se muestra en la Figura 3.10 junto a los coeficientes de regresión lineal obtenidos por el método de mínimos cuadrados. El compuesto OFX fue con el que se obtuvo una señal más intensa. Además, la relación concentración-absorbancia no fue lineal, por lo que los datos se ajustaron a una función que representara con fidelidad dicha dependencia. La función de ajuste y el coeficiente de regresión por mínimos cuadrados se muestran en la Figura 3.10.

A la vista de los resultados obtenidos, se eligió OFX como compuesto de referencia y se decidió expresar el contenido en PT en disolución (debido a los compuestos de partida y/o a los intermedios generados durante su degradación) como equivalentes de OFX, esto es, la cantidad de OFX que existiría en disolución si la respuesta (valor de Abs_{740}) fuera debida únicamente a dicho contaminante.

En base a lo anterior, la concentración de polifenoles totales en disolución (PT, mgL^{-1} equivalentes de OFX) puede determinarse a partir de la siguiente expresión:

$$\text{PT, mgL}^{-1} \text{ equivalentes de OFX} = (F.A.(\text{Abs}_L - \text{Abs}_0)) \times \frac{V_T}{V_m} \quad (3.3)$$

donde $(F.A.(\text{Abs}_L - \text{Abs}_0))$ es el valor resultante de aplicar la función de ajuste para la OFX (ver Figura 3.10) a la diferencia entre Abs_L (absorbancia leída a 740 nm) y Abs_0 (absorbancia del blanco a 740 nm); V_T el volumen total (15 mL) y V_m el volumen de muestra (7,5 mL).

En los ensayos en los que se trabajó con ATN en solitario, el contenido en PT en disolución se expresó como equivalentes de ATN, aplicando la ecuación 3.3 y la función de ajuste (F.A.) obtenida para dicho compuesto (ver Figura 3.10).

Las muestras a analizar eran previamente filtradas con membranas de 0,45 μm de tamaño de poro (Macherey-Nagel PET) durante las determinaciones realizadas en la UEx y con membranas de 0,22 μm de tamaño de poro (Millipore Millex[®] GN) en las determinaciones realizadas en la PSA.

f) Determinación de la concentración de carbono orgánico total en disolución (COT)

Para la determinación del contenido en Carbono Orgánico Total (COT) se empleó un analizador de COT Shimadzu TOC-V CSH/CSN, dotado de sistema de automuestreo. Este equipo mide el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico Total (CIT) presentes en la muestra, proporcionando el valor de COT por diferencia entre ambas medidas.

El análisis de CT se basa en la combustión catalítica ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) de la muestra a 680 $^{\circ}\text{C}$, condiciones en las que el CT se oxida a CO_2 , que se analiza posteriormente mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR) generando un pico cuyo área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra. En el caso del CIT, el equipo lleva a cabo la determinación acidificando la muestra con ácido ortofosfórico del 25%, condiciones en las que los carbonatos/bicarbonatos presentes en la muestra se transforman en CO_2 . El CO_2 generado es enviado al detector NDIR y se procesa la señal.

La cuantificación de CT y CIT se llevaba a cabo a partir de las rectas de calibrado obtenidas previamente, elaboradas a partir de disoluciones patrón en agua ultrapura Milli-Q de ftalato ácido de potasio (para el CT) y de carbonato de sodio anhidro (para el CIT), ambas en el rango de concentraciones comprendido entre 0 y 20 mgL^{-1} .

En todos los casos, las muestras se filtraban previamente a través de membranas de 0,45 μm de tamaño de poro (Macherey-Nagel PET) durante las determinaciones realizadas en la UEx y

con membranas de 0,22 μm de tamaño de poro (Millipore Millex® GN) en las determinaciones realizadas en la PSA.

g) Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno de un agua (DQO) representa la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia presente en la misma (orgánica e inorgánica). Para su determinación se ha empleado el método propuesto por Moore y col. [3], basado en la oxidación con dicromato de potasio en medio sulfúrico y en caliente (148 °C) (y, con ello, reducción del Cr^{6+} a Cr^{3+}), utilizando sulfato de plata como catalizador. La interferencia debida a la posible presencia de iones cloruro se neutraliza adicionando sulfato de mercurio al medio de reacción, que precipita como cloruro de mercurio, HgCl_2 .

Para el análisis se emplearon cubetas test LCK 414 de Hach Lange (válidas para el rango de DQO de 5 a 60 mgL^{-1} de O_2), siguiendo el procedimiento indicado por el fabricante. A continuación las cubetas se introducían en un termorreactor Hach Lange modelo LT200 precalentado a 148 °C y mantenía la digestión durante 2 horas a dicha temperatura. Transcurrido ese tiempo se dejaba que los viales alcanzaran temperatura ambiente y se analizaba el valor de DQO con ayuda de un espectrofotómetro DR2800 de Hach Lange.

Antes del análisis y en función del tipo de DQO a cuantificar (total/soluble), las muestras podrían ser centrifugadas (12000 r.p.m., 10 minutos) o filtradas (membranas de 0,45 μm , Macherey-Nagel PET). En aquellos ensayos en los que se añadió H_2O_2 al medio, a la DQO leída se le restó el valor de la DQO debida al peróxido de hidrógeno remanente en el medio. Para ello, se determinó la DQO de disoluciones de H_2O_2 de concentración conocida, obteniendo a partir de los resultados la relación dada por la expresión (3.4) ($R^2= 0,9995$):

$$DQO_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{mgL}^{-1} \text{O}_2) = -2,80 + 14707C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 529616C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \quad (3.4)$$

en la que la concentración de H_2O_2 , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, está expresada en molL^{-1} . La expresión anterior es válida para valores de $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ comprendidos entre $5,5 \times 10^{-4}$ - $3,5 \times 10^{-3}$ M.

h) Determinación de la biodegradabilidad: demanda biológica de oxígeno (DBO)

La demanda biológica de oxígeno de un agua (DBO, mgL^{-1} O_2) representa la cantidad de oxígeno consumida por microorganismos aerobios en la degradación de la materia orgánica. Es, por tanto, una medida de la biodegradabilidad de un agua en condiciones aerobias.

Este análisis se realizó a través de la degradación de la materia oxidable contenida en un volumen determinado de agua, por parte de flora bacteriana procedente de fangos activos de EDAR. Dichos organismos para llevar a cabo la oxidación biológica de la materia orgánica

presente consumen el oxígeno del interior del recipiente, liberando CO₂ que se retira del sistema, creándose así una depresión que se relaciona con el oxígeno consumido. El período de incubación considerado en esta medida es de cinco días con lo que se obtienen valores de DBO₅.

Para llevar a cabo el análisis, 432 mL de la muestra previamente acondicionada (filtrada en caso de ensayo con TiO₂ Aeroxide P25 y con un pH comprendido entre 6,5 y 7,5) se introducía en un biómetro Oxitop®, dotado de tapón con dispositivo de lectura de la presión parcial de oxígeno, junto a unas gotas de disolución inhibidora de nitrificación (disolución 5 gL⁻¹ de alitiourea, 20 gotas por litro), y 1 mL de microorganismos (previamente aclimatados al agua residual). A continuación, en el interior de una cápsula de goma que forma parte del tapón del biómetro, se introducían 2 ó 3 lentejas de NaOH, cuyo papel es el de reaccionar con el CO₂ gaseoso producido. Tras ello, el biómetro cerrado herméticamente se colocaba en una cámara de incubación termostaticada a 20 °C y dotada de agitación individual de cada botella durante cinco días, periodo en el cual se almacenaban los valores de descenso de la presión parcial en su interior.

i) Determinación de la biodegradabilidad: análisis respirométrico

Los análisis de biodegradabilidad se llevaron a cabo con un respirómetro BM-T (Surcis S.L.U.). Este equipo consta de un reactor biológico de 1 L de capacidad encamisado (para mantener la temperatura constante a 20 °C) y un oxímetro Stratos 2402 Oxy. El principio de respirometría utilizado por el equipo se fundamenta en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos contenidos en el fango activo genuino del reactor biológico de una EDAR. El análisis consiste en comparar la actividad bacteriana desarrollada en dos ensayos: uno de referencia con agua destilada y otro con la muestra problema.

Para la realización de los análisis, en primer lugar, se recogían fangos activos de la EDAR “El Bobar” (Almería), los cuales se mantenían bajo aireación y sin aporte de alimento durante un día, para eliminar los posibles restos de sustrato orgánico que pudieran existir y mantener a los microorganismos en la fase de respiración endógena. Paralelamente, se determinaba la cantidad de sólidos en suspensión volátiles (SSV, gL⁻¹) presentes en los fangos.

Tras acondicionar un volumen de fangos de 0,8 L en el reactor, se daba comienzo al ensayo añadiendo un sustrato consistente en 1 g acetato sódico por cada 2 g de SSV. Se observaba la tasa de consumo de oxígeno debida a la actividad bacteriana hasta que ésta se estabilizaba en un máximo ($R_{Smáx}$), momento en el que se añadían 200 mL de muestra (o de agua destilada para la referencia), observándose que la tasa de respiración experimentaba una bajada debida al efecto de dilución ($R_{Sdilución}$). Si al añadir la muestra esta bajada era mayor que al añadir agua destilada (referencia), se deducía que existía inhibición de la actividad bacteriana debido a los

componentes de la muestra. El porcentaje de inhibición se calculaba como la diferencia entre los factores de dilución de la muestra problema y la referencia. El factor de dilución viene dado por la ecuación (3.5):

$$\text{Factor de dilución} = \frac{R_{s_{\text{máx}}} - R_{s_{\text{dilución}}}}{R_{s_{\text{máx}}}} \times 100 \quad (3.5)$$

j) Determinación de la concentración de nitrógeno total (N_T)

La determinación del nitrógeno total (N_T) se llevó a cabo empleando la cubetas test LCK 238 LatoN de Hach Lange (rango de concentración comprendido entre 1-16 mgL⁻¹).

En este test todos los compuestos nitrogenados orgánicos e inorgánicos se oxidan a nitrato por digestión con peroxodisulfato (digestión de Koroleff con NaOH). Los iones nitratos, en solución sulfúrica y fosfórica, reaccionan con 2,6-dimetilfenol, formándose el compuesto 4-nitro-2,6-dimetilfenol que se determina fotométricamente.

Para llevar a cabo el análisis se siguió el procedimiento indicado por el fabricante, utilizando para la digestión de la muestra un Digestor LT200 y realizando la medición fotométrica con ayuda de un espectrofotómetro DR2800 de Hach Lange.

k) Determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal en disolución (N-NH₄⁺)

La determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺) en disolución se llevó a cabo empleando el test comercial de Merk Spectroquant NH₄⁺.

El N-NH₄⁺ se presenta en parte en forma de iones amonio (NH₄⁺) y en parte en forma de amoniaco (NH₄OH), en función del pH del medio. En solución fuertemente alcalina sólo existe como amoniaco, que forma monocloramina por reacción con un agente clorante. A su vez, la monocloramina forma con timol un derivado (azul de indofenol) que puede ser determinado fotométricamente.

Para llevar a cabo el análisis se siguió el procedimiento indicado por el fabricante, procediendo a la medición fotométrica a 692 nm de la mezcla resultante empleando para ello una cubeta de 1 cm de camino óptico. Para la cuantificación se preparó previamente la recta de calibrado a partir del análisis de muestras patrón de concentración conocida comprendida entre 0,05-3,0 mgL⁻¹ de N-NH₄⁺. La expresión (3.6) relaciona la absorbancia a 692 nm y la concentración de N-NH₄⁺ en la muestra (R² > 0,99).

$$N - NH_4^+, \text{mgL}^{-1} = 81,5 Abs_{692} \quad (3.6)$$

l) Determinación de la concentración de fosfatos (P-PO₄³⁻) y fósforo total (P_T) en disolución

La determinación de la concentración de fósforo en forma de fosfato (P-PO₄³⁻) en disolución se llevó a cabo empleando el Kit LCK 349 de Lange (rango de medida comprendido entre 0,15 y 4,5 mgL⁻¹).

Los iones fosfato reaccionan en disolución ácida con iones molibdato y antimonio formando un complejo antimonilfosfomolibdato, que se reduce en presencia de ácido ascórbico a azul de fosfomolibdeno, compuesto coloreado que puede determinarse espectrofotométricamente. Además, la digestión de la muestra a 100 °C durante 60 min (Digester modelo LT200 de Hach Lange), conduce a la transformación de todo el fósforo de la muestra en fosfato, lo que permite determinar no sólo el contenido en P-PO₄³⁻, sino también el contenido en P_T (fósforo total).

Para llevar a cabo el análisis se siguió el procedimiento indicado por el fabricante, realizando la medición fotométrica con ayuda de un espectrofotómetro DR2800 de Hach Lange.

m) Determinación de la absorbancia a 254 nm

Una de las características de los compuestos orgánicos aromáticos es que absorben fuertemente la radiación UV. Así la absorbancia de una muestra de agua en esa zona del espectro es frecuentemente indicativa de la concentración de este tipo de compuestos. La medida de la absorbancia suele realizarse a 254 nm, longitud de onda que minimiza las posibles interferencias de otros componentes y, a su vez, proporciona las mayores bandas de absorción de los compuestos de interés. En este trabajo, para llevar a cabo la medida espectrofotométrica (espectrofotómetros Thermo Spectronic Helios α , UEx; Unicam-2, PSA), se han empleado cubetas de cuarzo de 1 ó 5 cm, en función de la absorbancia esperada de la muestra. Previamente a la medida fotométrica, las muestras se filtraban a través de membranas de 0,45 μ m de tamaño de poro (Macherey-Nagel PET) en las determinaciones realizadas en la UEx y con membranas de 0,22 μ m de tamaño de poro (Millipore Millex[®] GN) en las determinaciones realizadas en la PSA.

n) Determinación de la concentración de ozono en disolución acuosa

La determinación de ozono en disolución acuosa se realizó mediante el método propuesto por Bader y Hoigné [4], basado en la decoloración que sufre una disolución de índigo trisulfonato de potasio (índigo carmín) al ser oxidada por el ozono.

El análisis se realizó de la siguiente forma: a 4 mL de la disolución de índigo trisulfonato 1,0 \times 10⁻⁴ M tamponada a pH 2, se añadían 2 mL de la muestra problema. Se agitaba la mezcla preservándola de la luz y se determinaba la absorbancia de la misma a 600 nm. Se preparaba y analizaba un blanco de forma similar, reemplazando los 2 mL de muestra por agua Milli-Q.

De acuerdo con la Ley de Beer, en ausencia de cualquier otra especie que absorba radiación a 600 nm, se tendrá que:

$$C_{O_{3d}}, M = \frac{(Abs_0 - Abs_L) V_T}{\epsilon_{600} c V_m} \quad (3.7)$$

donde $C_{O_{3d}}$ es la concentración de ozono disuelto en la muestra; Abs_0 la absorbancia del blanco; Abs_L la absorbancia de la muestra; ϵ_{600} la absorptividad molar del índigo carmín a 600 nm ($2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); c el camino óptico (1 cm), V_T el volumen total (6 mL) y V_m el volumen de la muestra (2 mL). El límite de detección del método es de $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de O_3 .

Para preparar la disolución de índigo carmín, en un matraz aforado de 1L de capacidad se preparaba una disolución acuosa (agua Milli-Q, Millipore) de concentración $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ en índigo carmín en medio H_3PO_4 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$. A partir de esta disolución madre se preparaba otra de menor concentración (en medio ácido fosfórico/fosfato diácido de potasio de pH 2: KH_2PO_4/H_3PO_4 , 28g/35g) de concentración $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$. Esta disolución se conservaba en la oscuridad y a una temperatura comprendida entre 2 y 8 °C.

ñ) Determinación de la concentración de ozono en fase gas

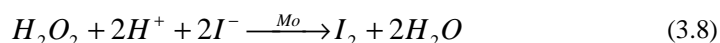
La concentración de ozono en la fase gas, analizada en continuo por los diferentes analizadores de ozono descritos en las instalaciones del apartado 3.2, se determinaba mediante espectrofotometría a 254 nm.

o) Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución

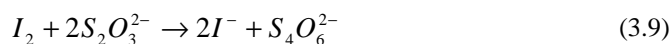
Se emplearon distintos métodos de análisis para cuantificar la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución acuosa. El método que se empleaba en cada caso dependía de la concentración prevista de peróxido de hidrógeno. Los distintos métodos se describen a continuación.

- $C_{H_2O_2} > 10^{-3} \text{ M}$

En estas condiciones el análisis de H_2O_2 se llevó a cabo mediante yodometría en medio ácido catalizada por el ión molibdato [5]. El H_2O_2 oxida al ión I^- según la reacción:



El I_2 liberado es valorado (reducido) a continuación con una disolución titulada de tiosulfato sódico:



En el punto de equivalencia, el número de equivalentes de H_2O_2 en la muestra es igual al número de equivalentes de $S_2O_3^{2-}$ gastados en la valoración, por lo que se tiene que:

$$N_{H_2O_2} V_m = N_{S_2O_3^{2-}} V_{S_2O_3^{2-}} \quad (3.10)$$

donde $N_{H_2O_2}$ es la normalidad de H_2O_2 en la disolución problema, V_m el volumen de muestra, $N_{S_2O_3^{2-}}$ la normalidad del tiosulfato y $V_{S_2O_3^{2-}}$ el volumen de tiosulfato gastado en la valoración (mL). De las expresiones anteriores se deduce que la concentración de peróxido de hidrógeno en la muestra puede calcularse mediante (3.11):

$$C_{H_2O_2}, M = \frac{N_{S_2O_3^{2-}} V_{S_2O_3^{2-}}}{n^{\circ} e^{-} V_m} = \frac{N_{S_2O_3^{2-}} V_{S_2O_3^{2-}}}{2V_m} \quad (3.11)$$

Para llevar a cabo el análisis, en un matraz erlenmeyer se introducía un volumen conocido de la muestra a analizar (entre 10 μ L-10 mL, en función de la concentración esperada) y se añadían a continuación y en este orden: 6 mL de KI al 5% en peso (preparado disolviendo 50 g de la sal en 1 L de agua Milli-Q), 10 mL de H_2SO_4 2N (preparado tomando 54,48 mL de H_2SO_4 concentrado y enrasando a 1L con agua Milli-Q), y 50 μ L de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ al 20% en peso (preparado disolviendo 5 g de la sal en 25 mL con agua Milli-Q). Finalmente, el yodo liberado se valoraba con $Na_2S_2O_3$ 0,01N (preparado disolviendo 2,4818 g de la sal en 1L de agua Milli-Q)

$$- 5 \times 10^{-5} M < C_{H_2O_2} < 10^{-3} M$$

En este rango de concentración el análisis de H_2O_2 se realizó de acuerdo con el método propuesto por Eisenberg [6], basado en la determinación espectrofotométrica a 405 nm del peroxititanio, compuesto de color amarillo formado por la reducción del sulfato de titanio en presencia de peróxido de hidrógeno en medio ácido sulfúrico.

En un vial de vidrio se introducían 0,5 mL de disolución comercial de sulfato de titanio en medio sulfúrico y 4,5 mL de la muestra a analizar. Se agitaba la mezcla, se dejaba reposar durante 5 minutos y se determinaba la absorbancia de la disolución resultante a 405 nm. Se preparaba y analizaba un blanco siguiendo el mismo procedimiento pero reemplazando los 4,5 mL de muestra por agua Milli-Q.

Previamente se determinó, mediante el análisis de distintas disoluciones patrón de H_2O_2 obtenidas a partir del reactivo comercial (valorado previamente con tiosulfato), un coeficiente de extinción molar para el peroxititanio de $800 M^{-1}cm^{-1}$ a 405 nm.

Teniendo en cuenta la Ley de Beer, en ausencia de cualquier otra especie que absorba radiación a 405 nm, la concentración de H₂O₂ en la muestra (C_{H₂O₂}, M) viene dada por la siguiente expresión:

$$C_{H_2O_2}, M = \frac{(Abs_L - Abs_0) V_T}{\epsilon_{405} c V_m} \quad (3.12)$$

donde Abs_L es la absorbancia leída de la muestra a 405 nm; Abs_0 la absorbancia del blanco a 405 nm; ϵ_{405} el coeficiente de extinción molar del peroxititanio a 405 nm (800 M⁻¹cm⁻¹); c el camino óptico (1 cm); V_T el volumen total (5 mL en todos los casos) y V_m el volumen de muestra (4,5 mL).

$$-3 \times 10^{-7} M < C_{H_2O_2} < 5 \times 10^{-5} M$$

Para la determinación y cuantificación del H₂O₂ en este rango de concentraciones se aplicó el método propuesto por Masschelein y col. [7], basado en la oxidación de cobalto (II) y bicarbonato por parte del peróxido de hidrógeno, dando lugar a un complejo de carbonato-cobalto (III) que presenta máximos de absorbancia a 260, 440 y 635 nm. La determinación del H₂O₂ suele realizarse a 260 nm dada la elevada absortividad molar del complejo formado a dicha longitud de onda (26.645 M⁻¹cm⁻¹). El límite de detección del método es de 0,01 mgL⁻¹ H₂O₂ (~ 3×10⁻⁷ M).

Para llevar a cabo el análisis, se preparaban una serie de viales conteniendo 0,1 mL de una disolución de 4 gL⁻¹ de cloruro de cobalto (II) hexahidrato (preparada disolviendo 1,61 g de la sal en 100 mL de agua Milli-Q), 0,1 mL de disolución de 10 gL⁻¹ de hexametáfosfato de sodio (calgón, preparada disolviendo 1 g de la sal en 100 mL de agua Milli-Q), 1,8 mL de una disolución saturada de bicarbonato de sodio y 8 mL de la muestra a analizar. Además, se preparaba un blanco sustituyendo los 8 mL de muestra por agua Milli-Q. A continuación se agitaban las mezclas y tras 10-15 minutos se procedía a medir su absorbancia a 260 nm, utilizando para ello una cubeta de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

Dado que en el análisis puede interferir cualquier compuesto presente en la mezcla a analizar que absorba radiación de 260 nm, se preparaba una segunda serie en iguales condiciones que la anterior pero sustituyendo los 0,1 mL de disolución de cobalto (II) por agua Milli-Q.

Teniendo en cuenta la Ley de Beer, la concentración de H₂O₂ en la muestra (C_{H₂O₂}, M) puede determinarse mediante la siguiente expresión:

$$C_{H_2O_2}, M = \frac{(Abs_{L-Co} - Abs_{L-Sin Co}) - (Abs_{0-Co} - Abs_{0-Sin Co}) V_T}{\epsilon_{260} c V_m} \quad (3.13)$$

donde Abs_{L-Co} y $Abs_{L-sin Co}$ son la absorbancia leída de la muestra a 260 nm añadiendo y sin añadir la disolución de cobalto (II); Abs_{0-Co} y $Abs_{0-sin Co}$ la absorbancia del blanco añadiendo y sin añadir la disolución de cobalto (II); ϵ_{260} la absorptividad molar a 260 nm del complejo de cobalto (III) ($26.645 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); c el camino óptico (1 cm); V_T el volumen total de mezcla en el vial (10 mL en todos los casos) y V_m el volumen de muestra en el vial (8 mL).

Si bien la interferencia causada por especies que absorben radiación de 260 nm puede eliminarse siguiendo el procedimiento descrito, también puede interferir en el análisis cualquier compuesto capaz de oxidar el Co(II) a Co(III), dando un error por exceso en la determinación de $C_{H_2O_2}$. Así, puesto que en algunos ensayos en los que se aplicó este método se emplearon distintas sustancias, se determinó la posible interferencia de las mismas siguiendo el procedimiento que se indica a continuación:

- Se preparó la disolución A: disolución de ácido perclórico/perclorato de sodio de pH 7 y fuerza iónica 0,03, a partir de una disolución de ácido perclórico 3 M (preparada tomando 65 mL de $HClO_4$ concentrado y enrasando a 250 mL con agua Milli-Q), por dilución 1:100 de la misma con agua Milli-Q y añadiendo el volumen de hidróxido sódico concentrado necesario hasta alcanzar pH 7.
- Se preparó la disolución B1: peróxido de hidrógeno 0,03 M y pH 7 (preparado tomando 0,35 mL de peróxido de hidrógeno comercial y enrasando a 100 mL con la disolución A).
- Se preparó la disolución B2: peróxido de hidrógeno 0,003 M y pH 7 (preparado por diluyendo 1:10 la disolución B1 con la disolución A).
- Se preparó la disolución C: yoduro potásico 0,002 M en la disolución A.
- Se preparó la disolución D: sulfito sódico 0,003 M en la disolución A.
- Se preparó la disolución E: azida sódica 0,1 M en la disolución A.
- Se preparó la disolución F: piruvato sódico 0,1 M en la disolución A.

A partir de las disoluciones anteriores, se prepararon distintas muestras de la forma que se indica en la Tabla 3.9, procediendo a continuación al análisis de la concentración de H_2O_2 en las mismas mediante el método de Masschelein y col. [7].

Tabla 3.9. Muestras preparadas para la determinación de posibles interferencias en el análisis de H₂O₂ mediante el método propuesto por Masschelein y col. [7].

Muestra	Volumen disoluciones en cada muestra (mL)						C _{H₂O₂} , M
	A	B2	C	D	E	F	
1	19,8	0,2	-	-	-	-	3,40×10 ⁻⁵
2	19,6	0,2	-	-	-	0,2	2,67×10 ⁻⁵
3	17,8	0,2	-	-	-	2,0	1,48×10 ⁻⁵
4	18	-	2,0	-	-	-	< LD
5	17,8	0,2	2,0	-	-	-	2,84×10 ⁻⁵
6	18,0	-	-	2,0	-	-	3,75×10 ⁻⁶
7	17,8	0,2	-	2,0	-	-	4,56×10 ⁻⁵
8	18,0	-	-	-	2,0	-	< LD
9	17,8	0,2	-	-	2,0	-	3,42×10 ⁻⁵

LD: límite de detección del método (0,01 mgL⁻¹ H₂O₂ <> 3×10⁻⁷ M H₂O₂)

De los resultados mostrados en la tabla anterior se deduce que, a excepción de la azida sódica, todos los compuestos investigados interfieren en el análisis de H₂O₂. Así, tanto KI como el piruvato descomponen el H₂O₂, tanto más cuanto mayor es la concentración de estos reactivos en el medio; por su parte el sulfito sódico en ausencia de H₂O₂ da positivo en el test y en presencia de H₂O₂ conduce a sobreestimaciones en la concentración de esta especie.

p) Determinación de la concentración de hierro total en disolución

Para la determinación de la concentración de hierro total en disolución se utilizó un kit comercial (Spectroquant, Merck). El método se basa en la reducción del Fe³⁺ existente a Fe²⁺ y posterior formación de un complejo estable de color violeta entre el Fe²⁺ y la ferrozina presente en el reactivo. Dicho complejo se puede analizar mediante espectrofotometría de absorción a 565 nm, longitud de onda a la cual el complejo presenta un coeficiente de extinción molar de 27044 M⁻¹cm⁻¹ [13].

q) Determinación de la concentración de Fe (II) en disolución

El método seguido en la determinación de Fe(II), descrito por Zuo en 1995 [8], se fundamenta en la formación de un complejo coloreado en medio acético/acetato de pH comprendido entre 3-4, entre el Fe(II) en disolución y la 1,10-fenantrolina, cuya absorbancia es medida a 510 nm. A dicha longitud de onda, el coeficiente de extinción molar del compuesto formado es 11023 M⁻¹cm⁻¹ [13].

En primer lugar, se preparaban varios reactivos: tampón de ácido acético/acetato 0,1 M de pH entre 3 y 4 (preparada tomando 572 µL de ácido acético glacial y enrasando a 100 mL con

agua Milli-Q); disolución de 1,10-fenantrolina al 0,2% en peso (preparada disolviendo 0,2 g de la sal en 100 mL de agua Milli-Q; la disolución se preservaba de la luz y se mantenía refrigerada); y disolución de fluoruro de amonio 2 M (preparada disolviendo 7,4 g de la sal en 100 mL de agua Milli-Q).

Para llevar a cabo el análisis, a un vial conteniendo 1,5 mL de disolución tampón ácido acético/acetato y 1 mL de 1,10-fenantrolina se añadían 5 mL de la muestra a analizar. Se agitaba la muestra e inmediatamente se adicionaba 1 mL de NH_4F . Transcurridos aproximadamente 20 min, se trasvasaba a una cubeta de vidrio de 1 cm de camino óptico y se medía la absorbancia de la mezcla a 510 nm. Como blanco se utilizaba una muestra preparada en idénticas condiciones pero sustituyendo los 5 mL de muestra por 5 mL de agua Milli-Q.

Teniendo en cuenta la Ley de Beer, en ausencia de cualquier otra especie que absorba radiación a 510 nm, la concentración de Fe(II) en la muestra ($C_{\text{Fe(II)}}$, M) viene dada por la siguiente expresión:

$$C_{\text{Fe(II)}}, \text{ M} = \frac{(\text{Abs}_L - \text{Abs}_0) V_T}{\epsilon_{510} c V_m} \quad (3.14)$$

donde Abs_0 la absorbancia del blanco; Abs_L la absorbancia de la muestra a 510 nm; ϵ_{510} el coeficiente de extinción molar a 510 nm, c el camino óptico (1 cm), V_T el volumen total (8,5 mL) y V_m el volumen de muestra (5 mL).

r) Determinación de la intensidad de radiación

- Actinometría química

Con el objetivo de determinar la intensidad de la radiación que llega al seno de la disolución procedente de las lámparas de luz negra utilizadas, se empleó el método de Parker ([9], [10]), basado en la reducción fotoquímica del complejo ferrioxalato, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, en medio ácido.

En sendos matraces aforados de 500 mL de capacidad se preparaba una disolución de concentración 0,15 M en ácido oxálico y otra de concentración 0,05 M en Fe(III), ambas en medio ácido perclórico/perclorato de sodio de pH 3 y fuerza iónica 0,03 M. Se eliminaba el posible oxígeno disuelto en las disoluciones haciendo burbujear a través de ellas una corriente de nitrógeno durante 15 minutos. Finalmente, a un vaso de precipitado de 1 L, envuelto en papel de aluminio se añadían 300 mL de cada una de las disoluciones, burbujando continuamente nitrógeno, obteniendo así una disolución de actinómetro $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ de concentración 0,025 M.

Por otra parte, se cargaba el reactor con 2,4 L de disolución de ácido perclórico/perclorato de sodio de pH 3 y fuerza iónica 0,03 M, y se conectaban las lámparas de luz negra, el sistema de agitación magnética y el sistema de burbujeo de nitrógeno. Pasados 30 minutos (tiempo estimado para alcanzar el régimen estacionario de emisión), se añadían los 600 mL de disolución de actinómetro 0,025 M, obteniendo así una concentración final de actinómetro de 5×10^{-3} M. A partir de este instante, a distintos intervalos de tiempo se tomaban muestras de reacción y se determinaba la concentración del Fe(II) en disolución siguiendo el método descrito en el apartado anterior (apartado 3.3.1.q).

- Radiometría

Los fotorreactores de óptica CPC descritos en los apartados 3.2.5 y 3.2.6.h llevan acoplado radiómetros UVA de banda ancha mediante los cuales se determina la potencia solar instantánea en dicho rango (UVA) del espectro solar, así como la energía que llega a la superficie expuesta de los equipos durante un intervalo de tiempo definido. El radiómetro, ACADUS 85-PLS, está formado por un sensor ultravioleta y un integrador. El sensor ultravioleta, fabricado por Ecosystem S.L.U., es un fotodiodo de silicio con filtro de alta calidad de banda ancha con pico de medición a 330 nm, (rango de respuesta entre 290 y 370 nm y atenuación 5 OD entre 400 y 1150 nm), con respuesta espacial tipo coseno. El sensor proporciona una salida analógica de 0 a 75 mV que es procesada en un microcontrolador, en el que se indican la potencia UVA solar y la energía acumulada por el sistema (en base a la superficie expuesta) desde el comienzo del proceso. En el cuadro de control también puede leerse la temperatura del agua existente en el depósito (°C).

En el caso de los ensayos realizados en la PSA, la radiación instantánea UV solar ($\lambda < 400$ nm) global (directa más difusa) se analizaba con ayuda de un radiómetro KIPP&ZONEN modelo CUV 3 montado sobre una plataforma inclinada 37° (misma inclinación que el reactor).

s) Determinación de los sólidos en suspensión totales, fijos y volátiles

La determinación de sólidos en suspensión (totales, fijos y volátiles) en muestras de agua residual de EDAR se realizó mediante gravimetría (métodos estándar 2540 D y 2540 E [11]), utilizando una balanza Mettler Toledo AB204-S.

En primero lugar, 1000 mL de muestra problema se filtraba utilizando un filtro de fibra de vidrio (Filter-Lab 1,6 μ m), previamente lavado con agua Milli-Q, secado en una estufa a 105 °C, enfriado en desecador y pesado (peso P_0), y empleando una bomba de vacío Millipore WP6 122050. Tras ello, el filtro se depositaba en un crisol y se secaba en una estufa Selecta Conterm 150 L, a 105 °C durante 24 horas. Tras este periodo de tiempo, el filtro era enfriado en un

dsecador y era nuevamente pesado (P_1), calculándose los sólidos en suspensión totales (SST) mediante la expresión:

$$SST, mgL^{-1} = \frac{P_1 - P_0}{V_m} 1000 \quad (3.15)$$

siendo el V_m el volumen de muestra (1000 mL).

A continuación, el residuo producido en la determinación de los sólidos en suspensión totales se calcinaba en un horno mufla Raypa modelo HM a una temperatura de 550 °C durante 1 hora. Tras este periodo de tiempo, el filtro enfriado se volvía a pesar (P_2), calculándose los sólidos en suspensión fijos mediante la expresión (3.16).

$$SSF, mgL^{-1} = \frac{P_2 - P_0}{V_m} 1000 \quad (3.16)$$

Finalmente los sólidos en suspensión volátiles se calculaban a partir de la diferencia entre los sólidos en suspensión totales y los sólidos en suspensión fijos:

$$SSV, mgL^{-1} = SST - SSF \quad (3.17)$$

t) Determinación de la turbidez

La turbidez es una medida del grado de pérdida de transparencia debido a la presencia de partículas en suspensión. Se mide en unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

Para llevar a cabo el análisis se ha empleado un turbidímetro Hanna HI 93414. Antes de su uso el equipo se calibraba con la ayuda de las suspensiones patrón de distinta turbidez suministradas por Hanna Instruments.

u) Determinación de pH, conductividad y temperatura

En la Universidad de Extremadura, para la medida de pH mediante potenciometría se utilizó un pH-metro GLP 21+ y un pH-metro portátil pH-REDOX 26, ambos de Crison, para un intervalo de pH comprendido entre 0 y 14 unidades y un intervalo de temperatura entre 0 y 80 °C.

En la Plataforma Solar de Almería se utilizó un pH-metro Mettler Toledo Seven Easy, que permite trabajar en el intervalo de temperatura comprendido entre -5 y 105 °C.

En todos los casos el electrodo se calibraba diariamente con disoluciones tampón de pH 4, 7 y 9, siguiendo el manual del instrumento.

La conductividad de las muestras de agua se midió con un conductímetro Crison 524, calibrado con una disolución patrón de cloruro de potasio de concentración 0,01 M (conductividad $1413 \mu\text{Scm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

La medida de temperatura se realizó con un termómetro de contacto de laboratorio que permitía lecturas en el rango $0\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$. En el caso de la temperatura en los depósitos de los reactores solares, la temperatura era medida con ayuda de una sonda Pt100 de acero inoxidable, teflonada y roscada ($G \frac{1}{4}$ ”). En la planta piloto también se mide con termorresistencia PT-100.

v) Determinación de la concentración de oxígeno en disolución

La medida del oxígeno disuelto se realizó utilizando un oxímetro portátil OXI 45 P de Crison con electrodo polarográfico 51 20. El equipo dispone de compensación de temperatura automática, gracias a un sensor de temperatura integrado, y corrección automática de salinidad y presión atmosférica. El calibrado y mantenimiento del electrodo se realizaba regularmente siguiendo el procedimiento descrito por el fabricante.

w) Determinación de coliformes totales y fecales

La determinación de coliformes totales y fecales en el efluente de EDAR (tratado/sin tratar) se llevó a cabo mediante filtración a través de membrana y posterior cultivo y recuento.

Los coliformes totales son enterobacterias con capacidad para fermentar lactosa con producción de ácido y gas, más o menos rápidamente, en un periodo de 48 horas y con una temperatura de incubación comprendida entre 30 y $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Son bacilos gram negativos, aerobios y anaerobios facultativos, no esporulados. Del grupo coliforme forman parte varios géneros como *Escherichia*, *Enterobacter*, *Klebsiella*, *Citobacter*, etc. Se encuentran en el intestino de hombres y animales, pero también en otros ambientes como agua, suelo, plantas, cáscara de huevos, etc.

Los coliformes fecales son un grupo de coliformes totales que además fermentan la lactosa en 24-48 horas a temperaturas comprendidas entre 44 y $45 \text{ }^\circ\text{C}$ y en presencia de sales biliares. Los coliformes fecales comprenden principalmente *Escherichia coli* y algunas cepas de *Enterobacter* y *Klebsiella*. Su origen es principalmente fecal y por ello se consideran índices de contaminación fecal.

Para llevar a cabo el análisis en primer lugar se realizaba la filtración de la muestra a través de una membrana estéril S-Pak (Millipore) con cuadrícula, de $0,45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro. La filtración se realizaba a vacío (bomba de vacío Millipore WP6 122050). Para ello, se colocaba el filtro estéril sobre el soporte de filtración y se adaptaba el embudo. A continuación, se vertía sobre el embudo 30 mL de agua de peptona y 1 mL de muestra problema (efluente de EDAR tratado/sin tratar), y se procedía a la filtración. Con este paso los microorganismos se

concentraban sobre la membrana filtrante, siendo el objetivo del agua de peptona el de alcanzar una distribución uniforme de las bacterias sobre el filtro. Finalizada la filtración se retiraba el embudo y, con ayuda de pinzas esterilizadas, se transfería la membrana filtrante (con la superficie de filtración hacia arriba) sobre el medio de cultivo, el cual se había depositado previamente en una placa de Petri con almohadilla. La placa Petri se cerraba, se invertía y se incubaba en una estufa. El medio de cultivo (suministrado por Millipore), el tiempo y la temperatura de incubación dependían del tipo de coliformes (totales o fecales) a determinar. En la Tabla 3.10 se indican dichas condiciones.

Tabla 3.10. Condiciones para la determinación de coliformes totales y coliformes fecales.

Microorganismo	Medio de cultivo	T incubación, °C	Periodo de incubación, h	Colonias
Coliformes totales	Caldo m-Endo	35 ± 0,5 (estufa P-Selecta 207)	24 ± 2	Color rojo oscuro con brillo verde metálico
Coliformes fecales	Caldo m-FC con ácido rosólico	44,5 ± 0,2 (estufa Millipore OM-143)	24 ± 2	Azules

Pasado el tiempo de incubación, se hacía el recuento de las colonias. Tal como se indica en la Tabla 3.10, las colonias de coliformes totales aparecían de color rojo oscuro con un brillo verde metálico distintivo, y las colonias de los coliformes fecales azules con diferentes matices. Para el recuento se utilizaron sólo las membranas en las que el número de colonias estaba comprendido entre 20-80. En caso de ser superior, se repetía la determinación empleando un menor volumen de muestra a analizar.

x) Determinación de la ecotoxicidad: ensayos con *Vibrio fischeri*

Los análisis de ecotoxicidad frente a la bacteria *Vibrio fischeri* se realizaron en la Plataforma Solar de Almería.

Este test de toxicidad se basa en la inhibición de la luminiscencia emitida por la bacteria marina *Vibrio fischeri*, monitorizando los cambios de emisiones de luz de la bacteria mediante el luminómetro Biofix®Lumi-10 (Macherey Nagel).

Vibrio fischeri es una bacteria gram negativa, anaerobia facultativa, de la familia *Vibrionaceae* cuya característica más representativa es la bioluminiscencia, siendo importante destacar la estabilidad en la emisión de luz y su gran sensibilidad frente a una amplia variedad de sustancias tóxicas. La luz emitida por la bacteria es el resultado de la interacción de la enzima luciferasa bacteriana, riboflavín fosfato reducido y una larga cadena de aldehído en presencia de oxígeno. La energía metabólica desarrollada en este proceso se convierte en energía química y, a través del sistema de transporte de electrones, en luz visible ($\lambda_{max} = 490-505$ nm). Este

desarrollo metabólico se encuentra intrínsecamente unido a la respiración celular, de manera que una alteración del metabolismo celular causa una disminución en la producción de luz.

Para realizar el test se utilizó un preparado liofilizado de la bacteria marina *Vibrio fischeri* NRRL B-11177, que se conservaba a una temperatura comprendida entre -15 y -20 °C. Estas bacterias eran reactivadas con la solución salina regeneradora (NaCl al 2%) y atemperadas a 4 °C durante 30 minutos. Pasado este tiempo, se introducían alícuotas de 500 µL de la suspensión de bacterias en tubos de vidrio y se atemperaban a 15 °C con ayuda de un refrigerador Peltier durante 15 minutos.

Por otra parte, las muestras a analizar se acondicionaban previamente eliminando el posible ozono disuelto mediante arrastre con nitrógeno, filtrándolas a través de membranas de 0,22 µm de tamaño de poro (Millipore Millex® GN), ajustando su pH a un valor comprendido entre 6 y 8,5 y, con el objetivo de mantener el equilibrio osmótico de la bacteria, incrementando su salinidad mediante la adición de 0,2 g de NaCl por cada 10 mL de muestra (concentraciones de NaCl inferiores a 15 gL⁻¹ o superiores a 30 gL⁻¹ o sus equivalentes osmóticos, provocan inhibiciones luminosas).

Tras el periodo de atemperación a 15 °C, se medía la luminiscencia de las bacterias en cada tubo con el luminómetro Biofix®Lumi-10, haciendo cero todas estas señales. A continuación se añadió a cada tubo 5 mL de cada muestra (o de agua destilada en el caso de la muestra control) y, finalmente, se midió el porcentaje de inhibición de luminiscencia a los 5, 15 y 30 minutos de contacto de la bacteria con la muestra. Los análisis de ecotoxicidad se hicieron por duplicado.

y) Determinación de la ecotoxicidad: ensayos con *Daphnia magna*

El análisis de ecotoxicidad frente a la *Daphnia magna* se realizó en la Unidad Toxicológica de la UEX. El análisis se basa en la evaluación de la inmovilización de la misma al ponerse en contacto con la muestra problema. La inmovilización de las pulgas conduce a su muerte debido a la inherente imposibilidad de capturar el alimento.

La *Daphnia magna* es un crustáceo cladócero de agua dulce comúnmente conocido como pulga de agua. Tienen una vida relativamente corta (7-8 semanas a 20 °C) y alcanza la madurez sexual a los 6-8 días de vida [14]. Debido a su tamaño, fácil cultivo y vida corta, la *Daphnia magna* se utiliza ampliamente en los estudios ecotoxicológicos en agua dulce.

Los análisis de ecotoxicidad con *Daphnia magna* se llevaron a cabo empleando el kit comercial DAPHTOXKIT F™ (Creasel BVBA, Deinze, Bélgica) siguiendo las condiciones de prueba recogidas en la OECD 202 [12]. Las determinaciones se realizaron a una temperatura de 20 ± 2 °C y 6000 lux. Para los controles se emplearon 20 dáfidos con menos de 24 horas de

vida, y cada muestra ensayada fue dividida en cuatro repeticiones con cinco dafnidos. La inmovilidad se observó tras 24 y 48 horas. Se considera pérdida de movilidad cuando no se observa movimiento de la dafnia tras 15 segundos de agitación suave. Cuando el porcentaje de inmovilización es menor o igual al 10% al final de la prueba (48 h), se considera que la solución no muestra toxicidad aguda para *Daphnia magna*.

Para comprobar la respuesta homogénea y la sensibilidad de las dafnias se debe realizar un control interno de calidad, para lo cual se emplea como sustancia tóxica de referencia dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). De acuerdo con la ISO 6341 [15], un valor de CE_{50} para el $K_2Cr_2O_7$ tras 24 h de 0,6-2,1 mgL^{-1} asegura la validez del test.

3.3.2. Caracterización de los catalizadores

La Tabla 3.11 recoge los métodos y equipos utilizados para llevar a cabo la caracterización de los catalizadores.

Tabla 3.11. Métodos de análisis y equipos utilizados en la caracterización de catalizadores.

Parámetro	Método de análisis	Equipo	Lugar del análisis
Superficie específica	Isoterma de adsorción de N_2 a 77K	Autosorb-1 (Quantachrome)	SAIUEx
Composición fases cristalinas	Difracción de Rayos X (DRX)	Diffractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance	SAIUEx
Morfología superficial a nivel micrométrico y composición elemental	Microscopía electrónica de barrido (SEM) Energía dispersiva de Rayos X (EDX)	Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4800 con detector SSD XFlasg 5010 (Bruker)	SAIUEx
Morfología y estructura a nivel nanométrico	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010	CCiTUB
pH _{pzc}	Valoración másica	-	CCiTUB

SAIUEx: Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura
CCiTUB: Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona

a) Determinación de la superficie específica: adsorción de N_2

La superficie específica de los materiales se determinó mediante la técnica de adsorción de N_2 a 77 K en un equipo Autosorb AS-1 Series (Quantachrome). Previamente, la muestra se desgasificaba a 140 °C durante 12 h a una presión inferior a 10^{-5} mmHg. El tiempo de equilibrio para la adsorción se estableció en 1 min. Los datos de equilibrio se registraban en el intervalo de presiones relativas comprendido entre 0-1.

A partir de los datos de la isoterma de adsorción de N₂ obtenida, la superficie específica se calculó, según recomendaciones de la IUPAC, aplicando el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, que desarrollaron la ecuación conocida como BET [16]. Dicha ecuación proporciona una relación entre el volumen de gas adsorbido a una determinada presión relativa y el volumen adsorbido en una monocapa de adsorbato sobre el sólido. En este trabajo, para obtener la superficie específica se utilizaron los datos correspondiente al intervalo de presiones relativas de 0,04-0,32.

El análisis fue realizado por el Servicio de Análisis y Caracterización de Sólidos y Superficies (SACSS) perteneciente a la red de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx).

b) Determinación de la estructura cristalina de los materiales: difracción de Rayos X

La composición cristalina del dióxido de titanio empleado (TiO₂ Aeroxide P25) y de los catalizadores sintetizados se determinó mediante difracción de rayos X (DRX).

El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es capaz de suministrar información cualitativa y semicuantitativa sobre el tipo y composición de las fases cristalinas de un material dado, aprovechando que las estructuras cristalinas poseen planos, producidos por ordenamientos repetitivos de átomos, que son capaces de difractar rayos X. El fenómeno de difracción puede describirse mediante la Ley de Bragg, dada por la ecuación (3.18):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.18)$$

La ecuación anterior relaciona la longitud de onda del haz de rayos X que incide sobre el material a analizar (λ), con el ángulo que produce difracción (θ) en una serie de planos cristalinos del material con una separación determinada d , siendo n un número entero que representa el orden de difracción.

La señal de difracción emitida por un sólido cristalino es una huella de su estructura, de modo que comparando su difractograma con el correspondiente a compuestos puros recogidos en las fichas estandarizadas ASTM (American Society for Testing and Materials) y disponibles en la base de datos de la ICDD (International Centre for Diffraction Data [17]; hasta 1978 denominado JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards), puede determinarse la estructura cristalina de la muestra.

Las medidas de difracción de rayos X realizadas por el SAIUEx se efectuaron en un difractómetro Bruker D8 Advance empleando radiación de cobre (0,1541 nm). Los difractogramas se registraron para valores de 2θ comprendidos entre 20° y 80° con incremento de 2θ de 0,01° y un tiempo de conteo de 0,1 s.

Por otro lado, a partir de la intensidad de las líneas de difracción puede determinarse de forma semicuantitativa el porcentaje de las diferentes fases cristalinas presentes. Para ello, el equipo dispone del software EVA v.14 (Bruker-AXS) que, mediante el método RIR (Reference Intensity Ratio), determina dichos porcentajes basándose en la relación entre las intensidades de los picos de cada fase cristalina y la intensidad del corindón ($I_p/I_{p,cor}$).

c) Determinación de la morfología superficial de los catalizadores: microscopía electrónica de barrido

Para obtener información estructural y morfológica de las muestras a nivel micrométrico se empleó la microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy).

En un microscopio electrónico de barrido, un haz delgado de electrones acelerados se hace incidir sobre la muestra (gruesa y opaca a los electrones), y se desplaza sobre la superficie de la misma. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, parte de los electrones es reflejada y otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada antes de volver a emerger a la superficie. La intensidad de estas dos emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, es dependiente de la topografía de la muestra. Las señales emitidas se recogen mediante un detector y se amplifican. Como resultado se obtiene una imagen topográfica de la muestra muy ampliada [18].

Por otro lado, la composición elemental de los diferentes materiales fue determinada mediante energía dispersiva de rayos X. Cuando el haz de electrones es enfocado sobre la muestra provoca una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía. El ión excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico que consiste en una serie de máximos nítidos, cada uno de los cuales corresponde a una transición electrónica desde un orbital de alta energía a un orbital de baja energía. Para llevar a cabo el análisis de composición del material es necesario separar adecuadamente los distintos máximos para llevar a cabo su cuantificación. Esto es realizado por el sistema de detección [19].

El equipo utilizado para la adquisición de micrografías de SEM de los catalizadores fue un microscopio electrónico de barrido de la marca Hitachi S-4800 trabajando con un voltaje de aceleración de 5-30 kV y 220-12.000 de magnificación. Además, las muestras se examinaron por medio de energía dispersiva de rayos X (EDX) con el objetivo de determinar el porcentaje de Fe, Si y Ti en el catalizador. Para ello se utilizó un detector SSD XFlasg 5010 (Bruker), trabajando con un voltaje de aceleración de 5kV y una ampliación de 500-2.000.

d) Determinación de la morfología y estructura de las muestras: microscopia electrónica de transmisión

Para obtener información estructural y morfológica de las muestras a nivel nanométrico se empleó la microscopia electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy).

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones que pasan a través de un gran diferencial de potencial, adquiriendo así una energía cinética. Al producirse la interacción del haz de electrones con la muestra, algunos de los electrones son dispersados sin pérdida de energía, mientras que otros electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. Una lente objetivo focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al producido con los rayos X, los electrones puedan ser focalizados para formar una imagen. Esta imagen es a continuación aumentada por una serie de lentes proyectoras, para finalmente permitir que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital.

La imagen de microscopía electrónica de transmisión del dióxido de titanio Aeroxide P25 fue obtenida con un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010, perteneciente a los Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona (CCiTUB). Se operaba con una tensión de aceleración de 200 kV.


e) Determinación del punto de carga cero

El pH de carga cero (pH_{PZC}) de TiO_2 Aeroxide P25 se determinó mediante el método propuesto por Noh y Schwarz [20]. En primer lugar se preparaban disoluciones acuosas de NaNO_3 0,01 M a tres pH diferentes (3, 6 y 11). El pH requerido se conseguía adicionando las cantidades necesarias de disoluciones acuosas de HNO_3 0,1 M o NaOH 0,1 M para modificar el pH del agua ultrapura (Milli-Q Millipore). Las disoluciones anteriores se disponían en frascos de vidrio con 25 mL. En los frascos se añadía la cantidad de muestra (catalizador) necesaria para obtener porcentajes en peso del 0,2, 1, 2,5, 5 y 10%. Las suspensiones se mantenían en agitación durante 24 h, transcurridas las cuales se centrifugaban y se medía el pH del sobrenadante. Para cada pH inicial se observaba que el pH de equilibrio aumentaba o disminuía hasta un valor asintótico. Se comprobaba que este valor asintótico fuera similar para los tres pH iniciales ($\pm 10\%$) y se tomaba el valor medio de los tres como pH_{PZC} .

3.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mena, E. "Comparación entre las distintas vías de oxidación de diversos contaminantes del agua en los sistemas H₂O₂/UV-A y O₃-UV-A". Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Extremadura, 2010.
- [2] Singleton, V.L.; Rossi, J.A. "Colorimetry of total phenolic with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents". American Journal of Enology and Viticulture 16 (1965) 144-158.
- [3] Moore, W.A.; Krorner, R.C.; Ruchchoff, C.C. "Dichromate reflux method for determination of oxygen consumed". Analytical Chemistry 21 (1948) 953-957.
- [4] Bader, H.; Hoigne, J. "Determination of ozone in water by the indigo method". Water Research 15 (1981) 449-456.
- [5] AOAC. "Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemist". 13th ed. W. Horowitz (ed). Washington, USA (1980) 545.
- [6] Eisenberg, G.M. "Colorimetric determination of hydrogen peroxide". Industrial and Engineering Chemistry 15 (1943) 327-328.
- [7] Masschelein, W.; Denis, M.; Ledent, R. "Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide". Water & Sewage Works (1977) 69-72.
- [8] Zuo, Y. "Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets". Geochimica et Cosmochimica Acta 59 (1995) 3123-3130.
- [9] Hatchard, C.G.; Parker, C.A. "A new sensitive chemical actinometer. II. Potassiumferrioxalate as a standard actinometer". Proceedings of the Royal Society London Service A 235 (1956) 518-536.
- [10] Goldstein, S.; Rabani, J. "The ferrioxalate and iodide-iodate actinometers in the UV region". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 193 (2008) 50-55.
- [11] Eaton, A.D.; American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. "Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, Centennial Edition. Washington, D.C.: APHA-AWWA-WEF, 2005.
- [12] Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). "Daphnia sp. Acute Immobilization Test. Test Guideline No. 202". OECD Guidelines for Testing of chemicals, 2004.
- [13] Rodríguez, E.; Mimbrero, M.; Masa, F.J.; Beltrán, F.J. "Homogeneous iron-catalyzed photochemical degradation of muconic acid in water". Water Research 41 (2007) 1325-1333.

- [14] Berge, W. F. "Breeding of *Daphnia magna*". *Hydrobiologia* 59 (1978) 121-123.
- [15] International Organization for Standardisation ISO 6341. "Water quality-Determination of the inhibition to the mobility of *Daphnia magna* Strauss (Cladocera, Crustacea)-Acute toxicity test". British Standards Institute, London, 1996.
- [16] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [17] www.icdd.com (consultada en febrero de 2013).
- [18] Rey, A. "Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno". Tesis Doctoral, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), 2010.
- [19] Faraldos, M.; Goberna, C. "Técnicas de análisis y caracterización de materiales". Editorial CSIC, 2012.
- [20] Noh, J.S.; Schwarz, J.A. "Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons". *Carbon* 28 (1990) 675-682.



Capítulo 4.
Estudio cinético de las reacciones del ozono
y el radical hidroxilo con los contaminantes
emergentes seleccionados

4.1. INTRODUCCIÓN

4.1.1. Problemática de los contaminantes emergentes del agua

Tal como se ha indicado en el Capítulo 2, el gran avance que han experimentado las técnicas analíticas empleadas en el estudio de la contaminación del medio en los últimos años ha permitido alertar de la presencia en el ambiente de un grupo de compuestos potencialmente peligrosos, que se han denominado globalmente como “contaminantes emergentes”.

Los contaminantes emergentes son, en esencia, sustancias química naturales o sintéticas, con un alto potencial para entrar en el medio y que, por el momento, no se controlan ni están regulados pero que pueden producir efectos perjudiciales tanto en el medio como en la salud humana ([1], [2]). En general, estos compuestos se producen a escala mundial, tienen multitud de aplicaciones y muchos de ellos han llegado a ser imprescindibles para la sociedad moderna. Así, dentro de los contaminantes emergentes se incluyen productos empleados en la industria y de uso diario como detergentes, fármacos, productos para la higiene y el cuidado personal, drogas de abuso, plásticos, pesticidas, compuestos ignífugos, aditivos alimentarios o subproductos de tratamientos de agua [3].

Un grupo de contaminantes emergentes de especial interés lo constituyen los compuestos farmacéuticos debido a la creación continua de nuevos fármacos y el uso generalizado de los mismos. Los fármacos, al ser consumidos por los seres vivos, son absorbidos y metabolizados por el organismo. Sin embargo, una fracción considerable del medicamento es excretada pasando a formar parte del medio, especialmente del medio hídrico ([4], [5]). Así, en la última década se han realizado un amplio número de trabajos sobre la presencia y/o destino de productos farmacéuticos y otros contaminantes emergentes en el medio hídrico, determinándose que los principales focos de introducción son los efluentes de las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR), los efluentes residuales de centros hospitalarios y plantas químicas, la ganadería y la agricultura ([6], [7]).

La presencia de compuestos farmacéuticos, al igual que otros contaminantes emergentes, en efluentes de EDAR a nivel de trazas (μgL^{-1} - ngL^{-1}) se debe a que muchos de estos compuestos son refractarios a los tratamientos convencionales de depuración aplicados en las EDAR ([8], [9], [10]). A partir de aquí, los contaminantes emergentes pueden alcanzar aguas superficiales y subterráneas ([11], [12]) con lo que su presencia ha sido detectada incluso en agua potable ([13], [14]). En la Figura 4.1 se esquematiza el “ciclo del agua” [15], en el que se puede observar las vías de introducción de estos compuestos en el medio hídrico.

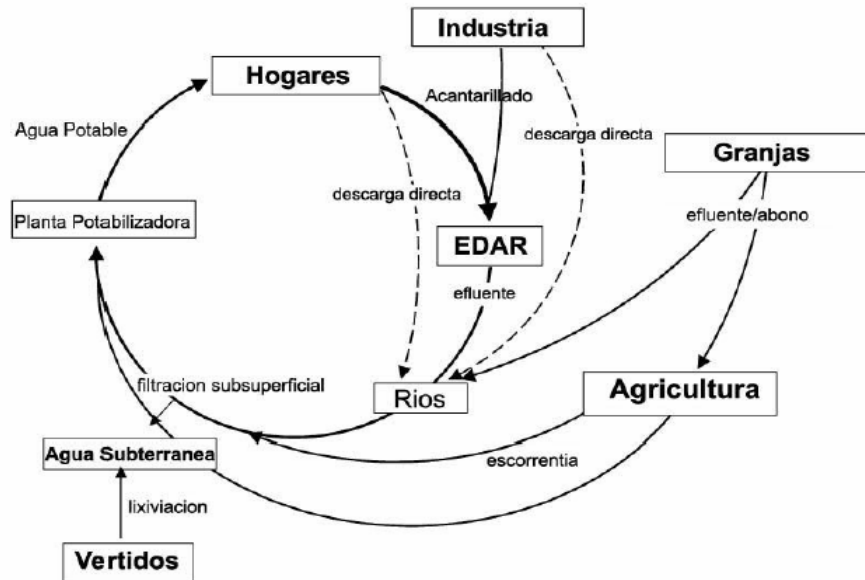


Figura 4.1. Vías de introducción de contaminantes emergentes en el medio hídrico (adaptada de [15]).

El efecto de estos contaminantes depende de su concentración en el efluente acuoso, así como de otros factores como su solubilidad, persistencia, bioacumulación, tiempo de exposición o mecanismos de biotransformación y eliminación [16]. A pesar de la gran preocupación actual de la comunidad científica por los efectos de los contaminantes emergentes, la información disponible para evaluar cuantitativamente la peligrosidad de estos microcontaminantes aún no es abundante. Existen algunos trabajos en los cuales se ha medido la ecotoxicidad de contaminantes emergentes con bacterias, como la *Vibrio fischeri*, invertebrados de agua dulce, como las *Daphnias*, algas, peces o células embrionarias ([17], [18], [19], [20]). En cualquier caso, hasta el momento se desconocen los efectos a largo plazo del uso de agua con baja concentración de contaminantes emergentes.

Aunque, tal como se ha indicado anteriormente, cada vez existe un mayor número de trabajos que muestran la presencia de estos contaminantes en los diferentes cuerpos de agua y la peligrosidad de los mismos, existe al mismo tiempo un gran vacío legal respecto a la presencia de contaminantes emergentes en el medio hídrico. Respecto a los productos farmacéuticos, en Europa está en vigor la Directiva 2001/83/EC [21], modificada por la Directiva 2004/27/EC [22], que establece que para la obtención de la autorización de comercialización de nuevos fármacos de uso humano deben evaluarse los posibles riesgos sobre el medio ambiente.

Por otra parte la Directiva 92/18/EEC [23] establece la evaluación de riesgos para los fármacos de uso veterinario.

Además del interés reciente de trabajos de investigación relacionados con la detección y la actividad ecotoxicológica de los contaminantes emergentes, en los últimos años se han desarrollado investigaciones centradas en la degradación de estos contaminantes del agua. Dada la baja capacidad de los tratamientos convencionales implantados en las EDAR, se deduce la necesidad de un tratamiento avanzado del efluente secundario antes de que éste sea reutilizado o simplemente enviado a cauce público. Con este objetivo se han realizado algunos trabajos de investigación sobre la utilización de procesos de membranas ([24], [25]) o la aplicación de procesos avanzados de oxidación (PAO) ([26], [27], [28]). La oxidación química con ozono ha resultado ser un tratamiento efectivo para la degradación de muchos contaminantes emergentes presentes en efluentes secundarios. Así, esta tecnología se ha aplicado con éxito utilizando ozono sólo ([9], [29]) o en combinación con otros agentes tales como peróxido de hidrógeno [30], carbón activado ([31], [32]), radiación UV y TiO_2 [33], y la secuencia filtración/ozonización [26].

4.1.2. Compuestos farmacéuticos considerados en este estudio

Los compuestos farmacéuticos encontrados en el medio incluyen diferentes clases terapéuticas como antidepresivos, antipiréticos, β -bloqueantes, medios de contraste de rayos X, etc., siendo los mayoritarios los antibióticos y los antiinflamatorios [5]. En el presente trabajo de investigación se han elegido una serie de compuestos farmacéuticos como modelo para estudiar su eliminación del medio hídrico mediante diferentes tratamientos. Para los estudios mostrados en este capítulo y en los tres siguientes se han seleccionado cuatro compuestos de entre las diferentes clases terapéuticas, teniendo en cuenta la frecuencia de su presencia en el medio, su carácter refractario a los tratamientos convencionales y el escaso número de investigaciones previas que se han llevado a cabo sobre su eliminación del medio hídrico. Estos compuestos son: ofloxacina, trimetoprima, atenolol e hidroclorotiazida. A continuación se resumen algunas de sus características:

Atenolol (ATN): es un fármaco perteneciente al grupo de los llamados β -bloqueantes cardioselectivos, que tiene como función general el control del ritmo del corazón y es ampliamente utilizado en el tratamiento de hipertensión y angina de pecho, bajando la presión sistólica y diastólica de la sangre. También se utiliza solo o acompañado de otros agentes en el tratamiento del infarto de miocardio, arritmias, anginas y desórdenes derivados de la disminución de la circulación y de la constricción vascular, incluida la migraña. En la Tabla 4.1

se presenta la estructura de este fármaco y algunas de sus características químicas y farmacocinéticas.

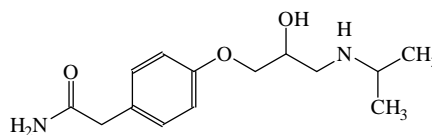
Hidroclorotiazida (HCT): se trata de un fármaco del grupo de las tiazidas utilizado en el tratamiento del edema y de la hipertensión. Los diuréticos tiazídicos actúan inhibiendo la capacidad del riñón para retener agua, aumentando la cantidad de orina que se elimina y provocando de este modo la excreción de sodio, cloruros y agua en el cuerpo. Al eliminarse más líquido, disminuye la cantidad que circula por los vasos sanguíneos y ayuda a disminuir la tensión arterial y el esfuerzo que necesita el corazón para bombear la sangre por todo el organismo. En la Tabla 4.2 se recoge la estructura, propiedades químicas y farmacocinéticas de la hidroclorotiazida.

Ofloxacina (OFX): es un antibiótico sintético del grupo de las fluoroquinolonas. Dada su eficacia contra un gran número de bacterias *Gram positivas* y *Gram negativas*, se le considera un antibiótico de amplio espectro. Concretamente, la ofloxacina está indicada para el tratamiento de ciertas infecciones como la neumonía o la bronquitis; las enfermedades venéreas y las infecciones de la próstata, la piel y las vías urinarias. La ofloxacina también se indica en diarreas causadas por *Shigella*, *Salmonella*, *Escherichia coli*, o *Campylobacter*. En la Tabla 4.3 se muestran algunas propiedades de este antibiótico y datos bibliográficos sobre su toxicidad para diferentes organismos.

Trimetoprima (TMP): se trata de un antibiótico bacteriostático de uso casi exclusivo en el tratamiento de infecciones urinarias que actúa inhibiendo a la enzima dihidrofolato reductasa, cuya deficiencia ha sido asociada a la anemia megaloblástica causada por la ausencia de la vitamina B12, de ácido fólico o de una combinación de ambos. Suele presentarse en combinación con el sulfametoxazol, combinación que recibe el nombre de cotrimoxazol. Al igual que la ofloxacina, este fármaco se encuentra dentro de una clase terapéutica donde la preservación de la salud humana y la perturbación ambiental están estrechamente relacionadas, ya que la presencia de estos compuestos junto con las bacterias presentes en las aguas residuales puede conducir a la aparición de bacterias resistentes a los antibióticos. La estructura y propiedades más importantes de este fármaco se recogen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.1. Propiedades químicas y farmacocinéticas de atenolol.

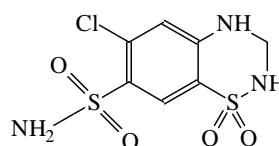
Grupo terapéutico	β-bloqueante		
Formula química	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃		
CAS	29122-68-7		
Estado de agregación	Sólido		
Peso molecular, g mol ⁻¹	266,3		
Punto de ebullición, °C	146-148	Coefficiente de partición octanol/agua (log K _{o/w})	+ 0,16
Solubilidad, mg mL ⁻¹	26,1	pK _a	9,6
Parámetros farmacocinéticos	Biodisponibilidad, % oral: 40-50		
	Vida media, h: 6		
	Biotransformación: hepática		
Toxicidad [5]	Excreción: renal, glándula mamaria		
	Inmovilización de <i>D. magna</i> (crustáceo): CE ₅₀ (48 h) = 330 mgL ⁻¹		
	Mortalidad <i>O. latipes</i> (pez): CL ₅₀ (96 h) > 100 mgL ⁻¹		
		Reproducción <i>P. promelas</i> (pez): CME (21 d) > 10 mgL ⁻¹	



ATN

Tabla 4.2. Propiedades químicas y farmacocinéticas de hidroclorotiazida.

Grupo terapéutico	Diurético tiazídico		
Formula química	C ₇ H ₈ ClN ₃ O ₄ S ₂		
CAS	58-93-5		
Estado de agregación	Sólido		
Peso molecular, g mol ⁻¹	297,7		
Punto de ebullición, °C	274	Coefficiente de partición octanol/agua (log K _{o/w})	- 0,07
Solubilidad, mg mL ⁻¹	0,7	pK _a	7,9
Parámetros farmacocinéticos	Biodisponibilidad, % oral: 50-60		
	Vida media, h: 5,6-14,8		
	Biotransformación: no metabolizado		
Toxicidad	Excreción: renal		
	DL ₅₀ oral > 10 g kg ⁻¹ para ratones y ratas.		



HCT

Tabla 4.3. Propiedades químicas y farmacocinéticas de ofloxacina.

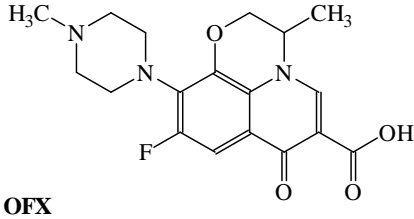
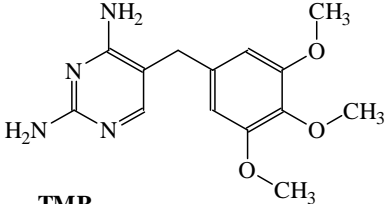
Grupo terapéutico	Antibiótico (fluoroquinolonas)	 <p>OFX</p>	
Formula química	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄		
CAS	82419-36-1		
Estado de agregación	Sólido		
Peso molecular, gmol ⁻¹	361,64		
Punto de ebullición, °C	250-257	Coefficiente de partición octanol/agua (log K _{o/w})	- 0,39
Solubilidad, mg mL ⁻¹	28,3	pK _a	6,05 8,22
Parámetros farmacocinéticos		Biodisponibilidad, % oral: 85-95 Vida media, h: 8-9 Biotransformación: hepática Excreción: renal	
Toxicidad [5]		Inmovilización <i>D. magna</i> (crustáceo): CL ₅₀ (24 h) = 31,75 mgL ⁻¹ Inhibición del crecimiento de la población <i>C. dubia</i> (crustáceo): CE ₅₀ (7 d) = 3,13 mgL ⁻¹	

Tabla 4.4. Propiedades químicas y farmacocinéticas de trimetoprima.

Grupo terapéutico	Antibiótico bacteriostático	 <p>TMP</p>	
Formula química	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃		
CAS	738-70-5		
Estado de agregación	sólido		
Peso molecular, gmol ⁻¹	290, 3		
Punto de ebullición °C	199-203	Coefficiente de partición octanol/agua (log K _{o/w})	+ 0,91
Solubilidad, mg mL ⁻¹	12,1	pK _a	3,2 7,1
Parámetros farmacocinéticos		Biodisponibilidad, % oral: 90-100 Vida media, h: 8-10 horas Biotransformación: hígado Excreción: renal (50-60%)	
Toxicidad [5]		Inhibición <i>V. fischeri</i> (bacteria): CE ₅₀ (15 min) = 176,7 mgL ⁻¹ Inmovilización <i>D. magna</i> (crustáceo): CL ₅₀ (48 h) = 167,4 mgL ⁻¹ Inhibición del crecimiento <i>R. salina</i> (alga): CE ₅₀ (72 h) = 16 mgL ⁻¹ Reproducción <i>D. magna</i> (crustáceo). CME (31 d) = 20 mgL ⁻¹	

En un trabajo realizado recientemente por Deblonde y col. [34], que consiste en una revisión bibliográfica de 44 estudios sobre la presencia de contaminantes emergentes en influentes y efluentes de estaciones depuradoras de aguas residuales, se recogen las concentraciones en las que se han encontrado los compuestos seleccionados en esta Tesis. Así, ATN, HCT, OFX y TMP se han hallado en aguas residuales urbanas en concentraciones de hasta 1197, 2514, 2524 y 1300 ngL^{-1} , y en efluentes de EDAR en concentraciones de hasta 1025, 1176, 816 y 1340 ngL^{-1} , respectivamente. Estos datos demuestran que los tratamientos convencionales de aguas residuales no son eficaces para eliminar estos compuestos, si bien esa eficacia depende de factores tales como la concentración de contaminante emergente en el agua influente, el tipo de proceso biológico empleado y las condiciones de operación ([34], [35]). Por ejemplo, en diferentes estudios se ha observado que un tratamiento biológico convencional de lodos activos consigue reducir la concentración influente de ATN entre un 14,4% y un 64,5% ([9], [35], [36]). Algo mayor es la eficacia encontrada para eliminar OFX, obteniéndose reducciones de entre 57,0% y 64,1% ([9], [35]), e HCT con eliminaciones de aproximadamente el 50% [37]. Finalmente, para TMP se han obtenido resultados muy dispares de eliminación que van desde un 5% [9], hasta un 69% [35].

Dado que ninguno de los cuatro contaminantes seleccionados se elimina de forma efectiva mediante tratamientos convencionales de EDAR, recientemente se han llevado a cabo estudios de degradación, paralelos a esta investigación, en los que se han aplicado procesos alternativos. Así, en el caso de ATN, tratamientos fotocatalíticos o electroquímicos han recibido especial atención ([38], [39], [40]). Estos sistemas, entre otros, también han sido aplicados con éxito en la degradación del antibiótico OFX ([41], [42]). Existen estudios centrados en la eliminación de HCT presente en diferentes efluentes acuosos mediante sistemas fotoquímicos [43] o mediante procesos de nanofiltración [44]. Por otro lado, también hay trabajos recientes acerca de la degradación del fármaco TMP mediante procesos fotocatalíticos, cloración, electroquímicos ([45], [46], [47]). Por último, cabe mencionar que también existen algunos estudios de eliminación de estos compuestos farmacéuticos de efluentes acuosos mediante ozonización. Éstos se refieren más adelante en este capítulo.

4.1.3. Breve introducción sobre la eliminación de contaminantes orgánicos del agua mediante ozonización

El ozono es un fuerte oxidante capaz de reaccionar con contaminantes orgánicos e inorgánicos mediante reacciones directas e indirectas, estas últimas a través de radicales libres generados durante su descomposición en agua. Entre ellos destaca el radical hidroxilo, $\text{HO}\cdot$, de alto poder oxidante (2,8 V). La reactividad del ozono con compuestos orgánicos en medio

acuoso se encuentra esquematizada en la Figura 4.2. El que tenga lugar una u otra vía de acción depende del pH, la concentración de contaminantes y la presencia y naturaleza de ciertas sustancias orgánicas e/o inorgánicas.

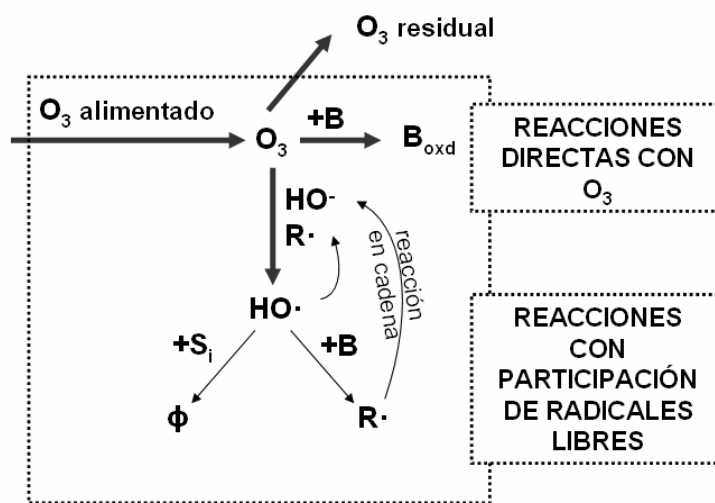


Figura 4.2. Mecanismo de acción del ozono sobre un compuesto orgánico (B) disuelto en agua (adaptada de [48]). Nomenclatura: B : compuesto; B_{oxid} : forma oxidada de B ; S_i : sustancia inhibidora (que consume) radicales libres; Φ : productos que no catalizan la descomposición de ozono; $R\cdot$: radicales libres que catalizan la descomposición de ozono.

Las reacciones directas con el ozono molecular suelen ser reacciones de cicloadición sobre compuestos insaturados que presentan enlaces π , dado el carácter electrofílico del ozono; y reacciones de sustitución electrofílica, donde el ozono ataca una posición nucleofílica de la molécula orgánica dando lugar a la sustitución de una parte de la molécula. En estas últimas hay que considerar la presencia de grupos activantes (aminas, anillos aromáticos) o desactivantes (flúor, bromo, amidas, ácidos carboxílicos, etc.). En general, las reacciones de ozonización por vía directa son altamente selectivas.

En lo que respecta a los radicales, se han realizado numerosos estudios al objeto de determinar el mecanismo de descomposición de ozono en agua. Los modelos más aceptados son los de Staehelin, Hoigné y Bülher (SHB) y de Tomiyasu, Fukutomi y Gordon (TFG) [49]. En la Tabla 4.5 se muestran las reacciones principales del mecanismo SHB:

Tabla 4.5. Modelo simplificado de Staehelin, Hoigné y Bülher para el mecanismo de descomposición de ozono en agua.

Reacción	k	Nº reacción
Reacciones de iniciación		
$O_3 + OH^- \longrightarrow HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-}$	$k_{i1} = 70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(4.1)
Reacciones de propagación		
$HO_2^\bullet \rightleftharpoons O_2^{\bullet-} + H^+$	$pK_a = 4,8$	(4.2)
$O_3 + O_2^{\bullet-} \longrightarrow O_3^{\bullet-} + O_2$	$k_2 = 1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(4.3)
$HO_3^\bullet \rightleftharpoons O_3^{\bullet-} + H^+$	$pK_a = 8,2$	(4.4)
$HO_3^\bullet \longrightarrow HO^\bullet + O_2$	$k_5 = 1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	(4.5)
$O_3 + HO^\bullet \longrightarrow HO_4^\bullet$	$k_6 = 2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(4.6)
$HO_4^\bullet \longrightarrow HO_2^\bullet + O_2$	$k_7 = 2,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(4.7)
Reacciones de terminación		
$HO_4^\bullet + HO_4^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + 2O_3$	$k_{T1} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(4.8)
$HO_4^\bullet + HO_3^\bullet \longrightarrow H_2O_2^\bullet + O_2 + O_3$	$k_{T2} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(4.9)

En la Figura 4.3 se muestra un esquema gráfico del mecanismo de descomposición de ozono en agua. En él se pueden observar el efecto de ciertas sustancias o agentes denominadas iniciadores, promotores e inhibidores de la descomposición de ozono. Los agentes iniciadores son los responsables de la formación del ion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) por reacción directa del ozono, y entre ellos se encuentran sustancias como el ion hidróxido, el ion hidroperóxido (HO_2^\bullet , procedente de la disociación del H_2O_2), la radiación ultravioleta o algunos iones metálicos. Los promotores, son aquellas especies que al reaccionar con el radical hidroxilo propagan la reacción en cadena generando el ion radical superóxido. Ejemplos de sustancias promotoras son el metanol, el ácido fórmico y algunas sustancias húmicas. Por último, los inhibidores son las sustancias que al reaccionar con el radical hidroxilo terminan la reacción en cadena sin dar lugar a la aparición de radical superóxido. El *tert*-butanol y los iones carbonato y bicarbonato son algunos ejemplos de sustancias inhibidoras de la descomposición de ozono en agua.

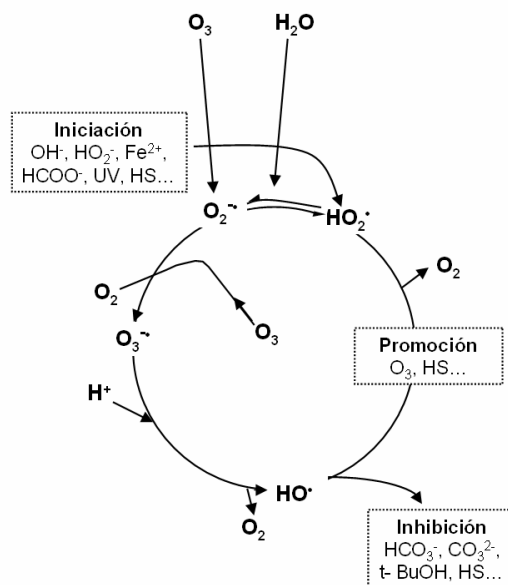


Figura 4.3. Descomposición de ozono en agua (adaptada de [50]).

Un aspecto esencial para el diseño de sistemas de ozonización en el tratamiento de aguas es el conocimiento de la reactividad tanto del ozono molecular como del radical hidroxilo con los compuestos presentes en el agua que se pretenden eliminar. La velocidad global de degradación mediante ozonización de dichos compuestos está relacionada con las constantes cinéticas de ambas reacciones. Estas constantes se pueden determinar experimentalmente a través de diferentes métodos. En el caso de la reacción entre ozono molecular y un compuesto orgánico, la constante cinética se suele determinar mediante la realización de experimentos de cinética homogénea en los que tanto el compuesto como el ozono están disueltos en agua. No obstante, también es posible determinarla a partir de los resultados de experimentos de cinética heterogénea basados en reacciones gas-líquido en las que el ozono presente en una corriente gas se alimenta continuamente a un reactor que contiene el compuesto a eliminar disuelto en agua. Bien mediante cinética homogénea o heterogénea, a veces resulta práctico efectuar ensayos competitivos en presencia de un compuesto de referencia que compita por el ozono con el compuesto a eliminar, siempre que se conozca previamente la reactividad (constante cinética) entre el compuesto de referencia y el ozono [49]. Por otro lado, la constante cinética de la reacción entre el radical hidroxilo y el compuesto orgánico se puede determinar mediante ensayos de degradación del compuesto empleando un sistema en el que se generen radicales hidroxilo en una concentración que pueda ser estimada a cualquier tiempo del ensayo, como por ejemplo el sistema radiación UV/ H_2O_2 o γ -radiólisis [51]. Igual que en el caso anterior, se puede aplicar el método directo o el competitivo.

El número de trabajos destinados a la determinación tanto de constantes directas con el ozono (k_{O_3-B}) e indirectas con el radical HO (k_{HO-B}) de productos farmacéuticos es elevado. En la Tabla 4.6, mostrada a modo de ejemplo, se recogen las constantes cinéticas determinadas para compuestos farmacéuticos pertenecientes a diferentes clases terapéuticas.

Tabla 4.6. Constantes cinéticas de las reacciones de distintos compuestos farmacéuticos con el ozono y con el radical hidroxilo.

Fármaco	Especie oxidante	k, M ⁻¹ s ⁻¹	Método	Ref.
Acebutolol β- bloqueante pK _a = 9,2	O ₃	60 (protonada)	Régimen homogéneo	[52]
		2,9×10 ⁵ (neutra)	Método directo k _{O₃} < 2000 M ⁻¹ s ⁻¹	
	HO	4,6(± 0,7)×10 ⁹	Generación de radical HO por el sistema UV/H ₂ O ₂	[52]
			Método competitivo	
Amoxicilina	O ₃	2,2×10 ³ (protonada)	Régimen heterogéneo	[53]
		2,2×10 ³ (neutra)	Método competitivo	
Antibiótico β-lactámico pK _{a1} = 2,8 pK _{a2} = 7,2	HO	1,0×10 ⁷ (aniónica)	Generación de radical HO por el sistema Fenton	[54]
		5,4(± 2,1)×10 ⁹	Método competitivo	
Carbamazepina	O ₃	~3,5×10 ³ (neutra)	Régimen homogéneo	[55]
			Método competitivo	
Antiepiléptico pK _a < 2	HO	8,8(± 1,2)×10 ⁹	Generación de radical HO por el sistema UV/H ₂ O ₂	[55]
			Método competitivo	
Ciprofloxacina	O ₃	4,0(±1,2)×10 ² (protonada)	Régimen homogéneo	[51]
		7,5(±2,8)×10 ³ (neutra)	Métodos directo y competitivo	
Antibiótico pK _{a1} = 6,2 pK _{a2} = 8,8	HO	9,0(±3,1)×10 ⁵ (aniónica)	Generación de radicales HO por γ-radiólisis	[51]
		4,1(± 0,3)×10 ⁹	Método competitivo	
Diclofenaco	O ₃	~1,0×10 ⁶ (aniónica)	Régimen homogéneo	[55]
			Método competitivo	
Antiinflamatorio pK _a = 4,2	HO	7,5×10 ⁹	Generación de radicales HO por γ-radiólisis	[55]
			Método competitivo	
Enrofloxacin	O ₃	3,3(±1,3)×10 ² (protonada)	Régimen homogéneo	[51]
		4,6(±1,2)×10 ⁴ (neutra)	Método directo y método competitivo	
Antibiótico pK _{a1} = 6,2 pK _{a2} = 8,8	HO	7,8(±1,9)×10 ⁵ (aniónica)	Generación de radicales HO por γ-radiólisis	[51]
		4,5(± 0,4)×10 ⁹	Método competitivo	

Tabla 4.6 (continuación). Constantes cinéticas de las reacciones de distintos compuestos farmacéuticos con el ozono y con el radical hidroxilo.

Fármaco	Especie oxidante	k, M ⁻¹ s ⁻¹	Método	Ref.
Fenacetina	O ₃	< 10 (neutra)	Régimen heterogéneo	[53]
		1,6×10 ³ (aniónica)	Método competitivo	
Analgésico pK _a = 2,2	HO·	4,0(± 0,09)×10 ⁹	Generación de radical HO por el sistema Fenton Método competitivo	[54]
Ibuprofeno	O ₃	9,6(± 1) (disociada)	Régimen homogéneo	[55]
			Método directo	
Antinflamatorio pK _a = 4,9	HO·	7,4(± 1,2)×10 ⁹	Generación de radicales HO por el sistema UV/H ₂ O ₂ Método competitivo	[55]
Metoprolol	O ₃	2,6×10 ² (protonada)	Régimen heterogéneo	[53]
		1,3×10 ⁵ (neutra)	Método competitivo	
β- bloqueante pK _a = 9,7	HO·	6,8(± 0,7)×10 ⁹	Generación de radical HO por el sistema Fenton Método competitivo	[54]
Naproxeno	O ₃	2,5 ×10 ⁴ (neutra)	Régimen heterogéneo	[53]
		2,8×10 ⁵ (aniónica)	Método competitivo	
Antinflamatorio pK _a = 4,2	HO·	8,4(± 0,6)×10 ⁹	Generación de radical HO por el sistema Fenton Método competitivo	[54]
Penicilina	O ₃	4,8(± 0,1)×10 ³ (protonada)	Régimen homogéneo	[51]
		4,8(± 0,1)×10 ³ (neutra)	Método directo	
Antibiótico β-lactámico pK _a = 2,7	HO·	7,3(± 0,3)×10 ⁹	Generación de radicales HO por el sistema UV/H ₂ O ₂ Método competitivo	[51]
Sulfametoxazol	O ₃	1,7×10 ⁵ (protonada)	Régimen heterogéneo	[56]
		3,2×10 ⁵ (neutra)	Método directo	
Antibiótico pK _{a1} = 1,8 pK _{a2} = 5,7	HO·	4,18×10 ⁵ (aniónica) 5,5(± 0,7)×10 ⁹	Generación de radicales HO por el sistema UV/H ₂ O ₂ Método competitivo	[55]
Tilosina	O ₃	7,7(± 1,4)×10 ⁴ (protonada)	Régimen heterogéneo	[51]
		2,7(± 0,5)×10 ⁶ (neutra)	Método competitivo	
Antibiótico pK _a = 7,7	HO·	8,2(± 0,1)×10 ⁹	Generación de radicales HO por γ- radiólisis Método competitivo	[51]
Tramadol	O ₃	7,7(± 0,2) ×10 ¹ (protonada)	Régimen homogéneo	[57]
		1,0(± 0,1)×10 ⁶ (neutra)	Método directo para pH 3-7,5; método competitivo para pH 7,5-8,5	
Analgésico pK _a = 9,4	HO·	6,3(± 0,2) ×10 ⁹	Generación de radicales HO por el sistema UV/H ₂ O ₂ Método competitivo	[57]
17α- etinilestradiol	O ₃	2,2×10 ³ (neutra)	Régimen homogéneo	[58]
		2,2×10 ³ (protonada)	Método competitivo	
Estrógeno pK _a = 10,4	HO·	9,8(± 1,2)×10 ⁹	Generación de radicales HO por el sistema UV/H ₂ O ₂ Método competitivo	[55]

4.1.4. Antecedentes bibliográficos acerca de la ozonización de los contaminantes emergentes seleccionados

Recientemente se han publicado algunos trabajos acerca de la eliminación, mediante ozono, de algunos de los compuestos farmacéuticos elegidos como compuestos modelo en esta Tesis. A continuación se exponen de forma resumida los aspectos más significativos de la revisión bibliográfica efectuada.

La ozonización es un tratamiento eficaz en la degradación de ATN. Así, en un trabajo realizado Lee y von Gunten en 2010 [59], en el que se compara la eficiencia de diferentes oxidantes para degradar varios contaminantes emergentes presentes en un efluente secundario de EDAR, se indica que para este β -bloqueante el ozono es el oxidante más eficaz, siendo necesaria una dosis 40 μM de ozono para degradar una concentración de ATN 45 μM a pH 8, frente a los 85 μM requeridos de radical hidroxilo. Soo Tay y col. [60] publicaron en 2011 un mecanismo de degradación de ATN en agua mediante ozonización, describiendo una serie de reacciones de hidroxilación, apertura del anillo aromático y la oxidación y ruptura del grupo 2-hidroxi-3-(isopropilamino) proproxi de la molécula de ATN.

La ozonización de HCT en diferentes matrices de agua ha sido estudiada por Real y col. en el año 2010 [43], demostrándose que con dosis de ozono de 3 mgL^{-1} y 10 mgL^{-1} es posible la eliminación completa de HCT presente en una concentración de 10 μM en un agua superficial y en un efluente de EDAR, respectivamente. En este trabajo se indica que el ataque del ozono a la molécula de HCT se produce a través del grupo amino secundario presente en su estructura.

En cuanto al proceso de ozonización de TMP, Radjenovic y col. [61] han observado una alta afinidad del ozono hacia este antibiótico, pero una baja mineralización durante el proceso, ya que tan sólo se consiguió una reducción de carbono orgánico total (COT) del 10%. En base al análisis de los intermedios de reacción, los autores del trabajo han propuesto un mecanismo de degradación de TMP que conduce a la formación de subproductos refractarios a la ozonización. No obstante, en un trabajo paralelo al anterior, Dodd y col. han llegado a la conclusión de que la ozonización es un tratamiento eficaz para reducir la actividad biológica de TMP [62].

Hasta el momento no se encuentran en bibliografía trabajos destinados específicamente a la ozonización de OFX. Sin embargo, sí existe algún trabajo sobre su enantiómero S, levofloxacin. Este es el caso del estudio desarrollado por De Witte y col. en 2009 [63], centrado en el estudio de la velocidad de eliminación y mecanismo de degradación de levofloxacin mediante ozonización. En este estudio se ha investigado además la influencia del pH y de la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio sobre la velocidad de eliminación de levofloxacin, observándose que la reactividad aumenta con el pH debido a que la reacción de

ozonización transcurre principalmente mediante ataque del ozono al grupo amino del grupo piperazinil, presente en la estructura del compuesto.

Por otro lado, también se han encontrado algunos trabajos en bibliografía en los que se estudia la degradación simultánea de los contaminantes seleccionados (además de otros contaminantes emergentes habitualmente presentes en efluentes de EDAR) mediante ozono u O_3/H_2O_2 ([9], [64], [65]). En general, se ha observado una eliminación satisfactoria de los contaminantes con ozono.

Por último, la búsqueda bibliográfica se dirigió a la recopilación de las constantes cinéticas de las reacciones de los compuestos farmacéuticos seleccionados con el ozono y el radical hidroxilo, determinadas según los métodos explicados en el apartado 4.1.3. El resultado se recoge en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Constantes cinéticas de las reacciones de los compuestos farmacéuticos seleccionados para su estudio con ozono y radical hidroxilo.

Compuesto (B)	Especie oxidante	k ($M^{-1}s^{-1}$)	Método	Ref.
Atenolol (ATN) pK _a = 9,6	O ₃	110 (protonada)	Régimen homogéneo	[52]
		6,3×10 ⁵ (neutra)	Método directo k _{O₃} < 2000 M ⁻¹ s ⁻¹ Método competitivo k _{O₃} > 2000 M ⁻¹ s ⁻¹	
	HO·	8(± 0,5)×10 ⁹ *	Generación de radicales HO por UV/H ₂ O ₂	[52]
		7,05(± 0,27)×10 ⁹ *	Método competitivo Generación de radicales HO por radiólisis	
Hidroclorotiazida (HCT) pK _a = 7,9	O ₃	75 (protonada) 2,7×10 ⁴ (neutra)	Régimen heterogéneo Método competitivo	[43]
	HO·	5,7 ± (0,3)×10 ⁹ (pH 3)	Generación de radicales HO por foto-Fenton Método competitivo	[43]
Ofloxacina (OFX) pK _a = 6,1; 8,2		No se han encontrado datos en bibliografía		
Trimetoprima (TMP) pK _a = 3,2; 7,1	O ₃	3,3(± 3,0)×10 ⁴ (diprotonada)	Régimen homogéneo	[51]
		7,4(± 1,8)×10 ⁴ (protonada) 5,2(± 1,0)×10 ⁵ (neutra)	Método competitivo	
	HO·	6,9(± 0,2)×10 ⁹ *	Generación de radicales HO por UV/H ₂ O ₂ Método competitivo	[51]

* Válida para todos los pH.

Como se puede observar en la Tabla 4.7, los valores de las constantes cinéticas de las reacciones ozono-OFX y radical hidroxilo-OFX no se encuentran en bibliografía. Por otro lado, el valor de la constante cinética de la reacción radical hidroxilo-HCT sólo se encuentra publicado para pH 3. Por ello, uno de los objetivos del trabajo que se describe en este capítulo ha sido el de obtener experimentalmente los valores de estas constantes cinéticas en un amplio rango de pH.

4.1.5. Objetivos y alcance de este capítulo

Los objetivos concretos del presente capítulo son:

- Determinar, en función del pH, la estequiometría de la reacción ozono-OFX, así como las constantes cinéticas de las reacciones ozono-OFX, radical hidroxilo-OFX y radical hidroxilo-HCT.
- Comprobar, mediante reacciones de ozonización simultánea de los cuatro compuestos modelo a diferente pH, la coherencia de las constantes cinéticas recogidas en bibliografía y las determinadas en este trabajo. En caso de incoherencia, realizar las determinaciones cinéticas oportunas. En este caso, como se muestra posteriormente, se consideró conveniente evaluar la constante cinética de reacción entre ozono y TMP.

El alcance final de este capítulo es el de conocer las reactividades de los compuestos farmacéuticos seleccionados (ATN, HCT, OFX y TMP) con ozono para poder predecir, bajo unas condiciones de reacción determinadas, la eliminación de los mismos mediante este sistema.

4.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.2.1. Método experimental para la determinación de la estequiometría de la reacción ozono-contaminante

Con el objetivo de determinar el coeficiente estequiométrico de la reacción entre el ozono y el compuesto farmacéutico se realizaron una serie de experimentos en régimen homogéneo, en el rango de pH comprendido entre 4-9. Estos ensayos se realizaron en la instalación descrita en el apartado 3.2.1.a del Capítulo 3. En primer lugar, el ozono se producía in situ a partir de oxígeno mediante el generador de ozono y se burbujeaba en un reactor agitado de 500 mL cargado con 300 mL de agua ultrapura (Milli-Q Millipore) tamponada (tampón fosfato 0,05 M, pH 4-9) empleando un flujo de gas de 16,5 Lh⁻¹. El burbujeo de la corriente gaseosa oxígeno-ozono se mantenía hasta alcanzar una concentración de ozono en disolución de aproximadamente 2,5 mgL⁻¹. A continuación se tomaban diferentes volúmenes (de 0,25 a 20 mL) de esta disolución y se añadía a botes de 50 mL que contenían 25 mL de disolución tamponada (tampón fosfato 0,05

M, pH 4-9) de 12 mgL^{-1} de compuesto farmacéutico y *tert*-butanol (t-BuOH) en concentración 10 mM. Una vez mezcladas las disoluciones, se cerraban los botes y se agitaban durante 30 minutos, tiempo suficiente para que reaccionase todo el ozono alimentado con el compuesto farmacéutico, que se encontraba en exceso. Finalmente se analizaba mediante HPLC la concentración residual de compuesto farmacéutico presente en cada bote de reacción.

4.2.2. Método experimental para la determinación de la constante cinética de la reacción ozono-contaminante

En otra serie experimental se llevaron a cabo ensayos de ozonización heterogénea competitiva para determinar la constante cinética de reacción entre el ozono y el compuesto farmacéutico. El ozono se producía a partir de oxígeno tal como se ha descrito anteriormente. Los experimentos se llevaron a cabo en la columna de burbujas descrita en el apartado 3.2.1.a del Capítulo 3, siendo la temperatura de trabajo de $20 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. En cada experimento se cargaba en el reactor 250 mL de una disolución acuosa tamponada (tampón fosfato 0,05 M, pH 4-9), conteniendo el compuesto farmacéutico a estudiar (2,5-4 mM), el de referencia (fenol, 10 mM) y t-BuOH (200 mM). Tras ello la corriente gaseosa oxígeno-ozono ($10\text{-}20 \text{ mgL}^{-1}$ de O_3) se alimentaba continuamente al reactor con un caudal de $16,5 \text{ Lh}^{-1}$ a través de la placa porosa situada en la base del reactor. Durante los ensayos se monitorizaba la concentración de ozono en los gases de entrada y de salida. Además, a diferentes intervalos de tiempo se extraían muestras líquidas del reactor, y se analizaba la concentración de ozono disuelto y la concentración remanente de compuesto farmacéutico y de fenol. Para este último análisis, se burbujeaba helio sobre las muestras eran previamente inactivadas (se detenía la reacción de ozonización) con una alícuota de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 100 mM y filtradas a través de membranas de 0,45 micras.

Tal y como se justifica posteriormente en este capítulo, también fue necesario efectuar algunos ensayos de cinética de ozonización heterogénea directa (no competitiva). Para ello se llevaron a cabo ensayos de ozonización como los descritos anteriormente pero en ausencia de compuesto de referencia (fenol). El pH a que se efectuaron estos ensayos estaba comprendido en el intervalo 2-4.

4.2.3. Método experimental para la determinación de los rendimientos cuánticos

Se realizaron una serie de ensayos con el objetivo de determinar el rendimiento cuántico de los compuestos farmacéuticos a 254 nm, empleando el reactor fotoquímico dotado de camisa refrigerante y agitación descrito en el apartado 3.2.1.b del Capítulo 3.

El rendimiento cuántico de los compuestos farmacéuticos se determinó mediante ensayos de fotodegradación competitiva, empleando el fenol como compuesto de referencia. En primer lugar se preparaba una disolución del compuesto a estudiar (2×10^{-4} M) y de fenol (2×10^{-4} M) en agua Milli-Q tamponada (tampón fosfato 0,05 M, pH 4-9) y se introducían 900 mL de dicha disolución en el fotorreactor. Tras ello la disolución era irradiada con luz UV de 254 nm durante 120 minutos, extrayendo a distintos intervalos de tiempo muestras del reactor para analizar la concentración remanente de producto farmacéutico y de fenol mediante HPLC.

4.2.4. Método experimental para la determinación de la constante cinética de la reacción radical hidroxilo-contaminante

Con el objetivo de determinar la constante de velocidad entre dos de los productos farmacéuticos (OFX y HCT) y el radical hidroxilo, se efectuaron una serie de experiencias de degradación de estos productos farmacéuticos mediante el proceso avanzado de oxidación UV/H₂O₂. Los ensayos comenzaban cargando el reactor, descrito en el apartado 3.2.1.b del Capítulo 3, con 900 mL de disolución acuosa tamponada (tampón fosfato 0,05 M, pH 4-9) de compuesto farmacéutico ($\sim 2,0 \times 10^{-4}$ M). A continuación, se añadía el volumen de peróxido de hidrógeno necesario para obtener una concentración de éste 0,1 M en el reactor. Finalmente, se encendía la lámpara de radiación UV y a distintos intervalos de tiempo se extraían muestras del reactor y se analizaba la concentración de los compuestos, el carbono orgánico total y la absorbancia a 254 nm de las mismas. La duración de estas experiencias fue de 2 h.

4.2.5. Método experimental para los ensayos ozonización de compuestos farmacéuticos

Una última serie experimental se destinó a estudiar la velocidad de degradación mediante ozonización de una mezcla de los cuatro compuestos farmacéuticos considerados en este capítulo (ATN, HCT, OFX y TMP). Con este fin se utilizó la instalación para ensayos de ozonización heterogénea descrita en el apartado 3.2.1.a del Capítulo 3. Justo antes de iniciar cada experimento se preparaba una disolución acuosa (agua Milli Q, Millipore) de la mezcla de los cuatro productos farmacéuticos, cada uno de ellos en una concentración de 10 mgL⁻¹ tamponada (tampón fosfato 0,05 M, pH 4-9). El reactor se cargaba con 250 mL de dicha disolución y se suministraba continuamente un caudal de 16,5 Lh⁻¹ de corriente gaseosa oxígeno-ozono durante 2 horas. A intervalos regulares de tiempo se extraían muestras líquidas del reactor e inmediatamente tras la extracción se burbujeaba helio para eliminar el ozono residual, analizando la concentración de cada compuesto farmacéutico y de carbono orgánico total. Asimismo, en otras muestras en las que no se burbujeaba helio se analizaba la concentración de ozono en disolución.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados del estudio de la ozonización de ATN, HCT, OFX y TMP en disolución acuosa. Dicho estudio se ha centrado en la determinación de parámetros cinéticos, no disponibles en bibliografía, relacionados con la ozonización de estos compuestos. En concreto, teniendo en cuenta los datos recopilados en la Tabla 4.7, se consideró conveniente determinar el coeficiente estequiométrico de la reacción ozono - OFX, así como las constantes cinéticas de las reacciones ozono-OFX, radical hidroxilo-OFX y radical hidroxilo-HCT.

4.3.1. Determinación del coeficiente estequiométrico aparente de la reacción ozono-*ofloxacin*a

De forma general, la reacción directa entre el ozono y un compuesto B, en este caso OFX, puede ser representada por la ecuación (4.10).



donde z_B es el coeficiente estequiométrico (moles de ozono consumidos por mol de compuesto B eliminado) y P representa los productos de la reacción.

El estudio de la cinética de la reacción entre ozono y OFX requiere en primer lugar la determinación del coeficiente estequiométrico de la misma. Con este objetivo, siguiendo un método ya establecido en bibliografía ([48], [67]), se realizaron ensayos de ozonización homogénea aplicando el procedimiento descrito en el apartado 4.2.1, bajo las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 4.8. En estos ensayos, con el objetivo de minimizar el consumo de ozono por reacciones con subproductos, la concentración de OFX fue mucho mayor que la concentración de ozono en disolución. Además, los ensayos se desarrollaron en presencia de *t*-BuOH para evitar la contribución de la reacción del radical hidroxilo al proceso de oxidación, ya que dicho alcohol presenta una reactividad alta con el radical hidroxilo ($k_{HO-t-BuOH} = 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), pero muy baja con ozono molecular ($k_{O_3-t-BuOH} = 0,03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) ([48], [68]).

Por otro lado, en numerosas investigaciones se ha puesto de manifiesto que la reactividad del ozono molecular con los compuestos orgánicos depende del pH ([69], [70], [51]), ya que este parámetro, junto con el pK_a de los compuestos, influye en la forma (molecular e/o iónica) en la que éstos se encuentran en disolución, pudiendo presentar cada forma una reactividad diferente. Por esta razón, la reactividad del ozono con OFX en disolución acuosa se evaluó en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 9.

Tabla 4.8. Ensayos de ozonización de OFX en régimen homogéneo.

Ensayo	pH	C _{OFX0} , M	C _{O3d0} , M
Hom-1	4	3,3×10 ⁻⁵	~ 2,5×10 ⁻⁵
Hom-2	6	3,3×10 ⁻⁵	~ 2,5×10 ⁻⁵
Hom-3	7	3,3×10 ⁻⁵	~ 2,5×10 ⁻⁵
Hom-4	8	3,3×10 ⁻⁵	~ 2,5×10 ⁻⁵
Hom-5	9	3,3×10 ⁻⁵	~ 2,5×10 ⁻⁵

Condiciones experimentales y nomenclatura: T = 20 ± 0,5 °C; I = 0,05 M (tampón fosfato); C_{t-BuOH} = 10⁻³ M; C_{O3d0} = concentración aproximada de ozono en la disolución saturada; C_{OFX0} = concentración inicial de OFX.

Para un experimento discontinuo de ozonización, el factor estequiométrico, z_B , viene dado por la expresión (4.11).

$$z_B = \frac{n_{O30} - n_{O3}}{n_{B0} - n_B} \quad (4.11)$$

donde n_{O30} es el número de moles de ozono iniciales en el sistema, n_{O3} es el número final de moles de ozono (que fue despreciable en todos los experimentos), n_{B0} es el número inicial de moles de compuesto B, y n_B es el número residual de moles de compuesto B tras la reacción, siendo en este caso el compuesto B la OFX.

En la Figura 4.4 se muestra una representación gráfica del número de moles de ozono consumido ($n_{O30} - n_{O3}$) frente al número de moles de OFX eliminados ($n_{OFX0} - n_{OFX}$) en los ensayos realizados a diferente pH. Como se puede observar, independientemente del pH, los puntos obtenidos experimentalmente se alinean en torno a una línea recta, cuya pendiente proporciona el valor del coeficiente estequiométrico buscado. Del análisis de regresión lineal se obtiene $z_{OFX} = 2,45 \pm 0,5 \text{ mol O}_3 (\text{mol OFX})^{-1}$ ($R^2 = 0,991$). Debe indicarse que para la representación de la Figura 4.4 sólo se han considerado los datos experimentales en los que la degradación de OFX fue inferior al 60%. Para degradaciones superiores, el consumo de ozono por parte de subproductos de reacción puede ser significativo y conducir a un error en el cálculo del coeficiente estequiométrico.

A efectos de cálculos posteriores se ha considerado un coeficiente estequiométrico medio de $2,5 \text{ mol O}_3 (\text{mol OFX})^{-1}$. De acuerdo con Hoigné y Bader [48], los valores de los coeficientes estequiométricos para la ozonización de compuestos orgánicos en agua puede variar desde 1 a $2,5 \text{ mol O}_3 (\text{mol compuesto})^{-1}$. Dado que la molécula de OFX es una estructura aromática compleja, formada por un anillo quinolona, al que se unen anillos metil-piperazina y oxazina (ver Tabla 4.3), es de esperar que el ozono ataque a varios puntos y que el coeficiente estequiométrico sea elevado (próximo al máximo indicado de 2,5).

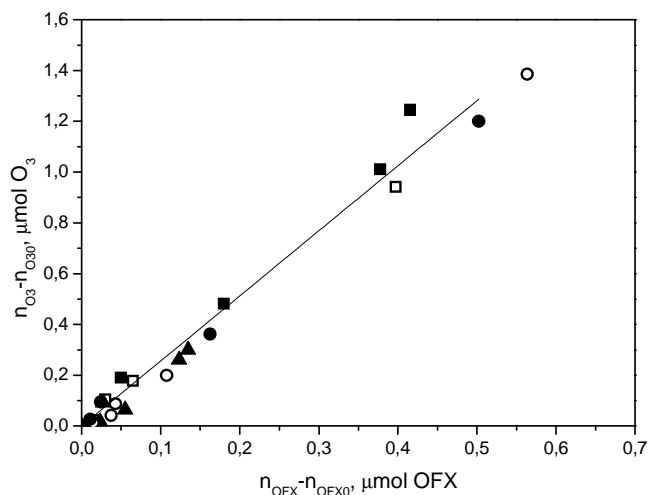


Figura 4.4. Determinación del coeficiente estequiométrico de la reacción entre ozono y OFX en agua a 20 °C, de acuerdo con la ecuación (4.11) (ensayos Hom-1 a Hom-5). Símbolos: ■ pH 4; □ pH 6; ● pH 7; ○ pH 8; ▲ pH 9. Condiciones experimentales mostradas en la Tabla 4.8.

En el caso del resto de compuestos farmacéuticos, ATN, HCT y TMP, se ha asumido los valores considerados en la bibliografía ([52], [43] y [51], respectivamente). Aún así, se realizaron algunos ensayos de comprobación. A modo de ejemplo, en la Tabla 4.9 se indican las condiciones de los mismos para TMP.

Tabla 4.9. Ensayos de ozonización de TMP en régimen homogéneo.

Ensayo	pH	C_{TMP0} , M	C_{O3d0} , M
Hom-6	4	$3,5 \times 10^{-5}$	$\sim 2,5 \times 10^{-5}$
Hom-7	7	$3,5 \times 10^{-5}$	$\sim 2,5 \times 10^{-5}$
Hom-8	9	$3,5 \times 10^{-5}$	$\sim 2,5 \times 10^{-5}$

Condiciones experimentales y nomenclatura: $T = 20 \pm 0,5$ °C; $I = 0,05$ M; $C_{t-BuOH} = 10^{-3}$ M; C_{TMP0} = concentración inicial de TMP.

Siguiendo el método de determinación del coeficiente estequiométrico ya explicado para OFX, los resultados de estos ensayos se expresaron gráficamente como moles de ozono consumidos frente a moles de TMP degradados. En la Figura 4.5 se puede observar que los datos representados se alinean en torno a una recta, cuya pendiente conduce a $z_{TMP} = 1,9$ mol O_3 (mol TMP) $^{-1}$ ($R^2 = 0,963$). Dicho valor es próximo al establecido en bibliografía para dicho compuesto ($z_{TMP} = 2,0$ mol O_3 (mol TMP) $^{-1}$) [51].

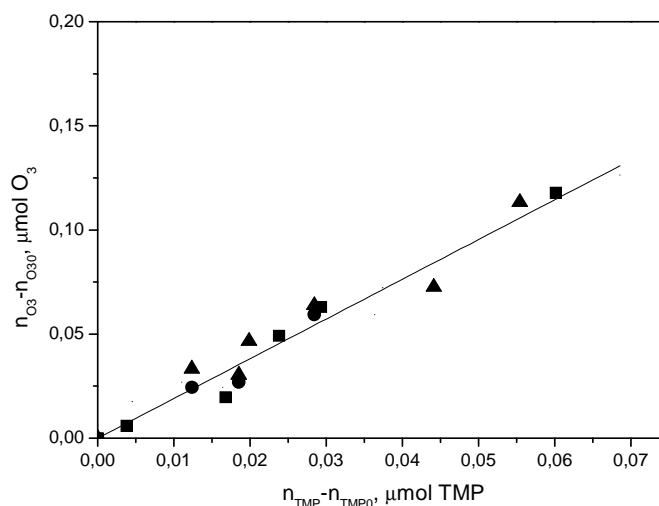


Figura 4.5. Determinación del coeficiente estequiométrico de la reacción entre ozono y TMP en agua a 20°C, de acuerdo con la ecuación (4.11) (ensayos Hom-6 a Hom-8). Símbolos: ■ pH 4; ● pH 7; ▲ pH 9. Condiciones experimentales mostradas en la Tabla 4.9.

4.3.2. Determinación de la constante cinética de la reacción ozono-ofloxacina a varios pH

Como se ha indicado anteriormente, un compuesto orgánico dado puede reaccionar con ozono directamente y mediante reacciones indirectas (reacciones con el radical hidroxilo procedente de la descomposición de ozono en agua).

Para una reacción directa irreversible de ozono con un compuesto B (en este caso, la OFX), la ecuación cinética viene dada por la expresión general (4.12):

$$r_{\text{O}_3} = k_{\text{O}_3-\text{B}} C_{\text{O}_3}^a C_{\text{B}}^b \quad (4.12)$$

en la que $k_{\text{O}_3-\text{B}}$ es la constante cinética entre ozono molecular y el compuesto B, y a y b son los órdenes de reacción con respecto al ozono y al compuesto B, respectivamente. Dado que la cinética de las reacciones de ozono con compuestos orgánicos e inorgánicos es, en una inmensa mayoría de los casos, de segundo orden global y de primer orden respecto a cada reactivo ([48], [71]), se ha considerado que a y b toman el valor de 1.

Los ensayos realizados con el objetivo de determinar la constante de reacción directa entre OFX y ozono se recogen en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Ensayos de ozonización de OFX en régimen heterogéneo.

Ensayo	pH	C _{OFX0} , M	C _{FNL0} , M
Het-1	4	4,0×10 ⁻³	1,0×10 ⁻²
Het-2	6	4,0×10 ⁻³	1,0×10 ⁻²
Het-3	7	4,0×10 ⁻³	1,0×10 ⁻²
Het-4	8	4,0×10 ⁻³	1,0×10 ⁻²
Het-5	9	4,0×10 ⁻³	1,0×10 ⁻²
Het-6	4	2,8×10 ⁻⁴	-
Het-7	4	2,8×10 ⁻⁴	-

Condiciones experimentales y nomenclatura: C_{O3g} = 15-20 mgL⁻¹; Q_g = 16,5 Lh⁻¹; T = 20 ± 0,5 °C; V = 0,25 L; I = 0,05 M (tampón fosfato); C_{t-BuOH} = 0,2 M; C_{FNL0} = concentración inicial de fenol.

El procedimiento experimental empleado en estos ensayos se ha descrito en el apartado 4.2.2. Como ya se ha indicado, se eligió el método cinético competitivo (el cual es válido si el régimen cinético es rápido de pseudo-primer orden o lento [72]). Su principal ventaja frente al método directo es que las reacciones secundarias no influyen en la determinación de la constante cinética. Se eligió fenol, FNL, (pK_a = 9,9; [70]) como compuesto de referencia por ser conocida su reactividad con el ozono. Así, la constante directa de la reacción ozono-FNL (k_{O_3-FNL}) ha sido publicada en varios estudios, siendo su valor de 1,3×10³ M⁻¹s⁻¹ para la forma molecular (C₆H₆OH) y de 1,4×10⁹ M⁻¹s⁻¹ para la forma aniónica (C₆H₆O⁻). Asimismo, el coeficiente estequiométrico (z_{FNL}) es de 2 mol O₃ (mol FNL)⁻¹, independientemente del pH [73]. Para evitar la degradación de OFX y FNL por reacción con el radical hidroxilo, en los ensayos se empleó t-BuOH en concentración 0,2 mM.

En estas condiciones, para reacciones de segundo orden irreversibles, las velocidades de desaparición del compuesto B (en este caso OFX) y del compuesto de referencia (en este caso FNL) vienen dadas por las ecuaciones (4.13) y (4.14), respectivamente:

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{z_B} k_{O_3-B} C_B C_{O_3,d} \quad (4.13)$$

$$-\frac{dC_{FNL}}{dt} = \frac{1}{z_{FNL}} k_{O_3-FNL} C_{FNL} C_{O_3,d} \quad (4.14)$$

Dividiendo ambas ecuaciones entre sí e integrando la expresión resultante entre los límites (4.15) y (4.16), se obtiene la ecuación (4.17):

$$t = 0 \quad C_B = C_{B0} \quad C_{FNL} = C_{FNL0} \quad (4.15)$$

$$t = t \quad C_B = C_B \quad C_{FNL} = C_{FNL} \quad (4.16)$$

$$\ln \frac{C_{B_0}}{C_B} = \frac{z_{FNL} k_{O_3-B}}{z_B k_{O_3-FNL}} \ln \frac{C_{FNL_0}}{C_{FNL}} \quad (4.17)$$

En la ecuación (4.17) C_{B_0} y C_{FNL_0} representan las concentraciones iniciales de compuesto B y de FNL, respectivamente, mientras que C_B y C_{FNL} representan las concentraciones de dichos compuestos en cualquier instante t del ensayo.

Las condiciones experimentales en las que se desarrollaron los ensayos fueron elegidas con el objetivo de hacer que la reacción gas-líquido se desarrollara en régimen rápido de pseudo-primer orden. En este régimen cinético se deben cumplir las condiciones (4.18) y (4.19) [74]:

$$3 < Ha < \frac{E_i}{2} \quad (4.18)$$

$$C_{O_3d} \approx 0 \quad (4.19)$$

donde Ha y E_i son el número adimensional de Hatta y el factor de reacción instantáneo, respectivamente. Para una reacción irreversible de orden 2 entre ozono y un compuesto orgánico B, estos números (adimensionales) vienen dados por las expresiones (4.20) y (4.21):

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{O_3} k_{O_3-B} C_B}}{k_L} \quad (4.20)$$

$$E_i = 1 + \frac{z_B D_B C_B}{D_{O_3} C_{O_3}^*} \quad (4.21)$$

En estas ecuaciones: D_{O_3} es el coeficiente de difusividad del ozono en agua, que se ha determinado utilizando la ecuación propuesta por Johnson y Davis [75], con valor de $1,76 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; k_L es el coeficiente individual de transferencia de materia que para el reactor tubular empleado toma un valor de $3,74 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ [76]; D_B es el coeficiente de difusividad del compuesto orgánico B en agua, que toma el valor de $4,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $9,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, para OFX y FNL, respectivamente, de acuerdo con la ecuación de Wilke y Chang [77]. Finalmente, $C_{O_3}^*$ es la concentración de ozono de equilibrio en la interfase gas-líquido, relacionada con la presión parcial de ozono en el gas mediante la ley de Henry:

$$P_{O_3,g} = He C_{O_3}^* \quad (4.22)$$

siendo He la constante de Henry. El valor de dicha constante, que depende de la temperatura (T), del pH y de la fuerza iónica (I) del medio, se ha calculado mediante la ecuación (4.23) [78]:

$$He = 1,03 \times 10^9 [10^{-14+pH}]^{0,012} \exp\left(\frac{-2118}{T}\right) \exp(0,961I) \quad (4.23)$$

donde T está expresada en K.

En la Figura 4.6 se han representado los datos obtenidos en los ensayos Het-1 a Het-5 según la ecuación (4.17). Se puede observar cómo los símbolos correspondientes a cada experimento se alinean satisfactoriamente en torno a rectas. De las pendientes de las mismas, y teniendo en cuenta que $z_{OFX} = 2,5 \text{ mol O}_3 \text{ (mol OFX)}^{-1}$, $z_{FNL} = 2,0 \text{ mol O}_3 \text{ (mol FNL)}^{-1}$, así como los diferentes valores que toma k_{O_3-FNL} en función del pH, se puede obtener el valor de la constante de la reacción ozono-OFX a diferente pH, los cuales se muestran en la Tabla 4.11.

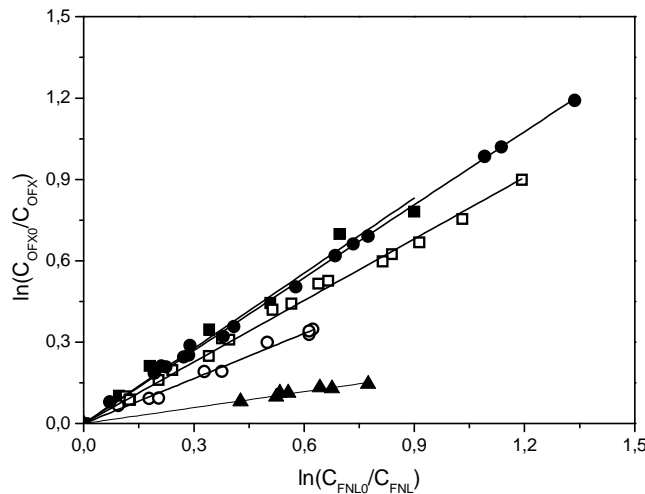


Figura 4.6. Determinación de la constante cinética de reacción ozono-OFX a 20 °C por el método competitivo asumiendo régimen cinético rápido de pseudo- primer orden (ecuación (4.17)) (ensayos Het-1 a Het-5). Símbolos: ■ pH 4; □ pH6; ● pH 7; ○ pH 8; ▲ pH 9. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.10.

Para comprobar la correcta aplicación del método competitivo debe confirmarse que la reacción se ha desarrollado en régimen cinético rápido de pseudo-primer orden, es decir que se cumplen las ecuaciones (4.18) y (4.19). Así, se determinaron los números adimensionales Ha y E_i para OFX y FNL mediante las ecuaciones (4.20) y (4.21), respectivamente. Los valores obtenidos para estos números se muestran en la Tabla 4.11, junto al valor de las constantes.

Tabla 4.11. Constantes cinéticas de la reacción ozono-FNL y ozono-TMP a diferente pH. Rango de valores encontrados para Ha y $E_i/2$ bajo las condiciones aplicadas.

pH	$k_{O_3-FNL}, M^{-1}s^{-1}$	$k_{O_3-OFX}, M^{-1}s^{-1}$	R^2	Ha	$E_i/2$
4	$3,1 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$	0,982	0-3	> 40
6	$1,8 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$	0,996	3,5-8,8	> 80
7	$1,8 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	0,998	5-15	> 1000
8	$1,7 \times 10^7$	$1,2 \times 10^7$	0,990	20-50	> 1000
9	$1,6 \times 10^8$	$3,8 \times 10^7$	0,986	40-140	> 1000

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.10.

Los valores de Ha y de $E_i/2$ (Tabla 4.11) obtenidos en los ensayos a pH 6, 7, 8 y 9 cumplen la condición (4.18). Además, en estas experiencias no se detectó ozono en disolución ($C_{O_3d} < 10^{-6}$ M) durante los primeros minutos de reacción (condición (4.19)). Por el contrario, a pH 4 se encontraron valores de Ha menores de 3 y se detectaron concentraciones de ozono disuelto hasta $1,5 \times 10^{-5}$ M, las cuales pueden considerarse significativas. La presencia de ozono disuelto es una prueba definitiva de que la reacción ozono-OFX no se desarrolla en régimen cinético rápido de pseudo-primer orden bajo las condiciones experimentales de este ensayo. Por ello, se consideraron válidas las constantes cinéticas calculadas en el rango de pH 6-9, y se optó por determinar la constante cinética a pH 4 mediante un método alternativo. Con dicho objetivo se realizaron varios ensayos de ozonización de OFX en ausencia de FNL (compuesto de referencia), pero en presencia de t-BuOH (inhibidor del radical hidroxilo) en condiciones tales que permitiera que la reacción entre ozono y OFX se desarrollara en el seno del líquido, es decir, en un régimen cinético lento. El régimen cinético lento ha sido utilizado satisfactoriamente por diferentes investigadores para determinar la constante directa de reacciones de ozono con compuestos no muy afines por el mismo (e.g. [79], [80]). Las condiciones experimentales de los ensayos se recogen en la Tabla 4.10 (ensayos Het-6 y Het-7).

En la Figura 4.7 se muestran los perfiles de concentración de OFX y ozono en disolución durante uno de los experimentos llevado a cabo. Se puede observar cómo durante la degradación de OFX la concentración de ozono disuelto aumentaba con el tiempo hasta alcanzar un valor estacionario (correspondiente con el valor de ozono en la saturación), siendo este perfil de ozono disuelto típico en reacciones que se desarrollan en régimen cinético lento [81].

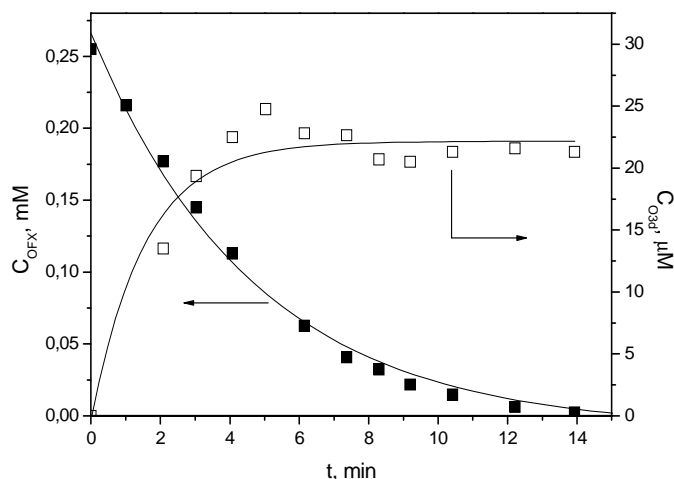


Figura 4.7. Evolución con el tiempo de la concentración de OFX y ozono en disolución durante la ozonización de OFX a pH 4 (ensayo Het-6). Símbolos: ■ concentración de OFX; □ concentración de ozono disuelto. Condiciones experimentales recogidas en Tabla 4.10.

Para una reacción de ozonización de segundo orden que se desarrolla en régimen cinético lento y en la que no intervienen otras especies oxidantes diferentes del ozono, la ecuación (4.24) se puede emplear para describir la velocidad de eliminación de B (OFX en este caso):

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{k_{O_3-B}}{z_B} C_B C_{O_3d} \quad (4.24)$$

Separando variables e integrando la expresión (4.24) se obtiene la ecuación (4.25), donde la función $f(C_{O_3d})$ representa la variación de la concentración de ozono en disolución acuosa con el tiempo.

$$\ln \frac{C_{B0}}{C_B} = \frac{k_{O_3-B}}{z_B} \int fC_{O_3d}(t) dt \quad (4.25)$$

A modo de ejemplo, en la Figura 4.8 se muestra la representación del término logarítmico de la ecuación (4.25) frente a la integral de la concentración de ozono disuelto con el tiempo obtenida a partir de los resultados del ensayo Het-6. En la misma se observa que los datos experimentales se alinean en torno a una línea recta ($R^2 = 0,992$) corroborándose así el cumplimiento de la ecuación (4.25). A partir de la pendiente de dicha recta y la obtenida en el ensayo Het-7, así como el valor de z_{OFX} , se obtuvo una constante cinética ozono-OFX para pH 4 de $516,2 \pm 8,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

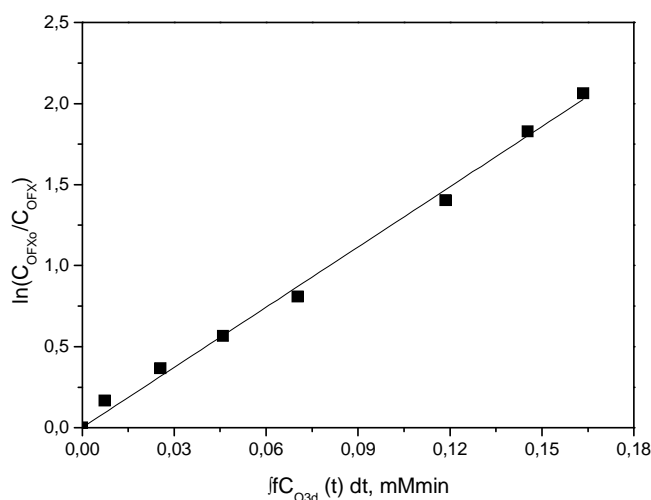


Figura 4.8. Determinación de la constante cinética de la reacción ozono-OFX a 20°C y pH 4 mediante el método directo y asumiendo régimen cinético lento (ecuación (4.25)) (ensayo Het-6). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.10.

Finalmente, se comprobó que todos los datos representados en la Figura 4.8 cumplían la condición de régimen cinético lento (4.26):

$$Ha < 0,3 \quad (4.26)$$

Si se comparan los valores de las constantes cinéticas obtenidos con los recogidos en bibliografía para las fluoroquinolonas ciprofloxacina y enrofloxacina (ver Tabla 4.6), se puede decir que la reactividad entre ozono y OFX es algo mayor que la observada para las otras dos fluoroquinolonas. Estas diferencias pueden tener su origen en la diferente naturaleza de los sustituyentes del grupo quinolona de cada fluoroquinolona. Así, mientras que ciprofloxacina y enrofloxacina tienen un grupo ciclopropil, que no es un grupo activante del ataque del ozono al grupo quinolona [82], OFX presenta un grupo oxazina activante. Por otra parte, si las constantes cinéticas de la reacción ozono-OFX se comparan con las del resto de compuestos farmacéuticos mostrados en la Tabla 4.6, se concluye que este fármaco presenta, en general, una elevada afinidad por el ozono.

4.3.3. Determinación de las constantes cinéticas de las especies de ofloxacina en equilibrio en disolución acuosa con ozono

De acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado anterior, la reactividad entre ozono y OFX aumenta conforme lo hace el pH del medio. Esta fuerte dependencia del pH también se ha observado para otras fluoroquinolonas con un sustituyente piperazinil en su estructura, como

es el caso de ciprofloxacina y enrofloxacin [51]. Por ejemplo, para ciprofloxacina la constante cinética aumenta de $4,0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a pH 3 hasta $10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a pH 8. Dada la estructura molecular de estos compuestos, es lógico pensar que a bajo pH la ozonización tiene lugar tanto en el átomo N₁ (ver Figura 4.9) del grupo piperazinil como en la estructura quinolona. Sin embargo, a pH > 4 el ozono atacaría preferentemente al átomo N₄ del sustituyente piperazinil. De hecho, en un trabajo realizado por Pietsch y col. no se observó reacción alguna entre ozono molecular y piperazina a pH < 4, mientras que a pH 7 la degradación de dicho compuesto fue rápida y completa [83].

Resumiendo lo expuesto, se puede decir que la molécula de OFX posee dos puntos activos para la reacción con el ozono (Figura 4.9) y que el efecto del pH en la velocidad de ozonización puede atribuirse a los diferentes estados protonados del grupo de la amina terciaria N₄ del sustituyente piperazinil, ya que la reacción con el grupo aromático no depende en gran medida del pH.

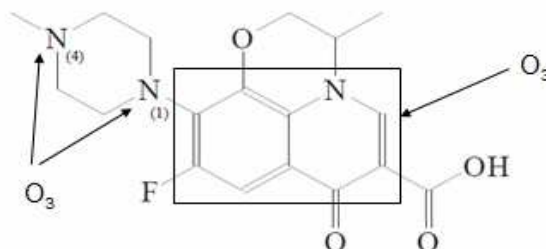


Figura 4.9. Posibles puntos de ataque del ozono a la OFX.

La disociación de OFX en medio acuoso en función del pH se puede representar mediante los equilibrios indicados en la Figura 4.10 [84]. Tal como muestra dicha figura, la molécula de OFX se puede encontrar, en función del pH del medio, en sus formas catiónica (H₂Q⁺), no iónica (HQ), zwitteriónica (HQ[±]) y aniónica (Q⁻). A bajo pH, el grupo piperazinil y el grupo carboxilo están protonados, mientras que a pH alto ninguno está protonado [85].

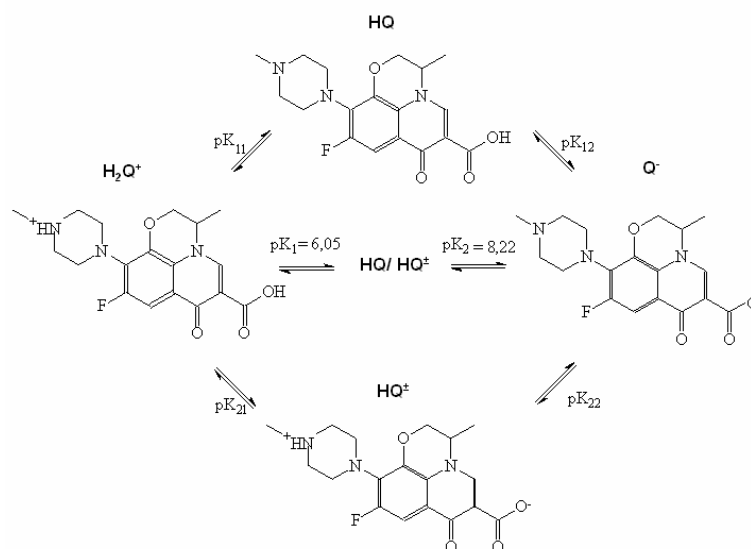


Figura 4.10. Equilibrios de disociación de OFX (adaptada de [84]).

Puesto que mediante las técnicas convencionales es difícil distinguir las especies neutras y zwitteriónicas entre sí, la disociación puede describirse desde un punto de vista práctico por sólo dos constantes de equilibrio:

$$K_{a1} = \frac{C_{HQ^0} C_{H^+}}{C_{H_2Q^+}} \quad (4.27)$$

$$K_{a2} = \frac{C_{Q^-} C_{H^+}}{C_{HQ^0}} \quad (4.28)$$

donde $C_{HQ^0} = C_{HQ} + C_{HQ^0}$.

La constante cinética de la reacción global ozono-OFX puede determinarse mediante la expresión siguiente, en la que se consideran las reacciones de cada una de las especies iónicas y la no protonada (neutra y zwitteriónica):

$$k_{O_3-OFX} = \frac{k_{O_3-H_2Q^+} C_{H_2Q^+} + k_{O_3-HQ^0} C_{HQ^0} + k_{O_3-Q^-} C_{Q^-}}{C_{OFX_T}} \quad (4.29)$$

en la que $k_{O_3-H_2Q^+}$, $k_{O_3-HQ^0}$ y $k_{O_3-Q^-}$ son las constantes de reacción directa del ozono con la especie catiónica, neutra + zwitteriónica y aniónica de OFX, respectivamente; y $C_{H_2Q^+}$, C_{HQ^0} y C_{Q^-} se corresponden con la concentración de dichas especies en el medio. Finalmente C_{OFX_T} representa la concentración total de OFX.

Teniendo en cuenta los distintos equilibrios de OFX (ecuaciones (4.27) y (4.28)), la ecuación (4.29) puede expresarse en función del pH y de las constantes de disociación mediante la ecuación (4.30):

$$k_{O_3-OFX} = \frac{k_{O_3-H_2Q^+} + k_{O_3-HQ^0} 10^{pH-pK_{a1}} + k_{O_3-Q^-} 10^{2pH-pK_{a1}-pK_{a2}}}{1 + 10^{pH-pK_{a1}} + 10^{2pH-pK_{a1}-pK_{a2}}} \quad (4.30)$$

tomando pK_{a1} y pK_{a2} valores de 6,05 y 8,22, respectivamente [86].

La determinación de las constantes de velocidad de la reacción entre el ozono y cada una de las especies de OFX se ha llevado a cabo mediante la utilización de una herramienta informática de ajuste no lineal (Solver, Microsoft Office Excel 2007). En el procedimiento de ajuste los valores de las constantes intrínsecas $k_{O_3-H_2Q^+}$, $k_{O_3-HQ^0}$ y $k_{O_3-Q^-}$ fueron inicialmente supuestos y modificados mediante un algoritmo de optimización que minimiza las diferencias entre los valores experimentales y calculados de la constante cinética global (k_{O_3-OFX}) a pH 4, 6, 7, 8 y 9. En la Tabla 4.12 se indican los valores encontrados para las constantes intrínsecas de velocidad de las diferentes especies de OFX.

Tabla 4.12. Valores de las constantes intrínsecas de velocidad de la reacción directa ozono-OFX.

Especie iónica de la OFX	k_{O_3} , $M^{-1}s^{-1}$
H_2Q^+	$1,0 \times 10^2$
HQ^0	$4,3 \times 10^4$
Q^-	$3,7 \times 10^7$

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.10.

Asimismo, en la Figura 4.11 se muestra la representación gráfica de los valores de la constante cinética global obtenidos mediante aplicación de la ecuación (4.30). Puede comprobarse que para cada uno de los pH ensayados, estos valores son próximos a los encontrados experimentalmente, lo cual confirma la validez de las constantes intrínsecas determinadas.

Tal como era de esperar, la especie aniónica de OFX es la que presenta una mayor constante de reacción con el ozono, debido a que las aminas desprotonadas reaccionan rápido con este oxidante formando el correspondiente aminóxido [87]. Además, si se comparan los valores de las constantes de reacción intrínsecas obtenidas para OFX con los mostrados en la Tabla 4.6 para la ciprofloxacina y enrofloxacina, se puede observar cómo las constantes cinéticas de las reacciones de ozono con las especies neutra/zwiteriónica y aniónica presentan un mayor valor en el caso de OFX.

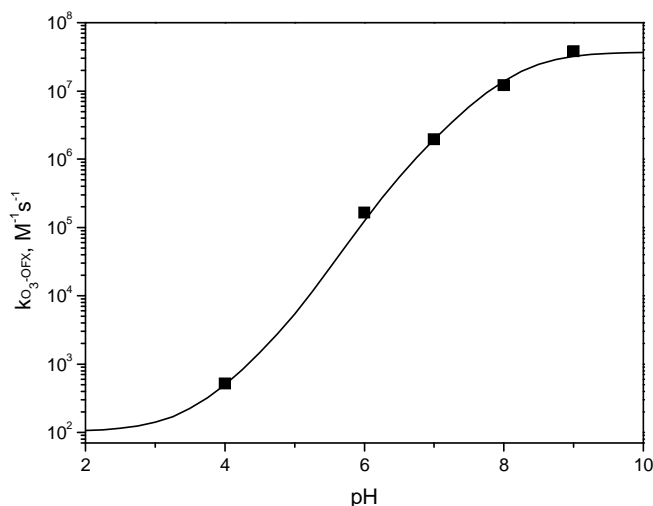


Figura 4.11. Variación de la constante cinética de la reacción directa ozono-OFX con el pH. Símbolos: valores experimentales; línea: valores calculados. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.10.

4.3.4. Determinación de la constante cinética de la reacción radical hidroxilo-ofloxacina y la reacción radical hidroxilo-hidroclorotiazida a varios pH

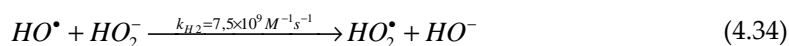
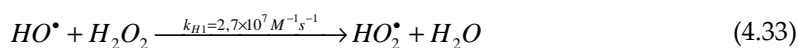
Teniendo en cuenta que durante la ozonización, sobre todo a altos valores de pH, la degradación de los compuestos orgánicos en disolución se puede desarrollar, al menos en parte, a través de reacciones en las que participe el radical hidroxilo, se decidió calcular la constante cinética de la reacción entre dicho radical y dos de los compuestos modelo, OFX y HCT, al no disponer de dichos datos en la bibliografía. Con este objetivo se realizaron una serie de experimentos de degradación de los compuestos mediante procesos que emplean radiación UVC (254 nm), sola o en combinación con H_2O_2 (Tabla 4.13). Los ensayos realizados con radiación UVC (UV-1 a UV-3 y UV-7 a UV-9), siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.2.3, tuvieron como objetivo la determinación del rendimiento cuántico de la fotólisis de OFX y HCT a 254 nm, empleando FNL como compuesto de referencia. Por su parte, los experimentos realizados combinando H_2O_2 y UVC (UV-4 a UV-6 y UV-10 a UV-12), siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.2.4, tuvieron como objetivo la determinación de la constante cinética de la reacción entre el compuesto de estudio (OFX o HCT) y los radicales $HO\cdot$ generados en la fotólisis de H_2O_2 .

Tabla 4.13. Ensayos de degradación de OFX y HCT mediante sistemas que emplean radiación UV.

Ensayo	pH	C _{OFX0} , M	C _{HCT0} , M	C _{FNL0} , M	C _{H2O20} , M
UV-1	4	2,0×10 ⁻⁴	-	2,0×10 ⁻⁴	-
UV-2	7	2,0×10 ⁻⁴	-	2,0×10 ⁻⁴	-
UV-3	9	2,0×10 ⁻⁴	-	2,0×10 ⁻⁴	-
UV-4	4	2,0×10 ⁻⁴	-	-	0,1
UV-5	7	2,0×10 ⁻⁴	-	-	0,1
UV-6	9	2,0×10 ⁻⁴	-	-	0,1
UV-7	4	-	2,0×10 ⁻⁴	2,0×10 ⁻⁴	-
UV-8	7	-	2,0×10 ⁻⁴	2,0×10 ⁻⁴	-
UV-9	9	-	2,0×10 ⁻⁴	2,0×10 ⁻⁴	-
UV-10	4	-	2,0×10 ⁻⁴	-	0,1
UV-11	7	-	2,0×10 ⁻⁴	-	0,1
UV-12	9	-	2,0×10 ⁻⁴	-	0,1

Condiciones experimentales y nomenclatura: I₀ = 4,6×10⁻⁶ einstein L⁻¹s⁻¹; T = 20 ± 0,5 °C; I = 0,05M (tampon fosfato); C_{HCT0} = concentración inicial de HCT; C_{H2O20} = concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

El mecanismo de generación de radicales hidroxilo mediante el sistema radiación UV/H₂O₂ viene dado por las ecuaciones (4.31) a (4.35). La reacción (4.31) es la etapa de iniciación. A continuación los radicales hidroxilo generados pueden reaccionar con la forma molecular y aniónica del peróxido de hidrógeno mediante las reacciones (4.33) y (4.34), respectivamente. Finalmente, cabe la posibilidad de recombinación de radicales hidroxilo a través de (4.35), aunque esta vía no contribuye de forma apreciable cuando se trabaja con concentraciones elevadas de peróxido de hidrógeno.



La eliminación de un compuesto orgánico mediante el sistema UV/H₂O₂ puede implicar al menos tres rutas de degradación: fotólisis directa del compuesto por acción de la radiación UV; oxidación por reacción con peróxido de hidrógeno; y degradación a través de los radicales libres (principalmente radicales hidroxilo) generados en la fotólisis de H₂O₂. Dado que el peróxido de hidrógeno tiene un potencial de oxidación mucho menor que el radical hidroxilo, la acción directa del peróxido de hidrógeno suele ser despreciable, de manera que la velocidad de

eliminación del compuesto orgánico B a través del sistema UV/H₂O₂, puede expresarse por la ecuación (4.36):

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = -r_F - r_{HO} \quad (4.36)$$

donde r_F es la velocidad de degradación del compuesto por fotólisis directa y r_{HO} la velocidad de eliminación por la acción de los radicales hidroxilo. A su vez, la velocidad de degradación por vía fotolítica viene dada por la expresión (4.37) ([88]):

$$-r_F = \Phi_B I_0 \frac{\epsilon_B C_B}{\sum \epsilon_j C_j} [1 - \exp(-2,303L \sum \epsilon_j C_j)] \quad (4.37)$$

en la cual Φ_B es el rendimiento cuántico de la fotólisis del compuesto B, I_0 es la intensidad de la radiación ($4,61 \times 10^{-6}$ einstein L⁻¹s⁻¹ para el reactor fotoquímico empleado [89]), ϵ_B el coeficiente de extinción molar del compuesto B a la longitud de onda a la que es irradiado y L el camino óptico del sistema de reacción (4,24 cm [89]). El término $\sum \epsilon_j C_j$ implica las contribuciones a la absorción de radiación tanto de los compuestos inicialmente presentes en el medio acuoso (H₂O₂ y B) como de los posibles subproductos que se generen en la degradación de B. Este término puede determinarse experimentalmente mediante la medida de la absorbancia a 254 nm que es la longitud de onda a la que emite la lámpara UV empleada.

Por otro lado, la velocidad de degradación del compuesto por la acción del radical hidroxilo se puede expresar como:

$$-r_{HO} = k_{HO-B} C_B C_{HO} \quad (4.38)$$

donde k_{HO-B} es la constante cinética que se quiere determinar y C_{HO} es la concentración de radical hidroxilo generada por fotólisis del H₂O₂, y que puede hallarse mediante la expresión (4.39) [88]:

$$C_{HO} = \frac{2I_0 \frac{\epsilon_{H_2O_2} C_{H_2O_2}}{\sum_j \epsilon_j C_j} \Phi_{H_2O_2} [1 - \exp(-2,303L \sum \epsilon_j C_j)]}{\sum_j k_{HO-j} C_j + \sum k_H C_{H_2O_2^f}} \quad (4.39)$$

en la que el coeficiente de extinción molar del peróxido de hidrógeno a 254 nm ($\epsilon_{H_2O_2}$) y el rendimiento cuántico del peróxido de hidrógeno a 254 nm ($\Phi_{H_2O_2}$) tienen el valor de 19 M⁻¹cm⁻¹ y 0,5 mol einstein⁻¹ [90], respectivamente.

El término $\Sigma k_{HO-j}C_j$ engloba la reacción con el radical hidroxilo de todos los compuestos presentes en el medio, incluyendo tanto el compuesto inicial como los intermedios de reacción (Ir), es decir:

$$\Sigma k_{HO-j}C_j = k_{HO-B}C_B + \Sigma k_{HO-Ir}C_{Ir} \quad (4.40)$$

La contribución relativa del término $\Sigma k_{HO-Ir}C_{Ir}$ depende, obviamente, de la concentración de subproductos generados y de la reactividad de éstos con el radical hidroxilo. Dado que en las condiciones en que se efectuaron los experimentos no se observó eliminación apreciable de COT (mineralización) durante los periodos de reacción considerados, se ha asumido que la reactividad de los intermedios con el radical hidroxilo es mucho menor que la de los productos iniciales, por lo que en la ecuación (4.42) se ha considerado despreciable el término $\Sigma k_{HO-Ir}C_{Ir}$.

Por otro lado, el término $\Sigma k_H C_{H_2O_2}$ de la ecuación (4.39) indica el consumo de radicales hidroxilo por parte del peróxido de hidrógeno a través de las reacciones (4.33) y (4.34), siendo k_H una constante de velocidad global entre el radical hidroxilo y las formas molecular y disociada del peróxido de hidrógeno. Esta constante cinética puede expresarse en función del pH, el pK_a del equilibrio (4.32) y los valores individuales de las constantes cinéticas de las reacciones (4.33) y (4.34) según la ecuación (4.41).

$$k_H = \frac{k_{H1}}{1 + 10^{pH-11,8}} + \frac{k_{H2} 10^{pH-11,8}}{1 + 10^{pH-11,8}} \quad (4.41)$$

Como se ha comentado anteriormente, en la expresión de la velocidad de eliminación del compuesto B por fotólisis (expresión (4.37)) aparece el rendimiento cuántico de dicho proceso, Φ_B . Con el objetivo de determinar su valor se realizaron una serie de experimentos de fotólisis competitiva en los que cada uno de los productos objeto de estudio (OFX y HCT) se fotolizaban junto a FNL, compuesto de referencia cuyo rendimiento cuántico a 254 nm es 0,05 mol einstein⁻¹ [91]. Así, aplicando la ecuación (4.37) tanto para el compuesto a estudiar como para el de referencia y dividiendo entre sí las ecuaciones resultantes, se obtiene la expresión (4.42):

$$\frac{dC_B}{dC_{FNL}} = \frac{\epsilon_B \Phi_B C_B}{\epsilon_{FNL} \Phi_{FNL} C_{FNL}} \quad (4.42)$$

donde ϵ_{FNL} y Φ_{FNL} son el coeficiente de absortividad molar y el rendimiento cuántico del fenol, respectivamente.

Integrando la expresión (4.42) entre los límites:

$$t = 0 \quad C_B = C_{B_0} \quad C_{FNL} = C_{FNL_0} \quad (4.43)$$

$$t = t \quad C_B = C_B \quad C_{FNL} = C_{FNL} \quad (4.44)$$

se obtiene la ecuación (4.45):

$$\ln \frac{C_{B_0}}{C_B} = \frac{\epsilon_B \Phi_B}{\epsilon_{FNL} \Phi_{FNL}} \ln \frac{C_{FNL_0}}{C_{FNL}} \quad (4.45)$$

Según la expresión anterior, una representación del lado izquierdo de la ecuación frente al término logarítmico de la derecha debe conducir a una línea recta, a partir de cuya pendiente puede obtenerse el rendimiento cuántico buscado, Φ_B . No obstante, para tal fin es necesario conocer los coeficientes de absorptividad molar a 254 nm de OFX, HCT y FNL a diferente pH. Los valores determinados experimentalmente para estos parámetros se muestran en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Coeficientes de absorptividad molar a 254 nm para OFX, HCT y FNL a distintos pH en el intervalo 4-9.

pH	$\epsilon_{\text{OFX}}, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{HCT}}, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{FNL}}, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
4	8545	5491	432
7	11900	5613	430
9	12819	6768	450

Los datos experimentales obtenidos en los ensayos de fotólisis competitiva OFX-FNL y HCT-FNL a diferente pH (ensayos UV-1 a UV-3 y UV-7 a UV-9 en la Tabla 4.13), se ajustaron a la ecuación (4.45), obteniéndose ajustes por regresión lineal satisfactorios, tal como puede observarse en la Figura 4.12.

En la Tabla 4.15 se recogen los rendimientos cuánticos obtenidos para cada uno de los compuestos en función del pH. De la misma se deduce que el pH no afecta de forma significativa a este parámetro, es decir, el rendimiento cuántico de las distintas especies iónicas y molecular de OFX, por una parte, y de HCT, por otra, son similares.

El valor del rendimiento cuántico obtenido para HCT es muy similar al obtenido por Real y col. de $0,041 \text{ mol einstein}^{-1}$ válido para cualquier pH a 20°C [43], mientras que no existen datos publicados previamente para el rendimiento cuántico de OFX a 254 nm.

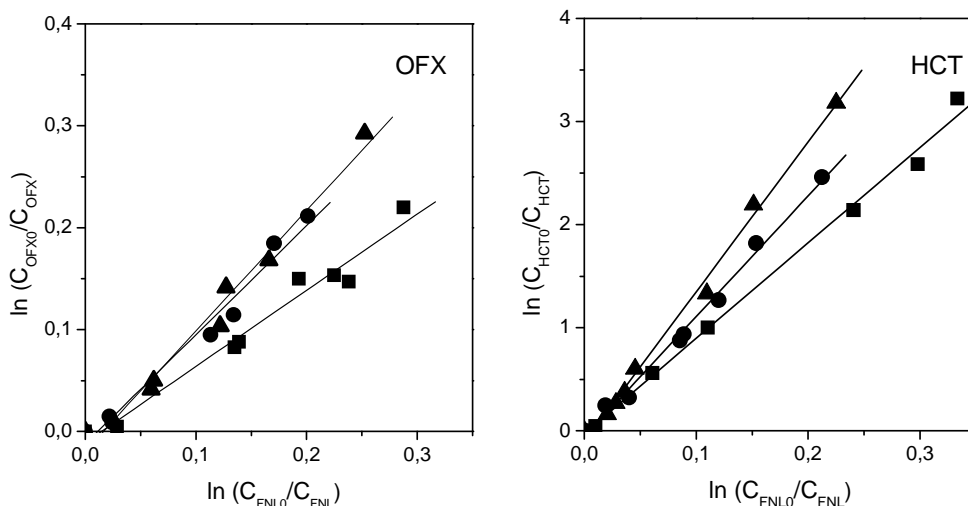


Figura 4.12. Determinación del rendimiento cuántico a 254 nm de la fotólisis de OFX e HCT (ensayos UV-1 a UV-3 y UV-7 a UV-9). Símbolos: ■ pH 4; ● pH 7; ▲ pH 9. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.13.

Tabla 4.15. Rendimiento cuántico a 254 nm para la OFX y la HCT a distintos pH.

pH	Φ_{OFX} , mol einstein ⁻¹	R ²	Φ_{HCT} , mol einstein ⁻¹	R ²
4	0,0017	0,986	0,040	0,998
7	0,0018	0,989	0,044	0,996
9	0,0018	0,989	0,045	0,997

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.13

Una vez conocido el rendimiento cuántico de OFX e HCT, se empleó el método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden para resolver la ecuación diferencial (4.46), que resulta de sustituir las expresiones (4.37) a (4.39) en la ecuación (4.36), y que representa la velocidad de degradación del compuesto B mediante el sistema UV/H₂O₂:

$$\frac{dC_B}{dt} = I_0 \Phi_B \frac{\epsilon_B C_B}{\sum \epsilon_j C_j} \left[1 - \exp(-2,303 \sum \epsilon_j C_j) \right] + k_{\text{HO-B}} C_B \frac{2I_0 \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{\sum \epsilon_j C_j} \Phi_{\text{H}_2\text{O}_2} \left[1 - \exp(-2,303 \sum \epsilon_j C_j) \right]}{k_{\text{HO-B}} C_B + \sum k_H C_{\text{H}_2\text{O}_2 t}} \quad (4.46)$$

Dado que el término $k_{\text{HO-B}}$, objetivo a calcular, es desconocido, se ha empleado un método iterativo de ensayo y error, suponiendo valores de esta constante e iterando hasta minimizar el cuadrado de la diferencia entre el perfil de concentración de B experimental y el calculado (experiencias UV-4 a UV-6 para OFX, y UV-10 a UV-12 para HCT). A modo de ejemplo, en la

Figura 4.13 se muestran los resultados obtenidos al aplicar este método de ajuste a los experimentos realizados a pH 7.

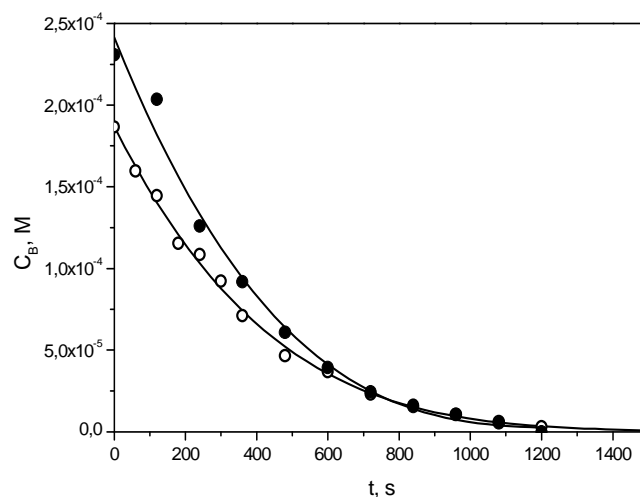


Figura 4.13. Resolución de la ecuación (4.46) por aplicación del método de Runge-Kutta para la determinación de k_{HO-B} a pH 7 (ensayos UV-5 para OFX y UV-11 para HCT). Símbolos: ● concentración experimental de OFX; ○ concentración experimental de HCT. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.13.

Finalmente, en la Tabla 4.16 se muestran los valores de las constantes de reacción radical hidroxilo-OFX y radical hidroxilo-HCT obtenidas a los distintos valores de pH ensayados. De esta tabla se deduce cierto efecto positivo del pH en la reactividad entre radical hidroxilo y estos compuestos farmacéuticos, más marcado en el caso de OFX.

Tabla 4.16. Constantes cinéticas de las reacciones radical hidroxilo-OFX y radical hidroxilo-HCT.		
pH	$k_{HO-OFX}, M^{-1}s^{-1}$	$k_{HO-HCT}, M^{-1}s^{-1}$
4	$3,2 \times 10^9$	$2,0 \times 10^9$
7	$4,2 \times 10^9$	$2,1 \times 10^9$
9	$5,1 \times 10^9$	$2,5 \times 10^9$

Condiciones experimentales recogidas en Tabla 4.13.

El valor de k_{HO} para OFX es próximo al de otras fluorquinolonas, como la ciprofloxacina, que presenta un valor de k_{HO} de $4,1 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$, válido para cualquier pH a 25 °C, o la enrofloxacin, con una constante cinética k_{HO} de $4,5 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$. En todos estos compuestos el ataque del radical hidroxilo se postula que se produce a través del grupo quinolona [51]. Por otro lado, el valor obtenido para la HCT es algo inferior al determinado por Real y col. a pH 3 de $5,7 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ [43].

4.3.5. Ozonización de una mezcla de compuestos farmacéuticos. Efecto del pH

Una vez conocidas las constantes cinéticas de las reacciones entre los productos farmacéuticos considerados (ATN, HCT, OFX y TMP) con el ozono y con el radical hidroxilo, se llevaron a cabo experimentos de ozonización heterogénea de una mezcla de los cuatro compuestos, con el objetivo de conocer los posibles efectos de competencia y sinergia. Estos ensayos se desarrollaron siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.2.5 del presente capítulo. Las condiciones experimentales de dichos ensayos (Het 7- Het-9) se recogen en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Ensayos de ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en régimen heterogéneo.

Ensayo	pH	C _{ATN0} , M	C _{HCT0} , M	C _{OFX0} , M	C _{TMP0} , M
Het-7	4	3,8×10 ⁻⁵	3,4×10 ⁻⁵	2,8×10 ⁻⁵	3,4×10 ⁻⁵
Het-8	7	3,8×10 ⁻⁵	3,4×10 ⁻⁵	2,8×10 ⁻⁵	3,4×10 ⁻⁵
Het-9	9	3,8×10 ⁻⁵	3,4×10 ⁻⁵	2,8×10 ⁻⁵	3,4×10 ⁻⁵

Condiciones experimentales y nomenclatura: C_{O3g} = 15-20 mgL⁻¹; Q_g = 16,5 Lh⁻¹; T = 20±0,5 °C; V = 0,25 L; I = 0,05 M (tampón fosfato); C_{ATN0} = concentración inicial de ATN; C_{TMP0} = concentración inicial de TMP.

Con la finalidad de facilitar la discusión de las reactividades de los compuestos en función del pH, en la Tabla 4.18 se recogen las constantes implicadas en el proceso a pH 4, 7 y 9.

Tabla 4.18. Constantes cinéticas de la reacción de ATN, HCT, OFX y TMP con el ozono y el radical hidroxilo a pH 4, 7 y 9.

Compuesto	Z _B (mol O ₃ /mol B)	k _{O3-B} (M ⁻¹ s ⁻¹)	k _{HO-B} (M ⁻¹ s ⁻¹)
ATN	2	pH 4: 111,6 ^a	8,0×10 ⁹ a*
		pH 7: 1,7×10 ³ a	
		pH 9: 1,3×10 ⁵ a	
HCT	2	pH 4: 90,0 ^b	pH 4: 2,0×10 ⁹ c
		pH 7: 5,1×10 ³ b	pH 7: 2,1×10 ⁹ c
		pH 9: 1,6×10 ⁴ b	pH 9: 2,5×10 ⁹ c
OFX	2,5	pH 4: 516,2 ^c	pH 4: 3,2×10 ⁹ c
		pH 7: 2,0×10 ⁶ c	pH 7: 4,2×10 ⁹ c
		pH 9: 3,8×10 ⁷ c	pH 9: 5,1×10 ⁹ c
TMP	2	pH 4: 6,9×10 ⁴ d	6,9×10 ⁹ d*
		pH 7: 2,7×10 ⁵ d	
		pH 9: 5,1×10 ⁵ d	

^a [52]; ^b [43]; ^c Determinadas en este estudio; ^d [51]; * válida para todos los pH.

En la Figura 4.14 se muestra la evolución de la concentración remanente normalizada de los compuestos estudiados al ozonizar una mezcla de los mismos a un pH constante comprendido entre 4 y 9.

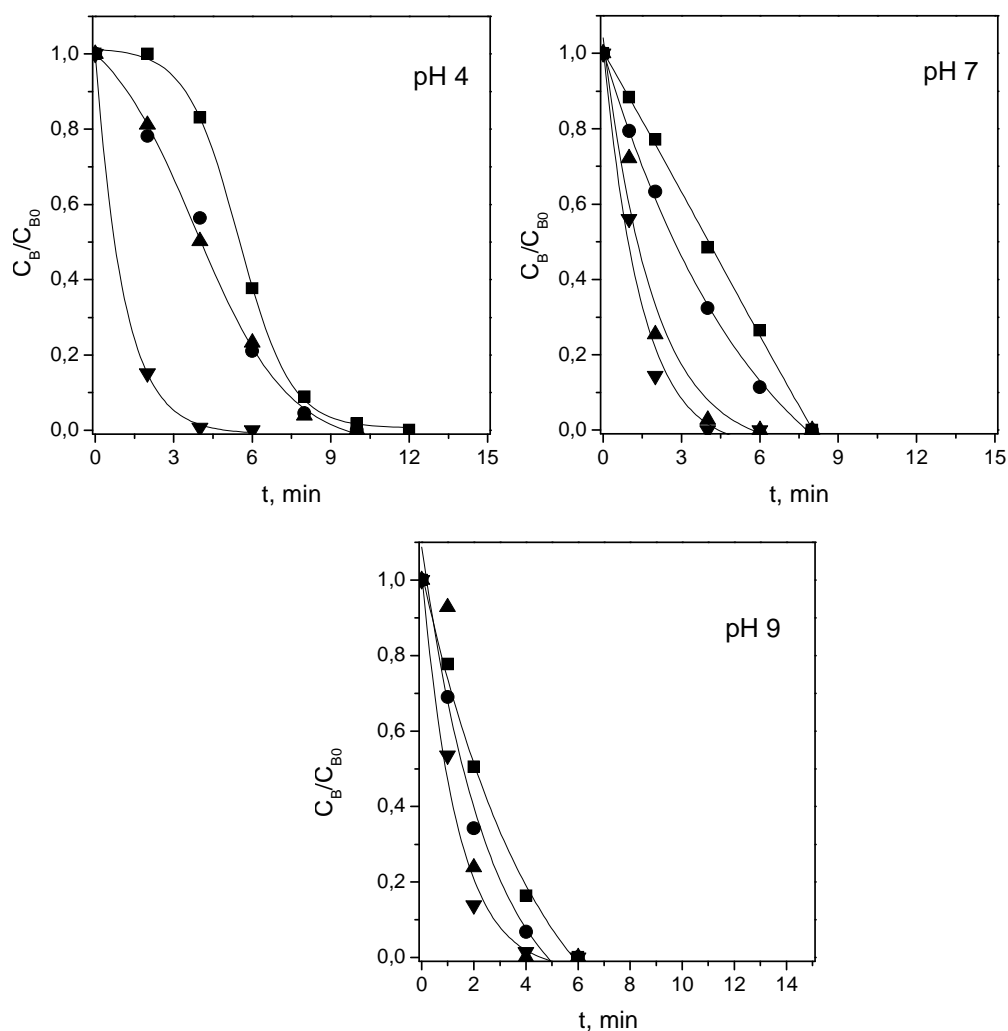


Figura 4.14. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los productos farmacéuticos durante la ozonización de la mezcla. Influencia del pH (ensayos Het-7 a Het-9). Símbolos: ■ ATN, ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.17.

Comparando las tres gráficas entre sí se puede observar el efecto positivo del pH en la eliminación de todos los compuestos. Esto se debe, en primer lugar, a que existe un claro aumento de la reactividad entre el ozono y los compuestos farmacéuticos con el pH. Por otro lado, el aumento de pH favorece la aparición de radicales HO, al ser el anión HO⁻ iniciador de la descomposición de ozono en agua (Tabla 4.5, reacción (4.1)). Además de lo anterior, numerosos autores han puesto de manifiesto la generación de peróxido de hidrógeno como consecuencia del ataque del ozono sobre compuestos aromáticos, en especial aquéllos que contienen grupos activantes de las reacciones electrofílicas del ozono ([73], [92]). Los compuestos en estudio presentan anillos aromáticos con dichos grupos activantes, por lo que

existe la posibilidad de formación de peróxido de hidrógeno, cuya forma iónica es también una sustancia iniciadora del mecanismo de descomposición de ozono en medio acuoso.

Además del efecto positivo del pH en la velocidad de degradación de los distintos compuestos, se observan cambios en los órdenes de velocidad de eliminación de los mismos en función de este parámetro. Así, a pH 4 el orden de la velocidad de degradación de los compuestos es $TMP > OFX \sim HCT > ATN$. A pH 4 es previsible que la concentración de radicales hidroxilo sea baja y, por tanto, la degradación de los compuestos farmacéuticos se desarrolle a través de reacciones con el ozono molecular, siendo TMP el compuesto que posee una mayor constante cinética de reacción directa a este pH. Por otro lado, en base al valor de la constante cinética ozono-OFX obtenida a pH 4, se esperaría una velocidad de degradación de este compuesto algo mayor que las obtenidas para HCT y ATN, los cuales poseen constantes semejantes entre sí y de menor valor al de OFX. No obstante, hay que tener en cuenta que la velocidad de degradación de un compuesto depende también de su concentración en el medio y la de OFX fue inferior a la de los otros compuestos bajo las condiciones experimentales empleadas, tal como se recoge en la Tabla 4.17.

A pH 7, el orden de reactividad observado fue $TMP > OFX > HCT > ATN$. A este pH puede tomar cierta importancia la vía indirecta de ozonización, aunque la oxidación directa de los compuestos sigue ejerciendo un papel crucial. Este hecho se puede confirmar observando el perfil de la concentración remanente normalizada de ATN, el cual aún teniendo una constante cinética de reacción con el radical hidroxilo superior a la de los otros tres compuestos, presenta una menor velocidad de degradación debido a que su reactividad con ozono a este pH es menor que la del resto de compuestos ($k_{O_3-ATN} = 1,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Cabe destacar que el orden de degradación obtenido para OFX y TMP, no concuerda con lo esperado en base a sus constantes cinéticas de reacción con ozono mostradas en la Tabla 4.18, ya que la velocidad de degradación observada es algo mayor para TMP, pese a que la constante cinética publicada [51] es un orden de magnitud inferior a la obtenida para OFX en este trabajo. Este hecho tan sólo podría explicarse asumiendo en estas condiciones la intervención del radical hidroxilo, el cual presenta una mayor constante de reacción con TMP que con OFX.

Por último, a pH 9 el orden de reactividad es $TMP > OFX > HCT > ATN$, si bien las diferencias en la velocidad de degradación de los distintos compuestos son poco significativas. A este pH la contribución de la vía indirecta de ozonización aumenta, si bien las constantes cinéticas radical hidroxilo-compuesto son del mismo orden de magnitud para todos los contaminantes. La mayor velocidad de eliminación de OFX respecto a HCT y ATN, se puede atribuir a que posee una constante de reacción con ozono elevada ($3,8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), mucho mayor

que la de HCT y ATN ($1,6 \times 10^4$ y $1,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente). Sin embargo, de acuerdo con esta hipótesis, la eliminación de OFX también debería ser sensiblemente más rápida que la de TMP ($k_{\text{O}_3\text{-TMP}} = 5,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a pH 9, según [51]), lo cual no coincide con lo observado experimentalmente.

Teniendo en cuenta lo expuesto en los párrafos anteriores, se decidió determinar experimentalmente la constante cinética de la reacción ozono-TMP a varios pH.

4.3.6. Determinación de la constante cinética de la reacción ozono-trimetoprima a varios pH

La constante de reacción cinética entre ozono y TMP se evaluó siguiendo un procedimiento similar al empleado para determinar la constante cinética de la reacción entre ozono y OFX. Para ello, teniendo en cuenta que el coeficiente estequiométrico de la reacción ozono-TMP se ha determinado previamente (ver apartado 4.3.1), se realizaron los ensayos de cinética heterogénea recogidos en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19. Ensayos de ozonización de TMP en régimen heterogéneo.

Ensayo	pH	$C_{\text{TMP}0}$, M	C_{FNLO} , M
Het-10	4	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Het-11	6	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Het-12	7	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Het-13	8	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Het-14	9	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Het-15	2	$4,1 \times 10^{-4}$	-
Het-16	4	$4,1 \times 10^{-4}$	-

Condiciones experimentales y nomenclatura: $C_{\text{O}_3\text{g}} = 15\text{-}20 \text{ mgL}^{-1}$; $Q_g = 16,5 \text{ Lh}^{-1}$; $T = 20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $I = 0,05 \text{ M}$ (tampón fosfato); $C_{\text{t-BuOH}} = 0,2 \text{ M}$.

En primer lugar se llevaron a cabo una serie de experimentos heterogéneos semicontinuos de ozonización competitiva de TMP y FNL (experiencias Het-10 a Het-14 en la Tabla 4.19) siguiendo en procedimiento experimental descrito en el apartado 4.2.2.

A partir de los datos experimentales obtenidos en dichos ensayos, aplicando la expresión (4.17) y representando el término de la izquierda de dicha ecuación frente a $\ln(C_{\text{FNLO}}/C_{\text{FNL}})$, se obtuvo el valor de $k_{\text{O}_3\text{-TMP}}$ a partir de las pendientes de las líneas obtenidas en los correspondientes análisis de regresión lineal. En la Figura 4.15 se muestran dichas representaciones, en las que se observa que, a excepción del ensayo realizado a pH 4, los símbolos se alinean en torno a rectas ($R^2 > 0,99$).

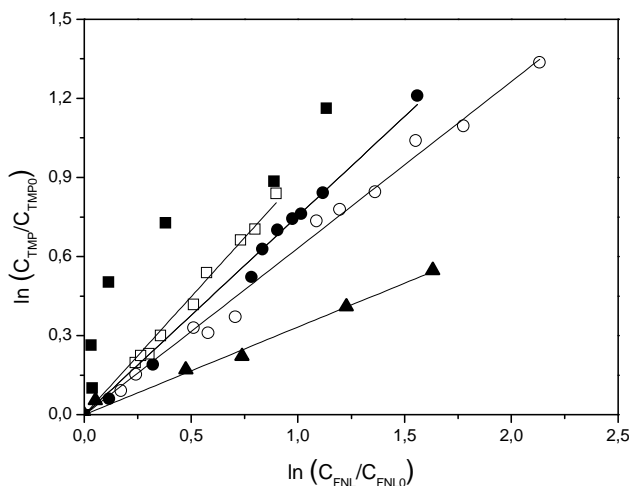


Figura 4.15. Determinación de la constante cinética de la reacción ozono-TMP a 20 °C por el método competitivo asumiendo régimen cinético rápido de pseudo-primer orden (ecuación (4.17)) (ensayo Het-10 a Het-14). Símbolos: ■ pH 4; □ pH 6; ● pH 7; ○ pH 8; ▲ pH 9. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.19.

En la Tabla 4.20, se recogen los valores de las constantes cinéticas determinadas en este trabajo a distinto pH a partir de la expresión (4.17) y las obtenidas a partir de las constantes intrínsecas publicadas por Dodd y col. [51].

Tabla 4.20. Constantes cinéticas de reacción directa ozono-FNL y ozono-TMP a diferentes pH. Rango de valores encontrados para Ha y $E_i/2$ bajo las condiciones aplicadas.

pH	k_{O_3-FNL} , $M^{-1}s^{-1}$	k_{O_3-TMP} , $M^{-1}s^{-1}$ ^a	R^2	Ha	$E_i/2$	k_{O_3-TMP} , $M^{-1} s^{-1}$ ^b
6	$1,8 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	0,991	0,4-1,3	> 17,7	$6,8 \times 10^4$
7	$1,8 \times 10^6$	$1,3 \times 10^6$	0,993	1,1-3,8	> 13,8	$2,7 \times 10^5$
8	$1,7 \times 10^7$	$1,0 \times 10^7$	0,992	4,7-10,4	> 25,5	$4,7 \times 10^5$
9	$1,6 \times 10^8$	$5,0 \times 10^7$	0,990	9,6-23,4	> 11,9	$5,1 \times 10^5$

^a Constantes cinéticas determinadas en este trabajo ; ^b datos obtenidos a partir de las constantes cinéticas intrínsecas publicadas previamente [51]. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.19.

Para comprobar la correcta aplicación del método competitivo se debe confirmar que la reacción se ha desarrollado en régimen cinético rápido de pseudo-primer orden. Los valores de Ha y $E_i/2$ obtenidos para los ensayos desarrollados a pH 6-9, se muestran en la Tabla 4.20, observándose que los datos correspondientes a los ensayos realizados a pH 8 y 9 cumplen la condición (4.18). Además, en estas experiencias no se detectó ozono en disolución durante los primeros 10 minutos de reacción (condición (4.19)). En los ensayos desarrollados a pH 6 y pH 7, pese a no cumplirse la condición (3.18) (al ser $Ha < 3$), se cumplía la condición $Ha < E_i/2$, no se

observó ozono disuelto y, además, el ajuste lineal de la Figura 4.15 fue aceptable (ver Tabla 4.18). Debe indicarse que en el cálculo del número de Hatta interviene el parámetro k_L que se determinó mediante una correlación empírica, de manera que estos valores deben tomarse con cierta cautela. Por ello, a efectos de esta Memoria se han considerado válidas las constantes cinéticas de la reacción ozono-TMP calculadas en el rango de pH 6-9.

Dada la no linealidad obtenida para pH 4 (Het-10), se decidió realizar ensayos adicionales de ozonización directa de TMP en régimen heterogéneo a pH 4 (Het-16) y a pH 2 (Het-15). Una vez comprobados que los perfiles de concentración de TMP y ozono en disolución obtenidos en ambos ensayos seguían los perfiles típicos del régimen cinético lento (acumulación de ozono disuelto en el medio durante la desaparición del compuesto farmacéutico), tras el ajuste no lineal de los datos de concentración de ozono disuelto frente al tiempo, se resolvió la integral de la ecuación obtenida en dicho ajuste. La representación del término logarítmico de la ecuación (4.25) frente a la integral se muestra en la Figura 4.16.

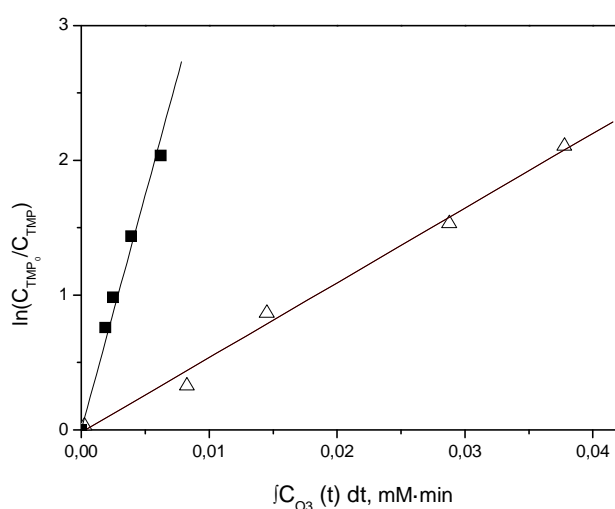


Figura 4.16. Determinación de la constante cinética de la reacción ozono-TMP a 20°C y a pH 2 y 4 mediante el método directo, asumiendo régimen cinético lento (ecuación (4.25)) (ensayos Het-15 y Het-16). Símbolos: Δ pH 2; \blacksquare pH 4. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.19.

En la figura anterior se observa que para ambos valores de pH los datos representados se alinean en torno a rectas de cuya pendiente, obtenida por regresión lineal, se dedujeron los valores de la constante cinética de la reacción ozono-TMP que se muestran en la Tabla 4.21. La valoración de los valores obtenidos se realizó tras comprobar que las reacciones se habían desarrollado en régimen cinético lento, es decir se cumplía la condición (4.26), dados los valores de Hatta obtenidos, recogidos en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21. Constantes cinéticas de reacción directa ozono - TMP a diferente pH. Valores encontrados de Ha bajo las condiciones aplicadas.

pH	$k_{O_3-TMP}, M^{-1}s^{-1}{}^a$	R ²	Ha	$k_{O_3-TMP}, M^{-1}s^{-1}{}^b$
2	$1,7 \times 10^3$	0,993	< 0,09	$3,3 \times 10^4$
4	$1,1 \times 10^4$	0,979	< 0,19	$3,4 \times 10^4$

^a Constantes cinéticas determinadas en este trabajo ; ^b datos obtenidos a partir de las constantes cinéticas intrínsecas publicadas previamente [51]. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 4.19.

Si se comparan los valores de las constantes cinéticas ozono-TMP a pH 4, 7 y 9 obtenidos en este apartado con los publicados en la bibliografía (ver Tabla 4.20 y Tabla 4.21), se observa que las constantes determinadas en este trabajo conducen a una mayor concordancia con los órdenes de reacción observados durante la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos a pH 7 y a pH 9, cuyos resultados han sido mostrados en el apartado 4.3.5 de esta Memoria.

4.4. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las principales conclusiones a las que se ha llegado a partir del estudio realizado:

- El coeficiente estequiométrico de la reacción entre el ozono molecular y OFX, es de 2,5 moles de ozono consumidos por mol de compuesto eliminado, válida para el rango de pH 4-9.
- La constante cinética de reacción entre el ozono molecular y OFX aumenta con el pH, desde $516 M^{-1}s^{-1}$ a pH 4 hasta $3,8 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ a pH 9, debido a la disociación de la molécula de OFX en medio acuoso y a la mayor reactividad del ozono con los grupos aminos desprotonados del compuesto. Los valores de las constantes intrínsecas de las especies catiónica ($k_{H_2Q^+} = 1,0 \times 10^2 M^{-1}s^{-1}$) y neutra/zwitteriónica son menores ($k_{HQ^0} = 4,3 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$) que el correspondiente a la especie aniónica ($k_{Q^-} = 3,7 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$).
- La constante cinética de reacción radical hidroxilo-OFX aumenta ligeramente con el pH, desde $3,2 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ para pH 4 a $5,1 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ para pH 9. Este incremento también se produce, aunque en menor extensión, para la reacción radical hidroxilo-HCT, cuya constante cinética toma valores de $2,0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ para pH 4 y $2,5 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ para pH 9.
- La velocidad de degradación de los cuatro compuestos farmacéuticos seleccionados (TMP, OFX, HCT y ATN) aumenta con el pH debido a que tanto la reactividad con el ozono como con los radicales hidroxilo se ven favorecidas.

- A pH 7, y más claramente a pH 9, el orden de reactividad observado durante la ozonización de mezclas acuosas de los compuestos no puede ser explicado en base a los valores de la constante cinética k_{O_3-TMP} encontrados en bibliografía, por lo que se han determinado experimentalmente los valores de esta constante, que varían entre $3,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a pH 2 y $5,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a pH 9.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kuster, M.; López de Alda, M.J.; Hernando, M.D.; Petrovic, M.; Martín-Alonso, J.; Barceló, D. "Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)". *Journal of Hydrology* 358 (2008) 112-123.
- [2] <http://toxics.usgs.gov/regional/emc> (consultada en octubre de 2012).
- [3] Barceló, D.; Petrovic, M. "Emerging contaminants from industrial and municipal waste: Occurrence, analysis and effects, Volumen 1". Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [4] Khetan, S.; Collins, T. "Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry". *Chemical Reviews* 107 (2007) 2319-2364.
- [5] Santos, L.; Araújo, A.N.; Fachini, A.; Pena, A.; Delerue-Matos, C.; Montenegro, M. "Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment". *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 45-95.
- [6] Pal, A.; Gin, K.Y.; Lin, A.Y.; Reinhard, M. "Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects". *Science of the Total Environment* 408 (2010) 6062-6069.
- [7] De la Cruz, N.; Giménez, J.; Esplugas, S.; Grandjean, D.; de Alencastro, L.F.; Pulgarín, C. "Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge". *Water Research* 46 (2012) 1947-1957.
- [8] Lishman, L.; Smyth, S.A.; Sarafin, K.; Kleywegt, S.; Toito, J.; Peart, J.; Lee, B.; Servos, M.; Beland, M.; Seto, P. "Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada". *Science of the Total Environment* 367 (2006) 544-558.
- [9] Rosal, R.; Rodríguez, A.; Perdigón-Melón, J.A.; Petrea, A.; García-Calvo, E.; Gómez, M.J.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. "Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and

their removal through biological treatment followed by ozonation". *Water Research* 44 (2010) 578-588.

[10] Bueno, M.J.; Gómez, M.J.; Herrera, S.; Hernando, M.D.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. "Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring". *Environmental Pollution* 164 (2012) 267-273.

[11] Xu, J.; Wu, L.; Chang, A.C. "Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) un agricultural soils". *Chemosphere* 77 (2009) 1299-1305.

[12] Stuart, M.; Lapworth, D.; Crane, E.; Hart, A. "Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater". *Science of the Total Environment* 416 (2012) 1-21.

[13] Rodríguez-Gil, J.L.; Catalá, M.; Alonso, S.; Maroto, R.R.; Valcárcel, Y.; Segura, Y.; Molina, R.; Melero, J.A.; Martínez, F. "Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay". *Chemosphere* 80 (2010) 381-388.

[14] Wang, T.; Khim, J.S.; Chen, C.; Naile, J.E.; Lu, Y.; Kannan, K.; Park, J.; Luo, W.; Jiao, W.; Hu, W.; Giesy, J.P. "Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: Comparison to level of industrialization". *Environment International* 42 (2012) 37-46.

[15] Petrovic, M.; González, S.; Barceló, D. "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water". *Trends in Analytical Chemistry* 22 (2003) 685-696.

[16] Esplugas, S.; Bila, D.M.; Krause, L.G.T.; Dezotti, M. "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents". *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 631-642.

[17] Flaherty, C.M.; Dodson, S.I. "Effects of pharmaceuticals on *Daphnia* survival, growth, and reproduction". *Chemosphere* 61 (2005) 200-207.

[18] Barber, L.B.; Vajda, A.M.; Douville, C.; Norris, D.O.; Writer, J.H. "Fish endocrine disruption responses to a major wastewater treatment facility upgrade". *Environmental Science and Technology* 46 (2012) 2121-2131.

[19] Pomati, F.; Castiglioni, S.; Zuccato, E.; Fanelli, R.; Vigetti, D.; Rossetti, C. "Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells". *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 2442-2447.

- [20] Rizzo, L. "Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment". *Water Research* 45 (2011) 4311-4340.
- [21] DOCE L0083 de 6 de noviembre de 2001. Directiva 2001/83/EC de 31 de marzo de 2001 por el que se establece el código comunitario relacionado con productos farmacéuticos de uso humano.
- [22] DOCE L136 de 30 de abril de 2004. Directiva 2004/27/EC, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 31 de marzo de 2004, por el que se modifica la Directiva 2001/83/EC.
- [23] DOCE L097 de 10 de abril de 1992. Directiva 92/18/EEC de 20 de marzo de 1992, que modifica el anexo del Consejo Directivo 81/852/EEC relativa a las pruebas de fármacos destinadas a uso animal.
- [24] Acero, J.L.; Benítez, F.J.; Teva, F.; Leal, A.I. "Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration". *Chemical Engineering Journal* 163 (2010) 264-272.
- [25] Matamoros, V.; Sala, L.; Salvadó, V. "Evaluation of a biologically-based filtration water reclamation plant for removing emerging contaminants: A pilot plant study". *Bioresource Technology* 104 (2012) 243-249.
- [26] Nakada, N.; Shinohara, H.; Murata, A.; Kiria, K.; Managaki, S.; Sato, N.; Takada, H. "Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant". *Water Research* 41 (2007) 4373-4382.
- [27] Sichel, C.; Garcia, C.; Andre, K. "Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants". *Water Research* 45 (2011) 6371-6380.
- [28] De Luna, M.; Veciana, M.L.; Su, C.; Lu, M. "Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell". *Journal of Hazardous Materials* 217-218 (2012) 200-207
- [29] Zhang, Z.; Zhu, H.; Wen, X.; Si, X. "Degradation behavior of 17 α -ethinylestradiol by ozonation in the synthetic secondary effluent". *Journal of Environmental Sciences* 24 (2012) 2228-2233.
- [30] Muñoz, I.; Rodríguez, A.; Rosal, R.; Fernández-Alba, A.R. "Life Cycle Assessment of urban wastewater reuse with ozonation as tertiary treatment". *Science of the Total Environment* 407 (2009) 1245-1256.

- [31] Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Prados-Joya, G.; Ferro-García, M.A.; Bautista-Toledo, I. "Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system". *Water Research* 42 (2008) 4163-4171.
- [32] Reungoat, J.; Escher, B.I.; Macova, M.; Argaud, F.X.; Gernjak, W.; Keller, J. "Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents". *Water Research* 46 (2012) 863-872.
- [33] Aguinaco, A.; Beltrán, F.J.; García-Araya, J.F.; Oropesa, A. "Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables". *Chemical Engineering Journal* 189-190 (2012) 275-282.
- [34] Deblonde, T.; Cossu-Leguille, C.; Hartemann, P. "Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature". *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214 (2011) 442-448.
- [35] Behera, S.K.; Kim, H.W.; Oh, J.E.; Park, H.S. "Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea". *Science of Total Environmental* 409 (2011) 4351-4360.
- [36] Castiglioni, S.; Bagnati, R.; Fanelli, R.; Pomati, F.; Calamari, D.; Zuccato, E. "Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy". *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 357-363.
- [37] Méndez-Arriaga, F.; Torres-Palma, R.A.; Pétrier, C.; Esplugas, S.; Gimenez, J.; Pulgarin, C. "Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes". *Water Research* 43 (2009) 3984-3991.
- [38] Haspenhi, E.; Achilleos, A.; Vasquez, M.I.; Michael, C.; Xekoukoulotakis, N.P.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. "Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions". *Water Research* 44 (2010) 1737-1746.
- [39] Muruganathana, M.; Latha, S.S.; Bhaskar Rajua, G.; Yoshiharab, S. "Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes". *Separation and Purification Technology* 79 (2011) 56-62.
- [40] Isarain-Chávez, E.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Rodríguez, R.M.; Garrido, J.A.; Brillas, E. "Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H_2O_2 electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe^{2+} regeneration". *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 361-369.

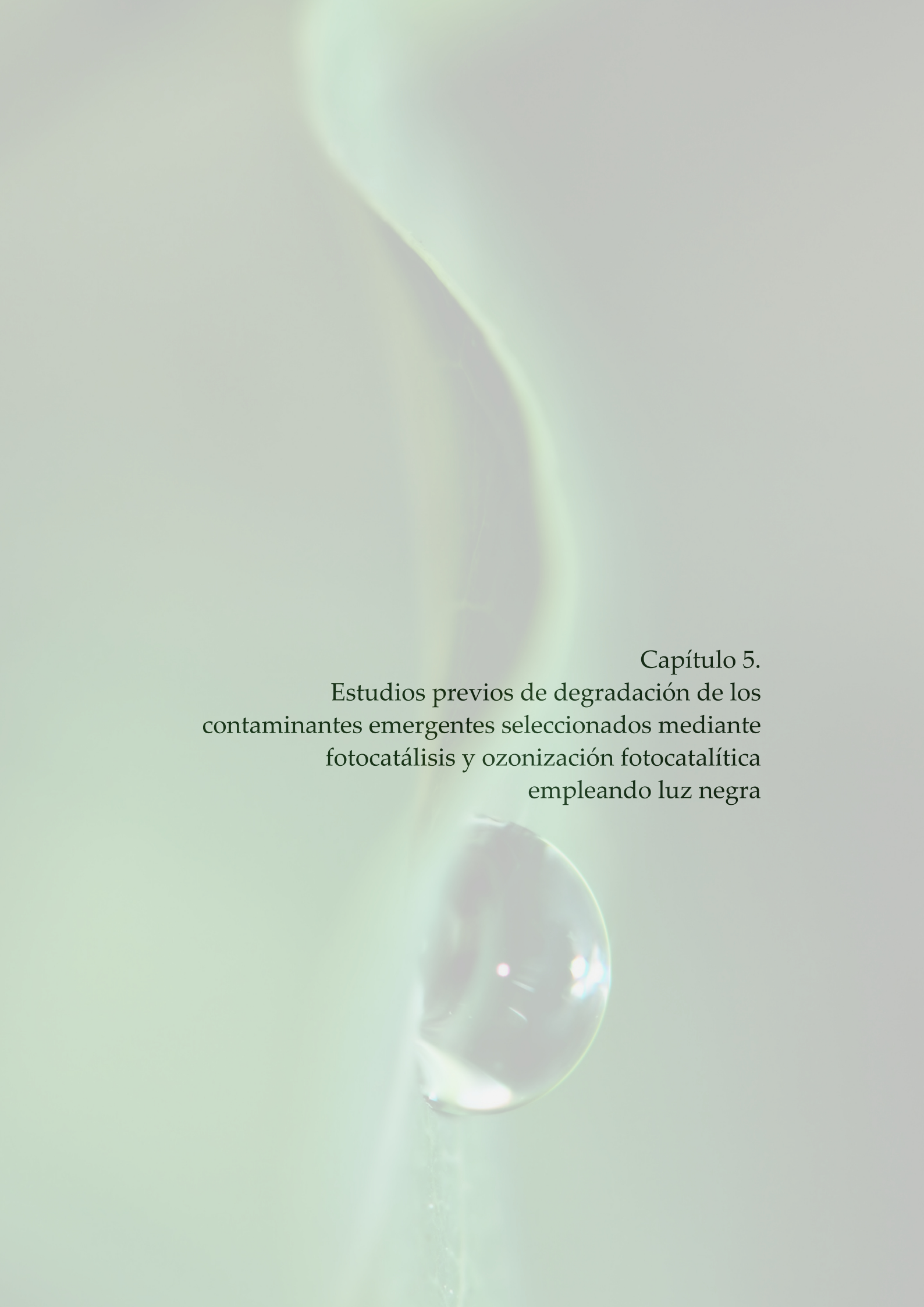
- [41] Michael, I.; Hapeshi, E.; Michael, C.; Fatta-Kassinos, D. "Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters". *Water Research* 44 (2010) 5450-5462.
- [42] Jara, C.; Fino, D.; Specchia, V.; Saracco, G.; Spinelli, P. "Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters". *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 479-487.
- [43] Real, F.J.; Acero, J.L.; Benítez, F.J.; Roldán, G.; Fernández, L.C. "Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: Kinetics and elimination from water systems". *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 72-78.
- [44] Radjenovic, J.; Petrovic, M.; Ventura, F.; Barceló, D. "Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment". *Water Research* 42 (2008) 3601-3610.
- [45] Luo, X.; Zheng, Z.; Greaves, J.; Cooper, W.J.; Song, W. "Trimethoprim: kinetic and mechanistic considerations in photochemical environmental fate and AOP treatment". *Water Research* 46 (2012) 1327-1336.
- [46] Dodd, M.C.; Huang, C. "Aqueous chlorination of the antibacterial agent trimethoprim: reaction kinetics and pathways". *Water Research* 41 (2007) 647-655.
- [47] González, T.; Domínguez, J.R.; Palo, P.; Sánchez-Martín, J.; Cuerda-Correa, E.M. "Development and optimization of the BDD electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution". *Desalination* 280 (2011) 197-202.
- [48] Hoigné, J.; Bader, H. "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water- I: Non-dissociating organic compounds". *Water Research* 17 (1983) 173-183.
- [49] Beltrán, F.J. "Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems". Lewis Publishers, CRC Press. Boca Ratón, Florida (US), 2004.
- [50] Staehelin, J.; Bühler, R.E.; Hoigné, J. "Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO₂ as chain intermediates". *The Journal of Physical Chemistry* 88 (1984) 5999-6004.
- [51] Dodd, M.; Buffle, M.; von Gunten, U. "Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment". *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 1969-1977.

- [52] Benner, J.; Salhi, E.; Ternes, T.; von Gunten, U. "Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation." *Water Research* 42 (2008) 3003-3012.
- [53] Benítez, F.J.; Acero, J.L.; Real, F.J.; Roldán, G. "Ozonation of pharmaceutical compounds: Rate constants and elimination in various water matrices". *Chemosphere* 77 (2009) 53-59.
- [54] Benítez, F.J.; Real, F.J.; Acero, J.L.; Roldán, G. "Removal of selected pharmaceuticals in waters by photochemical processes". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 (2009) 1186-1195.
- [55] Huber, M.M.; Canonica, S.; Park, G.Y.; von Gunten, U. "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes". *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 1016-1024.
- [56] Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F. "Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water". *Water Research* 43 (2009) 1359-1369.
- [57] Zimmermann, S.G.; Schmukat, A.; Schulz, M.; Benner, J.; von Gunten, U.; Ternes, T.A. "Kinetic and mechanistic investigations of the oxidation of tramadol by ferrate and ozone". *Environmental Science and Technology* 46 (2012) 876-884.
- [58] Deborde, M.; Rabouan, S.; Gallard, H.; Legube, B. "Aqueous chlorination kinetics of some endocrine disruptors". *Environmental Science and Technology* 38 (2004) 5577-5583.
- [59] Lee, Y.; von Gunten, U. "Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate VI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical)". *Water Research* 44 (2010) 555-566.
- [60] Soo Tay, K.; Rahman, N.A.; Bin Abas, M.R. "Characterization of atenolol transformation products in ozonation by using rapid resolution high-performance liquid chromatography /quadrupole-time-of-flight mass spectrometry". *Microchemical Journal* 99 (2011) 312-326.
- [61] Radjenovic, J.; Godehardt, M.; Petrovic, M.; Hein, A.; Farré, M.; Jekel, M.; Barceló, D. "Evidencing generation of persistent ozonation products of antibiotics roxithromycin and trimethoprim". *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 6808-6815.
- [62] Dodd, M.C.; Kohler, H.E.; von Gunten, U. "Oxidation of antibacterial compounds by ozone and hydroxyl radical: Elimination of biological activity during aqueous ozonation processes". *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 2498-2504.

- [63] De Witte, B.; Van Langenhove, H.; Hemelsoet, K.; Demeestere, K.; De Wispelaere, P.; Van Speybroeck, V.; Dewulf, J. "Levofloxacin ozonation in water: Rate determining process parameters and reaction pathway elucidation". *Chemosphere* 76 (2009) 683-689.
- [64] Reungoat, J.; Macova, M.; Escher, B.I.; Carswell, S.; Mueller, J.F.; Keller, J. "Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration". *Water Research* 44 (2010) 625-637.
- [65] Hollender, J.; Zimmermann, S.; Koeppe, S.; Kauss, M.; Mcarder, C.; Ort, C.; Singer, H.; von Gunten, U.; Siegrist, H. "Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration". *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 7862-7869.
- [66] Song, W.; Cooper, W.; Mezyk, S.; Greaves, J.; Peake, B. "Free radical destruction of β -blockers in aqueous solution". *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 1256-1261.
- [67] Kuo, C.H.; Huang, C.H. "Aqueous phase ozonation of chlorophenols". *Journal of Hazardous Materials* 41 (1995) 31-45.
- [68] Staehelin, J.; Hoigne, J. "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions". *Environmental Science and Technology* 19 (1985) 1206-1213.
- [69] Joshi, M.G.; Shambaugh, R.L. "The kinetics of ozone-phenol reaction in aqueous solutions". *Water Research* 16 (1982) 933-932.
- [70] Hoigné, J.; Bader, H. "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II: dissociating organic compounds". *Water Research* 17 (1983) 185-194.
- [71] Von Gunten, U. "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation". *Water Research* 37 (2003) 1443-1467.
- [72] Gurol, M.D.; Nekouinaini, S. "Kinetics of ozone in aqueous solutions of substituted phenols". *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 23 (1984) 54-60.
- [73] Li, K.Y.; Kuo C.H.; Weeks Jr., J.L. "A kinetic study of ozone-phenol reaction in aqueous solution" *AIChE Journal* 25 (1979) 583-591.
- [74] Charpentier, J.C. "Mass transfer rates in gas liquid absorbers and reactors". *Advances in Chemical Engineering* (New York, USA: Academic Press) 11 (1981) 3-133.
- [75] Johnson, P.N.; Davis, R.A. "Diffusivity of ozone in water". *Journal of Chemical and Engineering Data* 41 (1996) 1485-1487.

- [76] Froment, G.F; Bischoff, K.B. "Chemical reactor. Analysis and design". New York, John Wiley and Sons, 1979.
- [77] Reid, R.C.; J.M. Prausnitz; T.K. Sherwood. "The properties of gases and liquids". McGraw-Hill, New York, 1977.
- [78] Sotelo, J.L.; Beltrán, F.J.; Benítez, F.J.; Beltrán-Heredia, J. "Henry's law constant for the ozone-water". *Water Research* 23 (1989) 1239-1246.
- [79] Calderara, V.; Jekel, M.; Zaror, C. "Kinetics of ozone reactions with 1-naphthalene, 1,5-naphthalene and 3-nitrobenzene sulphonic acids in aqueous solutions". *Water Research and Technology* 44 (2001) 7-13.
- [80] Zaror, C.; Carrasco, V.; Pérez, L.; Soto, G.; Mondaca, M.A.; Mansilla, H. "Kinetics and toxicity of direct reaction between ozone and 1,2-dihydrobenzene in dilute aqueous solution". *Water Science and Technology* 43 (2001) 321-326.
- [81] Beltrán, F.J.; García-Araya, J.F.; Rivas, F.J.; Álvarez, P.; Rodríguez, E. "Kinetics of competitive ozonation of some phenolics compounds present in wastewater from food processing industries". *Ozone: Science and Engineering* 22 (2000) 167-183.
- [82] De Witte, B.; Dewulf, J.; Demeestere, K.; Van De Vyvere, V.; De Wispelaere, P.; Van Langenhove, H. "Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways", *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 4889-4895.
- [83] Pietsch, J.; Schmidt, W.; Heinz-Jirgen, B.; Eckhard, W. "Kinetic and mechanistic studies of the ozonation of alicyclic amines". *Ozone Science and Engineering* 21 (1999) 23-37.
- [84] Zhang, H.; Huang, C.; "Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide". *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 4474-4483.
- [85] Lee, D.S.; Han, H.J.; Kim, K.; Park, W.B.; Cho, J.K.; Kim, J.H. "Dissociation and complexation of fluoroquinolone analogues". *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 12 (1994) 157-164.
- [86] Sakore, S.; Choudhari, S.; Chakraborty, B. "Biowaiver monograph for immediate release solid oral dosage forms: Ofloxacin". *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 2 (2010) 156-161.

- [87] Muñoz, F.; von Sonntag, C. "The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution". *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (2000) 2029-2033.
- [88] Beltrán, F.J.; Ovejero, G.; Rivas, J. "Oxidation of polinuclear aromatic hydrocarbons in water. III. UV radiation combined with hydrogen peroxide". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 883-890.
- [89] Mena, E. "Comparación entre las distintas vías de oxidación de diversos contaminantes del agua en los sistemas $H_2O_2/UV-A$ y O_3-UV-A ". Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Extremadura, 2010.
- [90] Baxendale, J.H.; Wilson, J.A. "Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities". *Transactions of the Faraday Society* 53 (1957) 244-356.
- [91] Dulin, D.; Drossman, H.; Mill, T. "The products and quantum yield for photolysis of chloroaromatics in water". *Environmental Science and Technology* 20 (1986) 72-77.
- [92] Beltrán, F.J.; Pocostales, P.; Álvarez, P.; Oropesa, A. "Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon". *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 768-776.



Capítulo 5.
Estudios previos de degradación de los
contaminantes emergentes seleccionados mediante
fotocatálisis y ozonización fotocatalítica
empleando luz negra

5.1. INTRODUCCIÓN

5.1.1. Degradación de contaminantes emergentes mediante la aplicación de procesos fotocatalíticos empleando luz negra

Una de las conclusiones a las que se ha llegado en el Capítulo 4 es que el ozono presenta una alta reactividad con los productos farmacéuticos seleccionados en esta Tesis (ATN, HCT, OFX y TMP), especialmente a pH neutro y alcalino. No obstante, en numerosos trabajos en los que se ha estudiado la degradación de contaminantes orgánicos del agua mediante ozonización se ha observado que, incluso en situaciones en las que el ozono reacciona de forma rápida con aquéllos, se requieren dosis de ozono muy elevadas para lograr un nivel de mineralización (i.e., eliminación de COT) aceptable. En caso contrario, es decir, si la mineralización ocurre en baja extensión, se acumulan en el agua subproductos de ozonización que, en ocasiones, presentan una toxicidad incluso superior a la de los compuestos de partida ([1], [2], [3]). Una posible solución con vistas a alcanzar una mayor degradación de los contaminantes orgánicos y asegurar así la desaparición de subproductos indeseables, es la aplicación de procesos avanzados de oxidación (PAO).

Los PAO son un grupo de procesos que basa su eficacia en la producción “in situ” de especies transitorias energéticas, principalmente el radical hidroxilo (HO \cdot). Esta especie presenta un alto poder oxidante (potencial de oxidación de 2,80 V), y una baja selectividad con los contaminantes acuosos ya que reacciona rápidamente con la mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua ($k = 10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por estas razones, los PAO muestran una gran capacidad para oxidar a un amplio grupo de contaminantes presentes en el medio hídrico que son resistentes a tratamientos biológicos y a otros tratamientos convencionales de oxidación química ([4], [5]). Estos PAO se suelen emplear en combinación con otros tratamientos con el objetivo conjunto de lograr la mineralización completa (transformación hasta CO $_2$, H $_2$ O y sales minerales inocuas) de los contaminantes orgánicos, constituyendo así procesos de oxidación limpios [6].

Existe una gran variedad de PAO que se diferencian entre sí por el mecanismo a través del cual discurre la producción del radical hidroxilo y otras especies. Así, estas especies se pueden generar mediante el empleo de radiación, otros agentes físicos y/o sustancias químicas y sus combinaciones. Una posible clasificación de los PAO es la mostrada en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Principales procesos avanzados de oxidación.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O_3/HO^-) • Ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) • Ozonización catalítica (O_3/catalizador) • Procesos Fenton ($Fe(II)/H_2O_2$) y relacionados • Oxidación electroquímica • Ultrasonido • Oxidación húmeda y supercrítica • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones 	<ul style="list-style-type: none"> • Radiación ultravioleta con peróxido de hidrógeno (UV/H_2O_2) • Radiación ultravioleta con ozono (UV/O_3) • Radiación ultravioleta con peróxido de hidrógeno y ozono ($UV/O_3/H_2O_2$) • Fotocatalisis heterogénea (UV/TiO_2) • Foto-Fenton y relacionados ($UV/Fe(II)/H_2O_2$) • $UV/Fe(III)$ y relacionados ($UV/ferricomplejos$) • Fotólisis en el ultravioleta de vacío (UVV)

Pese a que la bibliografía científica recoge un gran número de trabajos referidos a los PAO (a modo de ejemplo, una búsqueda en la base de datos Scopus efectuada en Octubre de 2012 y empleando como palabras clave “advanced oxidation process” devuelve un resultado de 4636 artículos), la aplicación práctica de los mismos es limitada debido fundamentalmente al coste de estos procesos, asociado con el uso de reactivos, el alto precio de los catalizadores o el gasto de energía eléctrica por la utilización de fuentes artificiales de radiación UV y/o la generación de ozono.

Una medida que conduciría a una reducción de costes de operación de algunos PAO fotoquímicos y que, por tanto, favorecería su escalado e implantación industrial, es la utilización de la radiación natural proveniente del sol, proceso que ha venido a denominarse de forma genérica detoxificación solar. En la mayoría de los casos estudiados se trata de procesos de fotocatalisis solar ya que se emplea algún tipo de catalizador. Entre estos sistemas se distinguen, a su vez, procesos de fotocatalisis homogénea (e.g., sistema foto-Fenton) y procesos de fotocatalisis heterogénea (e.g., fotocatalisis con TiO_2).

En numerosos trabajos de investigación se ha puesto de manifiesto que el sistema de fotocatalisis heterogénea, empleando como catalizador un semiconductor y utilizando diferentes fuentes de radiación, conduce a resultados muy satisfactorios en el tratamiento de aguas contaminadas con distintos compuestos orgánicos ([7], [8]). En otras investigaciones, incipientes, se señala que dicho sistema en combinación con ozono (ozonización fotocatalítica) conduce a subproductos con una menor toxicidad y a mayores niveles de reducción de carbono orgánico total ([9], [10], [11]).

Tras realizar una búsqueda bibliográfica detallada sobre la aplicación de procesos de fotocatalisis heterogénea y ozonización fotocatalítica para degradar compuestos farmacéuticos en agua, se puede concluir que son el pH, el tipo e intensidad de la radiación empleada y las concentraciones de fotocatalizador, producto farmacéutico y ozono en el gas, las variables que influyen de forma más significativa sobre el rendimiento de estos procesos ([12], [13], [14]).

Una gran parte de estos trabajos han tenido como objetivo determinar la posible viabilidad del empleo de la luz solar en este tipo de procesos, si bien los estudios se han realizado, por lo general, empleando lámparas de luz negra como fuente de radiación en lugar de utilizar directamente la luz del sol. Esto es así porque la radiación solar que llega a la superficie terrestre fluctúa al verse afectada por un gran número de variables (hora del día, época del año, clima, altitud, altura, contaminación atmosférica o polvo, entre otros) y, por lo tanto, no se puede operar en condiciones controladas de intensidad de radiación y temperatura. Por el contrario, las lámparas de luz negra aportan parte de la radiación ultravioleta del espectro solar y permiten trabajar en el laboratorio en condiciones controladas.

En algunos estudios previos, se ha determinado que la velocidad de degradación de los compuestos empleando radiación solar resulta ser superior a la observada en instalaciones que emplean lámparas de luz negra, diferencias atribuibles al mayor flujo de radiación UVA que llega procedente del sol respecto a la ofrecida por este tipo de lámparas ([15], [16]). Así, en el trabajo realizado por Rodríguez y col. [16] sobre la degradación fotocatalítica de bisfenol A empleando distintos sistemas, se ha demostrado que en aquellos casos en los que la generación de las especies responsables de la degradación del compuesto depende directamente de dicho flujo, como ocurre por ejemplo con el sistema TiO_2/UVA , los resultados obtenidos con luz negra y con luz solar son prácticamente idénticos si se expresan en función de la energía UVA acumulada en el seno de la disolución a lo largo del tiempo de fotoexposición.

En la Tabla 5.2 se recogen diferentes trabajos sobre la degradación fotocatalítica de contaminantes farmacéuticos en los que se ha empleado luz negra como fuente de radiación. Debe destacarse que el número de investigaciones destinadas al estudio de la degradación de este tipo de compuestos mediante ozonización fotocatalítica empleando la luz negra es muy bajo, mostrándose en dicha tabla la totalidad de los trabajos recopilados en la base de datos Scopus en octubre de 2012.

Tabla 5.2. Recopilación de trabajos bibliográficos de degradación de compuestos farmacéuticos mediante sistemas de oxidación fotocatalíticos empleando luz negra.

Sistema	Fármaco estudiado	Principales resultados	Ref.
TiO ₂ /UVA	tetraciclina	La tetraciclina se degradó eficazmente mediante el sistema TiO ₂ /UVA tras 120 min de exposición, siendo la mineralización alcanzada parcial. Los subproductos generados en la oxidación no presentaron actividad bactericida frente a <i>S. aureus</i> .	[17]
TiO ₂ /UVA	atenolol ofloxacina	En la degradación fotocatalítica de atenolol y ofloxacina, el TiO ₂ Aeroxide P25 fue el catalizador más activo de entre los ensayados. La conversión de los compuestos aumentó con el incremento de la concentración de catalizador, con una menor concentración inicial de compuesto farmacéutico y con la adición de H ₂ O ₂ , mientras que el efecto del pH dependió del compuesto. El tratamiento fotocatalítico redujo completamente la toxicidad mostrada por los compuestos iniciales frente a la <i>Daphnia magna</i> .	[18]
TiO ₂ /UVA	atenolol propranolol metoprolol	La desaparición de los compuestos siguió una cinética de pseudo primer orden. Se postula que la degradación se desarrolla en la superficie del catalizador por la acción del radical HO. Tras 240 min de irradiación se alcanzó la mineralización total del carbono presente en los compuestos farmacéuticos. El nitrógeno orgánico se transformó principalmente a amonio. Se identificaron algunos intermedios de reacción, formados tras la ruptura de la cadena principal y la adición del grupo hidroxilo al compuesto inicial.	[19]
TiO ₂ /UVA	ácido oxalínico	Un pH bajo y una dosis de TiO ₂ de 1 gL ⁻¹ favorecieron la eficiencia del proceso. Bajo las condiciones óptimas se consiguió, tras 30 min de tratamiento, eliminar por completo el compuesto y la actividad antimicrobiana, así como reducir la toxicidad en un 60%. Sin embargo, la mineralización alcanzada fue inferior al 55%.	[20]
TiO ₂ /UVA	sulfametoxazol	De seis catalizadores ensayados, TiO ₂ Aeroxide P25 fue el más activo, alcanzándose la eliminación y mineralización de 10 mgL ⁻¹ de sulfametoxazol en 30 y 120 min, respectivamente (C _{TiO2} = 250 mgL ⁻¹). El proceso se vio afectado por el tiempo de irradiación, la dosis y tipo de catalizador, la presencia de aceptores de electrones y el pH. La cinética del proceso se pudo describir con una ley del tipo de Langmuir-Hinshelwood.	[21]
AminoC60-silica/UVA	acetaminofeno carbamazepina cimetidina propranolol ranitidina sulfisoxazol trimetoprima	La degradación de los compuestos farmacéuticos mediante el sistema UVA/aminoC60-silica fue más rápida que empleando fotocatalizadores como WO ₃ platinizado o carbón dopado con TiO ₂ . El sistema no se vio afectado por la naturaleza de la materia orgánica.	[22]

Tabla 5.2 (continuación). Recopilación de trabajos bibliográficos de degradación de compuestos farmacéuticos mediante sistemas de oxidación fotocatalíticos con luz negra.

Sistema	Fármaco estudiado	Principales resultados	Ref.
O ₃ /TiO ₂ /UVA	diclofenaco sultametoxazol	Del estudio realizado sobre la eficacia de diferentes sistemas que emplean O ₃ , TiO ₂ y UVA, solos o en combinación, se dedujo que la ozonización fotocatalítica resulta ser el que conduce a una mayor degradación global de los compuestos farmacéuticos. Mientras que los compuestos de partida se eliminaron a través de su reacción directa con ozono, la reducción del carbono orgánico total se produjo gracias a la acción del radical hidroxilo.	[23]
TiO ₂ /UVA	17- α - etinilestradiol (EE2)	Se estudió el efecto de varios parámetros en la degradación de EE2 en varias matrices acuosas. La importancia relativa de estas variables fue: tiempo de reacción ~ conductividad de la matriz > concentración de TiO ₂ > concentración de estrógeno ~ materia orgánica de la matriz. Debido a la baja selectividad del radical HO \cdot , la fotocatalisis con TiO ₂ fue una tecnología efectiva para degradar EE2 presente en matrices acuosas con distintas especies orgánicas e inorgánicas.	[24]
O ₃ /TiO ₂ /UVA O ₃ /Fe(III)/UVA	Acetaminofeno bisfenol A testosterona	Se emplearon diferentes sistemas de oxidación que combinan luz negra, TiO ₂ , O ₃ , Fe(III), oxalato, citrato y/o H ₂ O ₂ en la degradación de los contaminantes emergentes. En los sistemas con ozono, los compuestos iniciales se degradaban a través de reacciones directas con ozono, mientras que en el resto los compuestos se oxidaron por la acción del radical hidroxilo. La ozonización fotocatalítica condujo a mayores grados de mineralización que el resto de procesos.	[25]
TiO ₂ /UVA	Amoxicilina	De entre los ocho catalizadores ensayados, el TiO ₂ Aeroxide P25 fue el más eficaz en la degradación del antibiótico, alcanzándose su desaparición completa y un 93% de mineralización en 25 y 90 min, respectivamente (C _{amoxicilina} = 10 mgL ⁻¹ ; C _{TiO2} = 250 mgL ⁻¹). La degradación se vio desfavorecida por la presencia de materia orgánica e inorgánica de un efluente secundario de EDAR.	[26]

En lo que respecta al catalizador empleado en fotocatalisis, si bien se han ensayado diferentes materiales semiconductores (ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS), el dióxido de titanio es de especial interés, además de por su elevada fotoactividad, por ser resistente al ataque químico y a la corrosión, presentando una alta estabilidad y un bajo coste.

El dióxido de titanio se encuentra en la naturaleza en diferentes formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, siendo esta última la que presenta una mayor actividad fotocatalítica. En diferentes estudios se ha demostrado el interés de las nanopartículas de anatasa en fotocatalisis ya que una mayor porción de los átomos que componen el sólido se encuentran en posiciones

superficiales, mostrando con ello una mayor actividad fotocatalítica [27]. Los aglomerados de estos cristales forman las partículas catalíticas cuyo tamaño afecta a propiedades tales como difusión de luz, transporte de reactivos y textura. El producto comercial más empleado en fotocatalisis es TiO₂ Aeroxide P25 comercializado por Evonik-Degussa (anteriormente Degussa y conocido como Degussa P25), el cual posee una composición conocida con alto porcentaje de anatasa (relación anatasa:rutilo de $5,3 \pm 0,3$) y un bajo contenido en fase amorfa [28]. De acuerdo con el fabricante, este material posee una superficie específica BET de $\sim 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un tamaño de partícula de $\sim 21 \text{ nm}$, si bien en agua las mismas forman agregados de varios cientos de nm [29].

El trabajo realizado por Ohtani y col. resulta revelador en cuanto al papel que juega el rutilo en la fotocatalisis empleando TiO₂ P25 [28]. Tras separar cada una de las fases presentes en el material (anatasa, rutilo y fase amorfa), los autores llevaron a cabo una serie de ensayos de oxidación y reducción empleando en cada uno de ellos tanto el material de partida como las fases aisladas. De los resultados obtenidos se concluye que es la fase anatasa la principal involucrada en los procesos de oxidación, mientras que la contribución de la fase rutilo cobra peso en las reacciones de reducción. Por su parte, la fase amorfa no presentó actividad alguna.

En el siguiente apartado se explican brevemente los fundamentos de los procesos de fotocatalisis heterogénea y de ozonización fotocatalítica con TiO₂, sistemas de interés en el presente capítulo.

5.1.2. Fundamentos de la fotocatalisis con TiO₂

La base general del proceso de fotocatalisis con TiO₂ se muestra de forma esquematizada en la Figura 5.1.

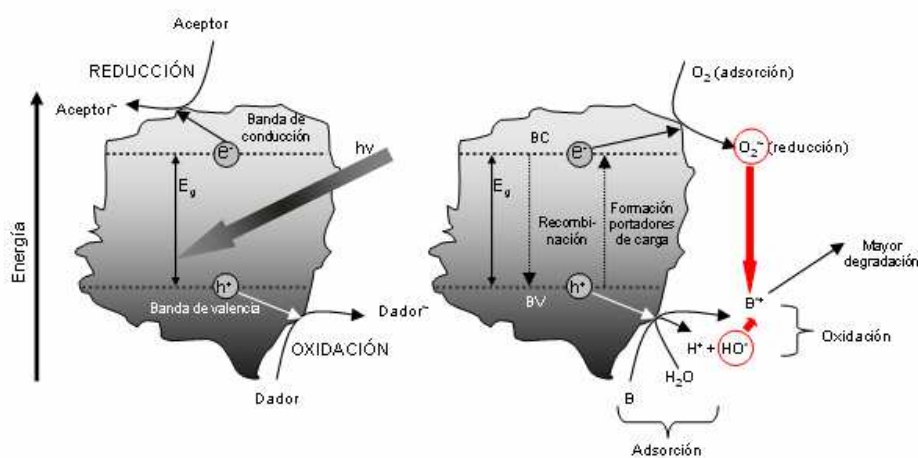


Figura 5.1: (a) Diagrama de banda de energía; (b) comportamiento de electrones y huecos en la partícula de un semiconductor (e.g., TiO₂) en presencia de agua que contiene un contaminante (adaptación de [30]).

El proceso fotocatalítico comienza cuando el fotocatalizador absorbe un fotón con energía suficiente para superar la energía del salto de banda del semiconductor, produciéndose la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) (Figura 5.1a, ecuación (5.1)). De este modo se generan pares electrón-hueco capaces de migrar hacia la superficie del catalizador, en la que pueden desarrollarse reacciones de oxidación-reducción (Figura 5.1.b).

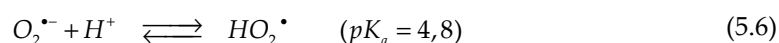


La excitación del semiconductor puede tener lugar no sólo de forma directa (al absorber los fotones que llegan a su superficie), sino también a través de la excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador que, a su vez, son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

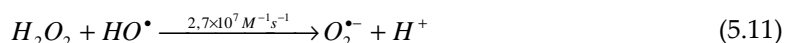
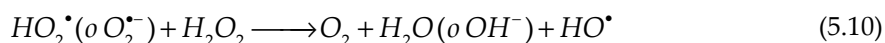
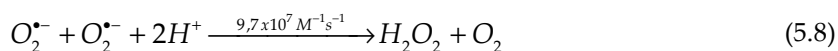
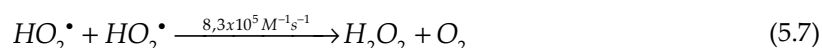
Los huecos generados en la capa de valencia son poderosos oxidantes (en el caso de TiO_2 el potencial de oxidación de h^+ es de 2,53 V respecto al electrodo de hidrógeno), capaces de reaccionar con sustancias dadoras de electrones. De este modo, pueden reaccionar directamente con un contaminante B adsorbido en el catalizador a través de la reacción (5.2), o con el agua o aniones hidróxido, según sea el pH del medio, generando radicales $HO\cdot$ según las reacciones (5.3) y (5.4).



Por otro lado, los electrones presentes en la banda de conducción son especies reductoras (+0,5 a -1,5 V), capaces de reaccionar con compuestos aceptores de electrones tales como el oxígeno, presente en el medio cuando el proceso se desarrolla en condiciones aerobias. De este modo, el oxígeno actúa como aceptor de electrones generando el ión radical superóxido (ecuación (5.5)) que, en función del pH y atendiendo al equilibrio (5.6), puede encontrarse en su forma protonada (radical hidropéroxido). La presencia de aceptores de electrones evita la recombinación no efectiva del par electrón-hueco aumentando así la efectividad del proceso fotocatalítico ([4], [30]).



Por otra parte, la recombinación de radicales hidropéroxido o superóxido genera peróxido de hidrógeno a través de (5.7) y (5.8), respectivamente. A su vez, el peróxido de hidrógeno puede conducir a la aparición de radicales libres hidroxilo, ya sea al actuar como aceptor de electrones a través de la reacción (5.9), o bien en su reacción con el radical superóxido/hidropéroxido a través de (5.10). Además de lo anterior, el peróxido de hidrógeno puede reaccionar con el radical hidroxilo mediante (5.11), regenerando el par O_2^-/HO_2 .



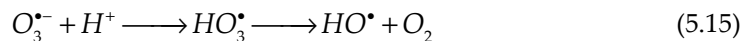
Finalmente, los radicales HO^{\bullet} , formados a través de (5.3), (5.9) y (5.10), pueden oxidar a un compuesto orgánico a través de (5.12) y (5.13), donde B y B_{ad} representan al compuesto orgánico en disolución acuosa o adsorbido sobre el catalizador, respectivamente, y P los productos formados.



Si bien en la degradación de la mayoría de los contaminantes orgánicos presentes en el agua mediante fotocatalisis con TiO_2 es el radical hidroxilo la principal especie implicada, también pueden contribuir, en mayor o menor medida, los huecos positivos (reacción (5.2)), el ión radical superóxido/hidropéroxido y/o los electrones generados, entre otras especies [31].

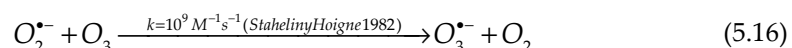
5.1.3. Fundamentos de la ozonización fotocatalítica con TiO_2

El sistema de ozonización fotocatalítica ($O_3/TiO_2/UV$) es una combinación de la ozonización y de la fotocatalisis en la que pueden establecerse, además de los mecanismos correspondientes a cada sistema por separado, vías de generación de radicales libres por interacción entre ambos sistemas. Una de estas vías es la captación, por parte del ozono, de los e^- generados en la fotoexcitación del semiconductor dando lugar a la formación del ión radical ozónido ($O_3^{\bullet-}$) a través de (5.14), promotor de la descomposición de ozono en agua (ver Tabla 4.5 del Capítulo 4), que en medio ácido evoluciona hasta la formación de radicales HO^{\bullet} a través de (5.15) ([32], [33]).

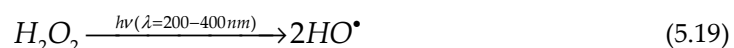
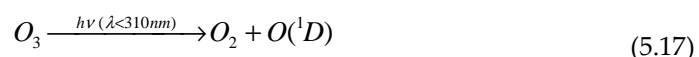


Incluso en presencia de oxígeno, la captura de electrones por parte del ozono se encuentra favorecida dado el mayor valor de la constante de la reacción (5.14) respecto a la reacción (5.5). Así, la constante de la reacción (5.14) a pH comprendido entre 4 y 6 tiene un valor de $3,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [34], doble del correspondiente al oxígeno ($1,8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [35]). Por ello, la presencia de ozono evita, en mayor medida que en presencia únicamente de oxígeno y atendiendo a las concentraciones de ambos en disolución, la recombinación del par electrón-hueco. Este aspecto, unido al hecho de que las reacciones (5.14) a (5.15) conducen a la formación de un mol de radical hidroxilo por cada mol de ozono, hacen prever para el sistema $O_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ una mayor eficacia en la eliminación de contaminantes en disolución acuosa frente a la que ofrecen los sistemas individuales ([36], [37]).

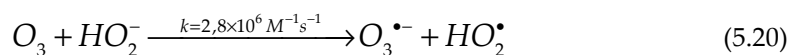
En un sistema fotocatalítico en presencia de oxígeno y de ozono pueden darse de forma simultánea, en función de las concentraciones de ambos en disolución, las reacciones de captación de electrones (5.5) y (5.14). A su vez, el ión radical superóxido generado a partir de (5.5) puede reaccionar con ozono y generar el radical ión ozónido a través de (5.16). Por su parte, el ión ozónido formado mediante (5.14) y/o (5.16) conduciría a la formación del radical hidroxilo de acuerdo con (5.15).



Otra posible vía de generación del radical hidroxilo viene dada por la fotólisis de ozono, de manera que si éste es irradiado con luz UV suficientemente energética ($\lambda < 320 \text{ nm}$) puede generarse oxígeno atómico en estado excitado ($O(^1D)$) (reacción (5.17)), especie capaz de generar H_2O_2 al reaccionar con el agua (reacción (5.18)). A su vez, la fotólisis del peróxido de hidrógeno generado podría dar lugar a la formación del radical HO^{\bullet} a través de (5.19), [38]. Sin embargo, si bien el rendimiento cuántico de la reacción (5.19) es de $\sim 1 \text{ mol einstein}^{-1}$ en el intervalo de longitudes de onda de 200-400 nm [39], la absorptividad molar del H_2O_2 a 310-400 nm es muy débil ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} < 0,51 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [40].



En caso de que se genere H_2O_2 en el medio, ya sea por fotólisis del ozono o bien durante el proceso de fotocatalisis, se tiene el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Staehelin y Hoigné estudiaron la reacción entre el ozono y el peróxido de hidrógeno bajo diferentes condiciones (pH, concentración de H_2O_2 y composición de la matriz acuosa), postulando para sistemas homogéneos una cinética de segundo orden para la descomposición de ozono favorecida a $\text{pH} > 4$, al ser la forma iónica del H_2O_2 , HO_2^- , la que presenta reactividad frente al ozono [41]. En este sentido, la reacción (5.20) constituye la etapa de iniciación de un mecanismo que conduce, de forma similar al iniciado por el ión hidróxido (ver Tabla 4.5 del Capítulo 4), a la formación del radical HO^\bullet .



5.1.4. Objetivos y alcance de este capítulo

Una vez indicado el interés del estudio de la eliminación de los contaminantes en agua mediante procesos fotocatalíticos, utilizando lámparas de luz negra como etapa previa al empleo de luz solar, a continuación se presentan los objetivos que persigue el trabajo experimental mostrado en este capítulo:

- Determinar la eficacia del empleo de TiO_2 P25 y luz negra en la degradación fotocatalítica de los cuatro compuestos farmacéuticos seleccionados (ATN, HCT, OFX y TMP) en disolución acuosa. Igualmente, estudiar la influencia que sobre el proceso ejercen diferentes parámetros de operación tales como pH, dosis de catalizador y concentración inicial de los contaminantes.
- Determinar la eficacia del proceso de ozonización en la degradación de los cuatro compuestos farmacéuticos en disolución acuosa, así como la influencia de parámetros tales como la aplicación o no de luz negra, el pH, la dosis de ozono y la concentración inicial de los contaminantes.
- Determinar la eficacia de la ozonización fotocatalítica, empleando como catalizador TiO_2 P25 y como fuente de radiación la luz negra, en la degradación de la mezcla de los cuatro compuestos farmacéuticos en disolución acuosa, así como la influencia de parámetros de operación tales como pH, dosis de catalizador y/u ozono y concentración inicial de los compuestos.
- Determinar la principal vía a través de la cual discurre la degradación de los distintos compuestos seleccionados y de los intermedios generados, durante la aplicación de los procesos de fotocatalisis, ozonización y ozonización fotocatalítica, empleando TiO_2 P25 y luz negra.

Por tanto, el alcance final de este capítulo es el estudio de la degradación de la mezcla de compuestos farmacéuticos modelo en disolución acuosa mediante luz negra, TiO_2 y/u ozono, determinar la eficacia de los distintos sistemas y la existencia o no de posibles sinergias.

5.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

5.2.1. Método experimental para obtener la isoterma de adsorción de los compuestos farmacéuticos sobre TiO_2 a 20 °C

Para determinar las isotermas de adsorción de ATN, HCT, OFX y TMP sobre TiO_2 se dispuso de un baño UNITRONIC Orbital (SELECTA) (ver descripción en el apartado 3.2.2 del Capítulo 3), provisto de controladores de temperatura y velocidad de agitación. Dicha velocidad fue de 100 vueltas por minuto y la temperatura se mantuvo constante en 20 °C.

A una serie de viales de color topacio (para evitar la posible fotólisis de los contaminantes) se añadían 50 mL de una disolución de los compuestos individuales o de una mezcla de compuestos en concentración de 1 mgL^{-1} , preparada en medio ácido perclórico/perclorato de fuerza iónica 0,03 M y pH 7. A cada uno de los viales se adicionaba una cantidad de TiO_2 Aeroxide P25 de comprendida entre 0 y 0,05 g. En estas condiciones, la concentración de catalizador añadida osciló entre 0 y 1 gL^{-1} . A continuación, los viales se introducían en el baño termostatzado a 20 °C y se conectaba la agitación. Transcurridas 24 horas de contacto, se tomaban muestras de cada vial, se filtraban y se procedía al análisis de la concentración remanente de los compuestos en disolución mediante cromatografía líquida.

5.2.2. Método experimental seguido en los ensayos de fotólisis y oxidación fotocatalítica mediante el sistema TiO_2/UVA

Los ensayos de fotólisis y de oxidación fotocatalítica con luz negra de los compuestos farmacéuticos se llevaron a cabo en la instalación descrita en el apartado 3.2.3.a del Capítulo 3. El procedimiento experimental se iniciaba encendiendo las lámparas y esperando un tiempo de 30 minutos (tiempo estimado para que las lámparas alcanzaran el régimen estacionario de emisión), antes de introducir el reactor en la instalación. Mientras, al reactor se adicionaban 30 mL de ácido perclórico 3 M y el volumen de agua ultrapura (Milli Q, Millipore) requerido para completar un volumen de reacción final de 3 L. A continuación se añadía, poco a poco y agitando continuamente la mezcla, el volumen de disolución de hidróxido sódico concentrado necesario para alcanzar el pH de ensayo deseado. Seguidamente, se adicionaba el volumen requerido de una mezcla concentrada de contaminantes para alcanzar la concentración deseada de trabajo. Una vez añadidos todos los reactivos, se medía nuevamente el pH y, en caso de ser necesario, se corregía mediante la adición de unas gotas de hidróxido sódico o ácido perclórico

concentrados. En estas condiciones, se tomaba una muestra del reactor que se consideraba como muestra inicial de reacción. Alcanzado el régimen estacionario de emisión de las lámparas, el reactor se introducía en la instalación, se ponía en marcha el sistema de burbujeo de gas (aire) y, si el ensayo lo requería, se añadía la cantidad de TiO_2 necesaria para alcanzar la dosis de trabajo deseada. A partir de este instante se ponía en marcha el cronómetro, se tomaban muestras a distintos tiempos, se filtraban (empleando filtros de $0,45 \mu\text{m}$, Macherey-Nagel PET) y se recogían sobre distintos viales para su análisis posterior. En aquellos viales que contenían las muestras para la determinación del contenido en carbono orgánico total (COT) y de la concentración de los compuestos farmacéuticos mediante HPLC, se introducían previamente unos cristales de tiosulfato sódico al objeto de eliminar las especies oxidantes que pudieran estar presentes, evitando así el desarrollo de posibles reacciones de oxidación tras la toma de muestras. La duración total de estos ensayos fue de 120 minutos. Durante este tiempo se controlaba el pH de trabajo de forma continua adicionando ácido perclórico o hidróxido sódico, según correspondiera.

En algunos casos, con el objeto de alcanzar el equilibrio de adsorción de los contaminantes sobre el TiO_2 antes de iniciar la experiencia de degradación fotocatalítica, se añadía a la disolución la dosis de catalizador requerida y se mantenía el sistema en agitación y aireación en la oscuridad durante un tiempo de 30 minutos, tomando muestras a distintos tiempos para su análisis. Finalizado este periodo previo, se introducía el reactor en la instalación y se procedía de la forma ya descrita.

5.2.3. Método experimental seguido en los ensayos de ozonización y ozonización fotocatalítica (sistema $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UVA}$)

Los ensayos de ozonización y ozonización fotocatalítica con luz negra se realizaron en la instalación descrita en el apartado 3.2.3.b del Capítulo 3. La forma de proceder para estos ensayos fue la misma que la indicada en el apartado anterior para los ensayos de fotocatalisis con luz negra, si bien, una vez alcanzado el régimen estacionario de emisión de las lámparas y añadidos los reactivos requeridos, se introducía el reactor en la instalación y se abría el paso al mismo de una corriente de gas que contenía la concentración de ozono deseada a través de un difusor dispuesto al efecto, considerando este momento como el de inicio del ensayo. A distintos tiempos se extraía un volumen de muestra del reactor que se dividía en dos fracciones: una de ellas para el análisis de la concentración de ozono en disolución y otra para el análisis del resto de especies. Sobre esta última se burbujeaba inmediatamente helio para eliminar, por arrastre, el posible ozono disuelto que hubiera en la muestra y evitar que dicho oxidante siguiera reaccionando. Además, en aquellos viales que contenían las muestras para la

determinación del contenido en carbono orgánico total (COT) y de la concentración de los compuestos farmacéuticos, se añadían previamente unos cristales de tiosulfato sódico al objeto de eliminar las especies oxidantes que pudieran estar presentes (por ejemplo peróxido de hidrógeno, en caso de que éste se genere durante el proceso de ozonización), y evitar así el desarrollo de reacciones de oxidación entre la toma de muestra y el análisis.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Características de la radiación empleada

Tal como se muestra en la Figura 5.2, las lámparas de luz negra utilizadas en esta investigación (LAMP15TBL HQPOWER™ de 15 W) poseen un espectro de emisión que abarca el rango de longitudes de onda comprendido entre 350-400 nm, con un máximo de emisión centrado a 365-370 nm y otro mucho menos intenso a aproximadamente 400 nm.

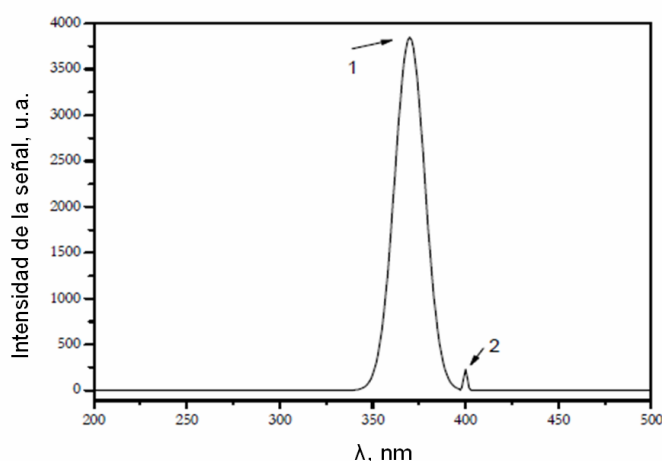
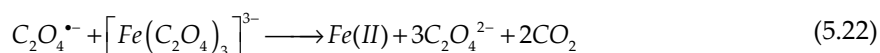
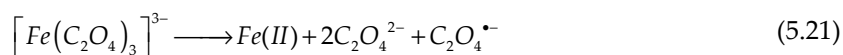


Figura 5.2. Espectro de emisión de las lámparas fluorescentes de luz negra empleadas en este trabajo. Picos de emisión: 1: 365 nm; 2: 400 nm.

La intensidad de la radiación que llega al seno de reacción durante el proceso fotoquímico se ha determinado mediante ensayos de actinometría, empleando ferrioxalato $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ como actinómetro químico y siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.r del Capítulo 3.

El proceso fotoquímico de descomposición de ferrioxalato transcurre a través de las reacciones (5.21) a (5.24) [42]:





En ausencia de cualquier otra especie susceptible de reaccionar fotoquímicamente, la velocidad de desaparición de ferrioxalato, o lo que es lo mismo, la velocidad de formación de Fe(II) viene dada por la expresión (5.25):

$$\frac{-dC_{[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}}}{dt} = \frac{dC_{Fe(II)}}{dt} = I_0 \Phi (1 - \exp(-2,303L\epsilon C)) \quad (5.25)$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación que llega a la disolución de actinómetro por unidad de volumen; Φ el rendimiento cuántico de la fotólisis a la longitud de onda de dicha radiación (relación entre la cantidad de reactivo consumido o de producto formado durante la reacción fotoquímica y la cantidad total de radiación absorbida en el proceso a una longitud de onda dada); L el paso efectivo de radiación a través del reactor; y ϵ y C el coeficiente de extinción molar y la concentración molar del compuesto que sufre fotólisis, respectivamente.

Según datos bibliográficos, el rendimiento cuántico del proceso de fotorreducción del ferrioxalato en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 250-450 nm es de 1,2 mol Fe(II) einstein⁻¹ [42], siendo su coeficiente de extinción molar a 365 nm de 500 M⁻¹cm⁻¹ [43].

Para valores del término $2,303L\epsilon C$ superiores a 2, como ocurre en las condiciones experimentales aplicadas, la ecuación (5.25) se puede simplificar en la (5.26):

$$\frac{dC_{Fe(II)}}{dt} = I_0 \Phi \quad (5.26)$$

Separando variables e integrando la ecuación (5.26) se llega a la expresión (5.27), según la cual una representación de la concentración de Fe(II) frente al tiempo debe conducir a una línea recta de pendiente $I_0\Phi$. Dado que el valor de Φ es conocido (1,2 mol Fe(II) einstein⁻¹), puede obtenerse finalmente el valor de la intensidad de radiación, I_0 .

$$C_{Fe(II)} = I_0 \Phi t \quad (5.27)$$

En la Figura 5.3 se muestra esta representación para uno de los experimentos de actinometría realizados, en la que se comprueba el cumplimiento de la ecuación (5.27). A partir del ajuste lineal de los datos se ha obtenido un valor de $I_0 = 2,4 \times 10^{-7}$ einstein L⁻¹s⁻¹, de manera que teniendo en cuenta el volumen de trabajo de disolución de actinómetro ($V = 3$ L), se obtiene finalmente una intensidad de radiación $I_0' = 7,3 \times 10^{-7}$ einstein s⁻¹.

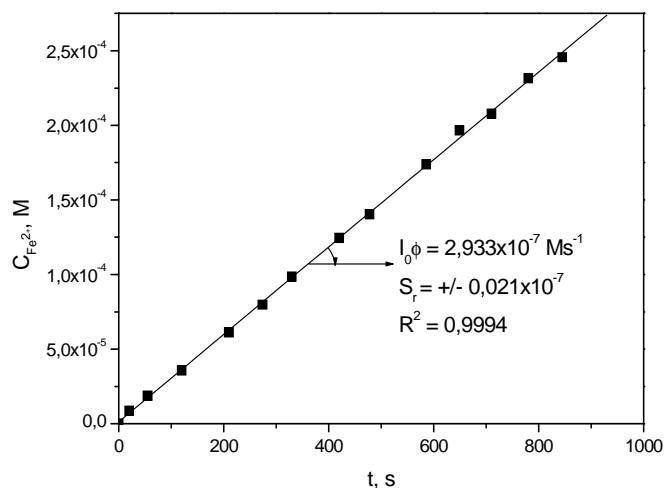


Figura 5.3. Determinación de la intensidad de la radiación que llega al seno de reacción, I_0 .

5.3.2. Fotólisis de los compuestos farmacéuticos con luz UVA

Al estudiar la aplicación de sistemas fotoquímicos en la eliminación de un contaminante en medio acuoso hay que considerar en primer lugar la posible fotólisis directa del contaminante, para lo cual es necesario que exista un solapamiento entre el espectro de absorción del compuesto en disolución y el espectro de emisión de la fuente de luz empleada. Tal como expuso en el apartado anterior y se muestra en la Figura 5.2, las lámparas de luz negra emiten en la zona UVA del espectro en el rango de longitudes comprendido entre 340-390 nm, con un máximo de emisión centrado a 365 nm.

Como paso previo al estudio de la posible fotólisis directa de ATN, HCT, TMP y OFX, se obtuvieron los espectros de absorción de cada compuesto en disolución acuosa, al objeto de comparar los mismos con el espectro de emisión de las lámparas empleadas. Para ello, se prepararon disoluciones de 10 mgL^{-1} de cada contaminante en agua ultrapura Milli-Q. Dado que los cuatro compuestos estudiados tienen grupos ionizables, su espectro de absorción puede variar en función del pH del medio. Por este motivo, se ajustó el pH de las disoluciones de cada compuesto al valor deseado (4, 7 ó 9) mediante la adición de ácido perclórico y/o NaOH concentrados, realizando a continuación un barrido espectrofotométrico de las disoluciones preparadas en el rango de longitudes de onda comprendido entre 200 y 400 nm. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.4.

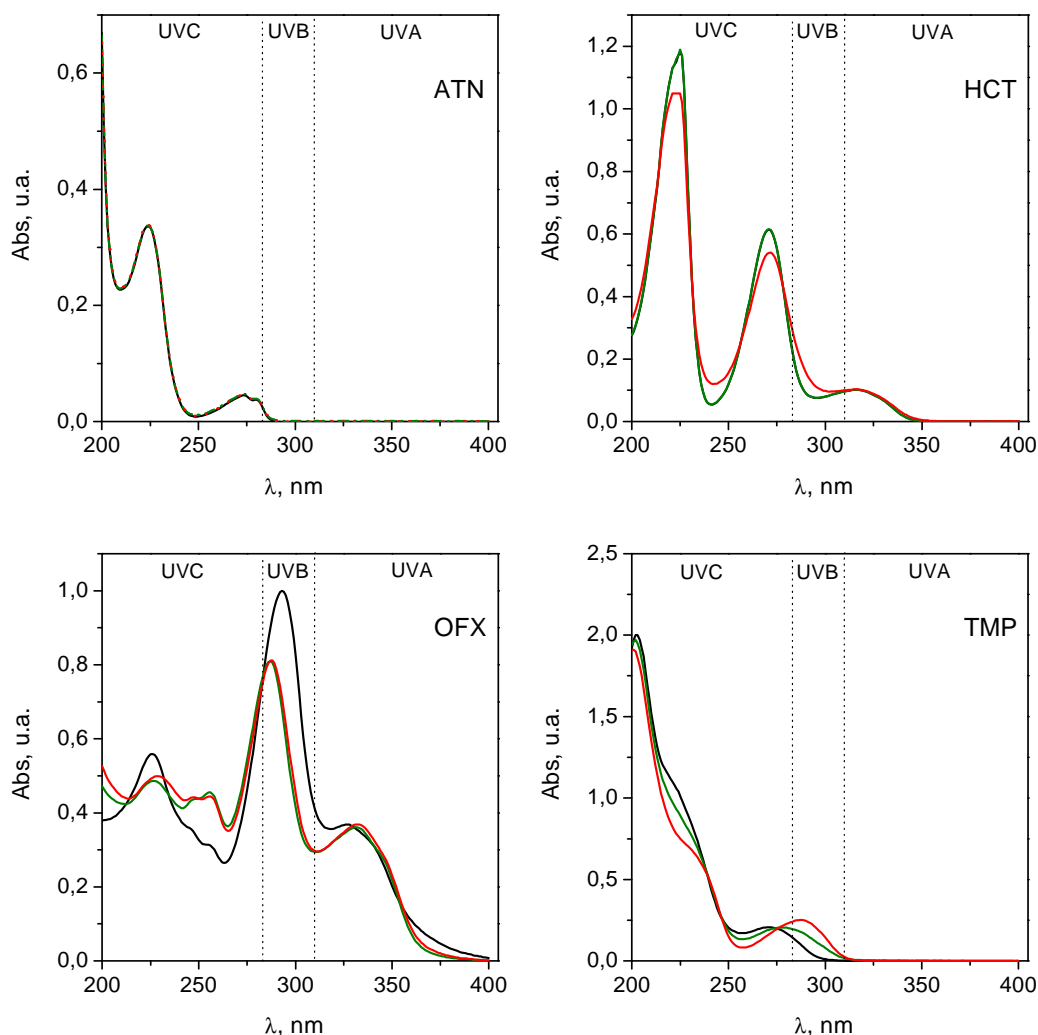


Figura 5.4. Espectro de absorción de los compuestos farmacéuticos en disolución acuosa. Influencia del pH.
Líneas: — pH 4; — pH 7; — pH 9.

En dicha figura se puede observar cómo en el rango de pH 4-9, ni ATN ni TMP absorben radiación en la zona UVA (320-400 nm).

Por su parte, el fármaco HCT absorbe radiación en la zona de radiación UVA lejana comprendida entre 320-340 nm, de manera que su espectro de absorción no solapa el de emisión de las lámparas. En lo que respecta a la influencia del pH, mientras que los espectros obtenidos a pH 4 y 7 son coincidentes, el espectro de absorción de HCT obtenido a pH 9 es ligeramente distinto, si bien no presenta variación en la zona UVA. Estas diferencias serían debidas a la diferente absorción de la forma iónica de HCT, predominante a $\text{pH} > \text{pK}_a$ ($\text{pK}_a = 7,9$ [44]).

De los compuestos estudiados, OFX es el único cuyo espectro de absorción solapa el espectro de emisión de las lámparas de luz negra empleadas. Su absorbancia, además, depende de las condiciones de pH del medio ya que éste influye en la ionización de la molécula ($pK_{a1} = 6,1$; $pK_{a2} = 8,2$; [45]). Puesto que a 365 nm la absorbancia de la disolución de OFX a pH 4 es mayor que a pH 7 ó 9, se deduce que la forma catiónica de OFX (que predomina a $pH < 6$) presenta una mayor absorptividad que las formas neutra, zwitteriónica y aniónica, predominantes a $pH > 6$.

Una vez registrados los espectros de absorción, se decidió efectuar ensayos de fotólisis de mezclas de los compuestos farmacéuticos conteniendo 2,5 ó 10 mgL^{-1} de cada uno de ellos, a pH 7. Además, se realizó un ensayo adicional con una mezcla de 10 mgL^{-1} de cada contaminante con el objetivo de determinar el posible efecto del aporte de aire. Las condiciones experimentales de estos ensayos se recogen en la Tabla 5.3

Tabla 5.3. Ensayos de fotólisis de los compuestos farmacéuticos con luz negra.

Ensayo	C_{B0} , mgL^{-1}	pH	Aireación
F-1	10	7	No
F-2	10	7	Sí
F-3	2,5	7	Sí

Condiciones experimentales: $I_0' = 7,3 \times 10^{-7}$ einstein s^{-1} ; $V = 3$ L; $I = 0,03$ M (tampón $HClO_4/ClO_4^-$); $T = 20-22$ °C.

Los resultados obtenidos en los ensayos indican, como era de esperar a la vista de los espectros de absorción de los distintos compuestos, que bajo luz negra no tiene lugar la fotólisis directa de ATN, HCT y TMP. En el caso de OFX, tal como muestra la Figura 5.5 se observó una cierta conversión del antibiótico, alcanzando tras dos horas de exposición valores del 5% y 12% al trabajar con concentraciones iniciales de 2,5 y 10 mgL^{-1} , respectivamente. Llama la atención el hecho de que la conversión del compuesto aumente con la concentración inicial del mismo, lo que podría ser indicativo de la generación durante la fotólisis de OFX de especies intermedias (cuya concentración dependería de la concentración inicial del antibiótico), que participen en el proceso de degradación.

Por otra parte, en la Figura 5.5 se observa que en el ensayo en el que no se burbujeó aire (ensayo F-1) la disminución en la concentración de OFX fue despreciable, lo que sugiere que la fotodegradación de OFX transcurre a través de un mecanismo en el que interviene el oxígeno disuelto.

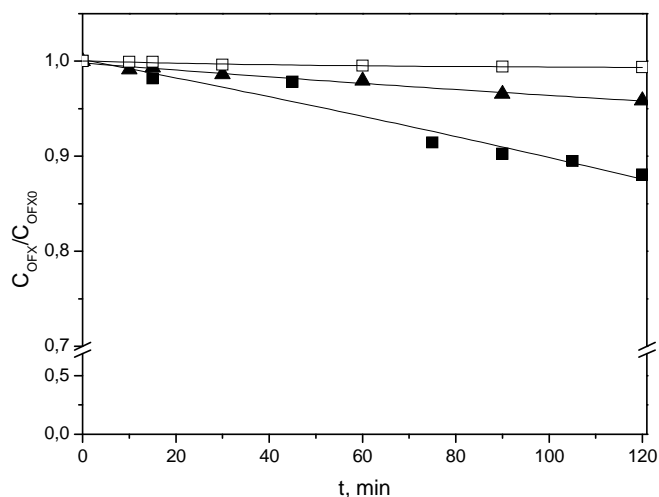


Figura 5.5. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX durante la fotólisis de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Símbolos: □ $C_{B_0} = 10 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo F-1, sin aireación); ■ $C_{B_0} = 10 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo F-2); ▲ $C_{B_0} = 2,5 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo F-3). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.3.

Dado que de los cuatro compuestos farmacéuticos OFX es el único susceptible de sufrir fotólisis directa de forma apreciable al ser irradiado con luz negra, se consideró conveniente determinar el rendimiento cuántico del proceso, esto es, la relación entre la cantidad de OFX eliminada y la cantidad total de luz absorbida por el sistema. Hay que indicar que, dado que existe la posibilidad de que existan mecanismos de degradación distintos del correspondiente a la fotólisis de la molécula por absorción directa de fotones, se trataría de un rendimiento cuántico “aparente”. Además, a la vista del espectro de emisión de la lámpara de luz negra mostrado en la Figura 5.2, se ha considerado que el rendimiento cuántico se refiere a una longitud de onda de 365 nm (máximo de emisión).

En ausencia de cualquier otra especie que absorba radiación, la velocidad a la que tendrá lugar la fotólisis de OFX en disolución al ser irradiada con luz negra vendrá dada por la expresión (5.28):

$$-\frac{dC_{OFX}}{dt} = I_0 \Phi_{365} (1 - \exp(-2,303L\epsilon_{365}C_{OFX})) \quad (5.28)$$

donde $I_0 = 2,4 \times 10^{-7} \text{ einstein L}^{-1}\text{s}^{-1}$, $L = 7,5 \text{ cm}$ y ϵ_{365} de $1170 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, valor este último obtenido experimentalmente a partir de las absorbancias a 365 nm de disoluciones patrón de OFX de distinta concentración, por aplicación de la ley de Beer-Lambert.

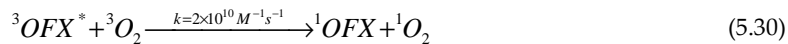
La determinación del primer término de la ecuación (5.28) se llevó a cabo mediante el ajuste, con ayuda del software CurveExpert, de los datos experimentales de concentración-tiempo a una función matemática y derivando la misma a cada tiempo. Seguidamente, con la ayuda de la herramienta Solver de Excel se calculó el valor de Φ_{365} que hacía que el término de la derecha coincidiera lo más posible con el valor de la velocidad de desaparición de OFX, a lo largo de todo el intervalo de concentraciones considerado experimentalmente. Procediendo de esta forma, se obtuvo un valor del rendimiento cuántico “aparente” de $\sim 10^{-3}$ mol einstein⁻¹. Si bien este valor debe tomarse con cierta cautela dada la baja conversión de OFX obtenida en estas experiencias (12% tras 120 minutos; ensayo F-2, ver Figura 5.5), es similar al obtenido para la fotólisis de OFX a 254 nm (0,0018 mol einstein⁻¹; ver Tabla 4.15 del Capítulo 4) y al determinado por otros autores en un simulador solar (0,002-0,003 mol einstein⁻¹ [46]).

Hapeshi y col. [18] investigaron, entre otros aspectos, la degradación fotolítica de ATN y OFX en disolución acuosa utilizando como fuente de luz lámparas de luz negra. En las condiciones de trabajo aplicadas por dichos investigadores ($C_{ATN0} = 10$ mgL⁻¹; $C_{OFX0} = 10$ mgL⁻¹; $I_0 = 9,63 \times 10^{-6}$ einstein L⁻¹s⁻¹), tras 2 horas de tratamiento se alcanzaron conversiones de ATN y OFX del 10% y 30%, respectivamente. Los autores observaron que en ausencia de oxígeno la conversión de los compuestos era prácticamente nula proponiendo, en base a dichos resultados, que la desaparición de ATN y OFX en presencia de oxígeno sería debida no a la fotólisis directa de los compuestos, sino a su oxidación por parte del oxígeno singlete (¹O₂), especie que se estaría generando a partir del oxígeno disuelto en el agua en presencia de luz negra. No obstante lo anterior, en dicho trabajo los autores no indican cuál sería el mecanismo de formación de ¹O₂.

El oxígeno singlete es una especie electrónicamente excitada del oxígeno molecular (O₂ o ³O₂), 1000 veces más reactivo que el oxígeno basal. Entre otros mecanismos, esta especie puede ser generada en agua a través de la fotoexcitación de un fotosensibilizador (*Sens*) [47]. La molécula excitada se encontraría en su estado singlete (¹*Sens**) capaz de generar, mediante cruzamiento de sistemas, moléculas en estado excitado triplete (³*Sens**) que podrían transferir su energía hacia el oxígeno basal disuelto en el medio y generar así oxígeno singlete.

Según lo indicado anteriormente y atendiendo a los resultados obtenidos en los ensayos de fotólisis, la presencia de oxígeno disuelto parece jugar un papel importante en la degradación de OFX bajo radiación UVA. En este sentido, algunos investigadores han propuesto que OFX (al igual que otras fluoroquinolonas) en disolución acuosa es capaz de absorber radiación UVA y generar oxígeno singlete a través del mecanismo dado por las ecuaciones (5.29) y (5.30) ([48], [49]):





Por su parte, Cuquerella y col. [49] propusieron que, una vez generado el estado excitado singlete (${}^1\text{OFX}^*$), la degradación fotolítica de OFX puede tener lugar a través de las dos vías mostradas de forma esquemática en la Figura 5.6: (i) por fotoionización del estado singlete, dando lugar a la aparición de $\text{OFX}^{+\bullet}$ y e^- y generando $\text{O}_2^{\bullet-}$ por la reacción de estos últimos con el O_2 ; (ii) a través de la aparición de moléculas excitadas en estado triplete (${}^3\text{OFX}^*$) y su posterior relajación al estado basal (OFX) con formación de oxígeno singlete, generándose igualmente $\text{OFX}^{+\bullet}$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$ por reacción entre ambas especies. En ambos casos (vías (i) y (ii)), la degradación de una molécula de OFX conduce, a través de la adición del ión radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ a la molécula de $\text{OFX}^{+\bullet}$ y la formación intermedia del catión iminio, a la desmetilación de OFX y la generación de una molécula de H_2O_2 y una molécula de formaldehído.

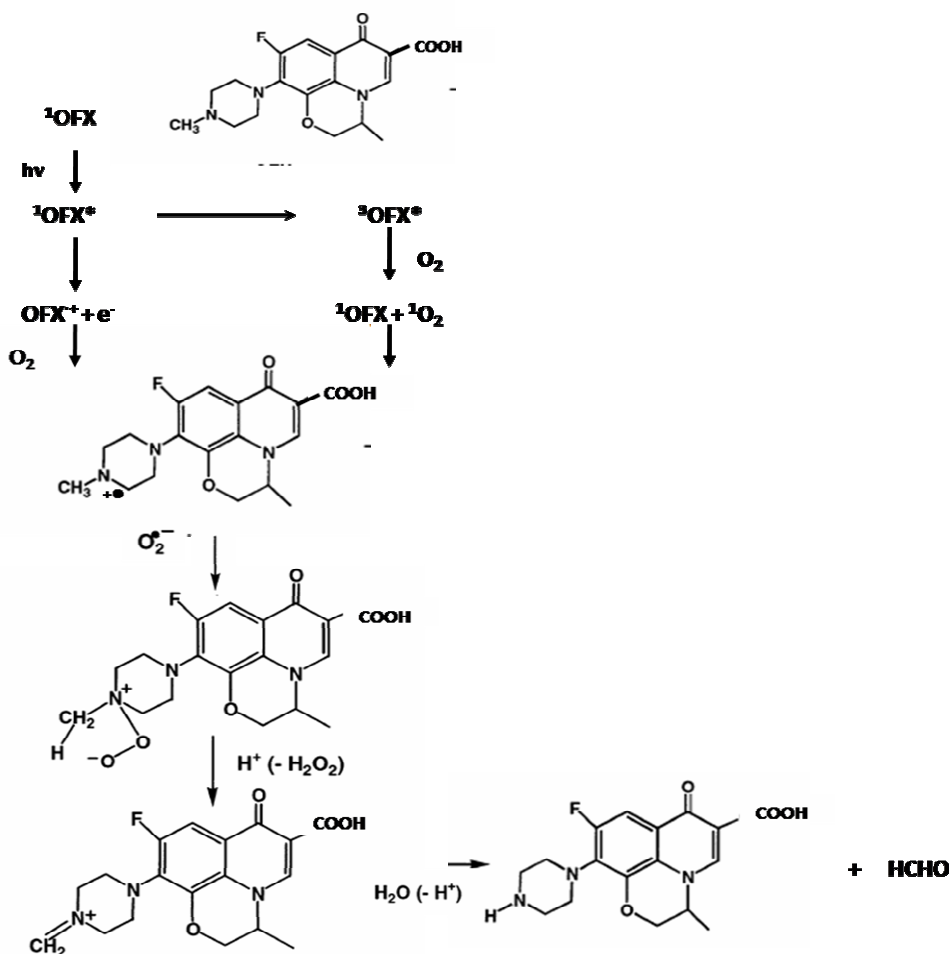


Figura 5.6. Mecanismo de la fotodegradación de OFX (adaptación de [49]).

Puesto que según el mecanismo propuesto por Cuquerella y col. [49] se generaría peróxido de hidrógeno como subproducto de la degradación fotolítica de OFX, al objeto de comprobar experimentalmente la formación de esta especie se realizó un ensayo de fotólisis de OFX en disolución acuosa ($C_{\text{OFX}0} = 5 \text{ mgL}^{-1}$), en medio ácido perclórico/perclorato de fuerza iónica 0,03 M y pH 7, procediendo al análisis del posible H_2O_2 formado mediante la aplicación del método propuesto por Masschelein y col. descrito en el apartado 3.3.1.o del Capítulo 3. Tal como se observa en la Figura 5.7, aunque tras dos horas de exposición a la luz negra la disminución de la concentración de OFX fue inferior al 4%, se forma y acumula peróxido de hidrógeno a lo largo del ensayo, siendo su concentración en el medio similar a la concentración de OFX desaparecida. Estos resultados apuntan, por tanto, a que la degradación fotolítica de OFX podría transcurrir a través del mecanismo mostrado en la Figura 5.6 más que por la ruptura homolítica de enlaces por absorción de radiación UVA.

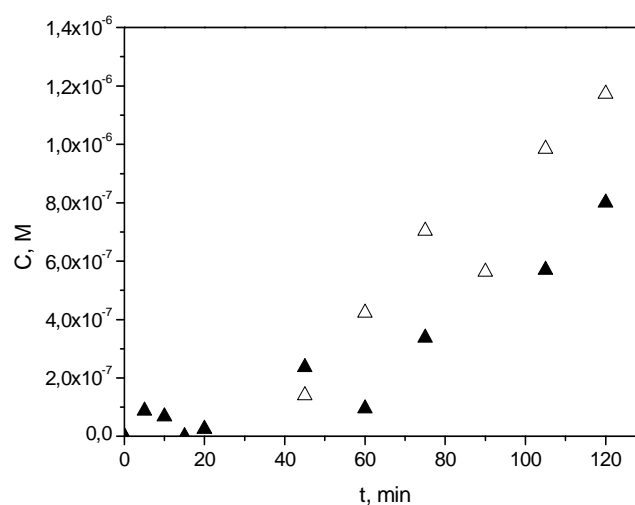


Figura 5.7. Evolución con el tiempo de la concentración de OFX desaparecida (símbolos huecos) y de la concentración de H_2O_2 (símbolos rellenos) durante su degradación fotolítica. Condiciones experimentales: $C_{\text{OFX}0} = 5 \text{ mgL}^{-1}$; $I_0' = 7,3 \times 10^{-7} \text{ einstein s}^{-1}$; $V = 3 \text{ L}$; $I = 0,03 \text{ M}$ (tampón $\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$); pH = 7; $T = 20\text{-}22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por último debe indicarse aquí que, de acuerdo con la bibliografía, TMP también es un sensibilizador de oxígeno singlete [50]. Sin embargo, para que tenga lugar su excitación y se desarrolle un mecanismo similar al dado por las expresiones (5.29) y (5.30) es necesario que el espectro de absorción de *Sens* solape con el espectro de emisión de la fuente de luz utilizada, lo cual no ocurre en el caso del TMP a la vista de la Figura 5.4. En lo que respecta a ATN y HCT, no se ha encontrado en bibliografía trabajos que indiquen que estos compuestos sean sensibilizadores.

5.3.3. Adsorción de los compuestos farmacéuticos sobre el catalizador TiO₂ Aeroxide P25

Como se ha indicado con anterioridad, en este trabajo se ha empleado como fotocatalizador el producto TiO₂ Aeroxide P25, comercializado por Evonik [51]. Este semiconductor, preparado mediante pirólisis de TiCl₄, contiene anatasa y rutilo en una relación aproximada de 5:1 y un tamaño de partícula adecuado para la fotocatalisis. Algunas características del catalizador, facilitadas por la casa comercial o encontradas en bibliografía, se muestran en la Tabla 5.4. En la misma se indican también los resultados de los análisis de algunos parámetros realizados en esta Tesis.

Tabla 5.4. Propiedades de TiO₂ Aeroxide P25 (Evonik).

Característica	Valor (facilitado por el fabricante o bibliográfico)	Valor (determinado en este trabajo)
Composición por DRX	5,3:1 anatasa:rutilo ^{a, b} 4,9:1 ^c	-
Densidad material compactado, gL ⁻¹	~130 ^d	-
Tamaño de partícula primaria, nm (obtenido mediante DRX)	21(valor medio) ^d 22,9 ^b 20,8 (anatasa) y 30,5 (rutilo) ^c	13,4 (anatasa)
Área BET, m ² g ⁻¹	50 ± 15 ^d 51,5 ^c	47
Perdida de peso por calcinación, %	≤ 2 (1273 K) ^d	-
TiO ₂ en el material calcinado, %	≥ 99,5 ^d	-
Isoterma de adsorción de nitrógeno	Histéresis de 0,8 a 1 P/P ₀ ^e	-
Volumen total de poro, cm ³ g ⁻¹	0,17 ^c 0,15 ^e	-
Punto de carga cero (pH _{pzc})	6,6 ^f 6,3 ^g	5,3

^a [28]; ^b [52], ^c [53]; ^d [29]; ^e [54]; ^f [55]; ^g [56].

Así por ejemplo, en la Figura 5.8 se muestra el difractograma de rayos X (DRX) de TiO₂ P25 obtenido bajo las condiciones de análisis descritas en el apartado 3.3.2.b del Capítulo 3. En el mismo se observa la existencia de los picos característicos de anatasa ($2\theta = 25,4^\circ, 38,0^\circ, 48,0^\circ, 54,7^\circ$ y $63,0^\circ$; JCPDS n^o 21-1272) y rutilo (el pico más intenso es $2\theta = 27,4^\circ$; JCPDS n^o 21-1276), siendo la intensidad de los picos correspondientes a anatasa superiores a los del rutilo, tal como era de esperar teniendo en cuenta la composición de este material.

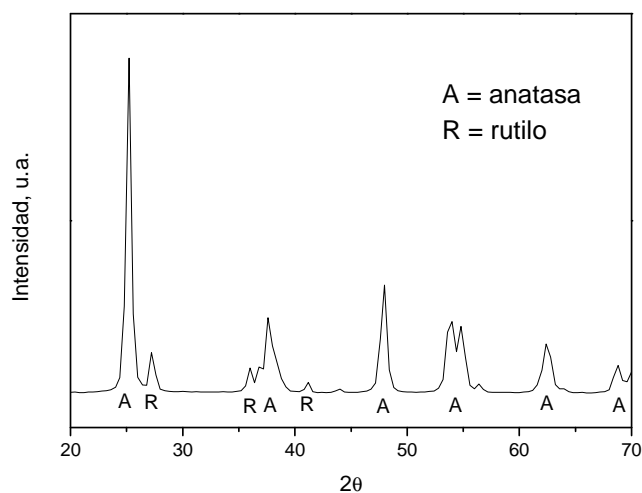


Figura 5.8. Difractograma de TiO₂ Aeroxide P25.

Por otro lado, se ha procedido al análisis morfológico de las partículas de TiO₂ Aeroxide P25 mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.d. En la Figura 5.9 se muestra una de las imágenes obtenidas, en la que se observa que los aglomerados de este semiconductor presentan una forma y tamaño homogéneos.

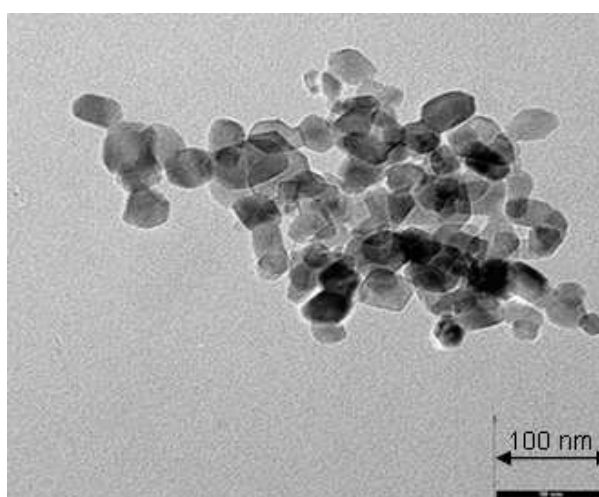


Figura 5.9. Imagen de TEM de TiO₂ Aeroxide P25.

En algunos trabajos de investigación anteriores se ha puesto de manifiesto la capacidad del TiO₂ para adsorber en su superficie compuestos orgánicos de distinta naturaleza ([57], [58], [59]).

En relación con este aspecto, el trabajo publicado recientemente por Thomas y Syres (2012) recoge una revisión sobre los mecanismos a través de los cuales tiene lugar la adsorción de ácidos carboxílicos, alcoholes, aminoácidos y otros compuestos nitrogenados, etc., sobre cristales tanto de anatasa como de rutilo [60]. Por tanto, con el fin de obtener las correspondientes isotermas de adsorción sobre TiO₂ Aeroxide P25 de los contaminantes seleccionados, se realizaron ensayos de adsorción a 20 °C (en agua ultrapura Milli-Q y medio ácido perclórico/perclorato de pH 7 y fuerza iónica 0,03 M), siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 5.2.1.

En todos los casos, tras 24 horas de contacto la adsorción de los compuestos sobre el TiO₂ fue inferior al 5%, de lo que se deduce que la adsorción de los distintos contaminantes seleccionados sobre TiO₂ P25 es despreciable, motivo por el cual no se ha considerado práctico representar las isotermas de adsorción.

Se realizó una nueva serie experimental con el objetivo de determinar la influencia del pH del medio en la extensión de la adsorción, parámetro que podría jugar un papel relevante puesto que influye tanto en la carga superficial del catalizador como en la forma (iónica o molecular) en que se encuentran los distintos compuestos en disolución. Las experiencias se realizaron en la oscuridad siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.2.2 del presente capítulo bajo las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 5.5. En todos los casos, la adsorción de los compuestos seleccionados sobre TiO₂ Aeroxide P25 en el intervalo de pH 4–9 fue despreciable.

Tabla 5.5. Ensayos de adsorción de los compuestos farmacéuticos sobre TiO₂ Aeroxide P25.

Ensayo	C _{B0} , mgL ⁻¹	pH	C _{TiO₂} , gL ⁻¹	Aireación
ADS-1	10	4	0,2	No
ADS-2	10	7	0,2	No
ADS-3	10	9	0,2	No

Condiciones experimentales: V = 3 L; I = 0,03 M (tampón HClO₄/ClO₄⁻); T = 20-22 °C; aireación. En todos los casos, la duración de las experiencias fue de 30 min.

5.3.4. Degradación fotocatalítica de los compuestos farmacéuticos

Una vez comprobada la baja degradación de los contaminantes al ser irradiados con luz negra (en ausencia de catalizador) y su escasa adsorción sobre el fotocatalizador TiO₂ Aeroxide P25, se llevó a cabo una nueva serie experimental al objeto de determinar la eficacia del sistema TiO₂/UVA en la degradación de los compuestos seleccionados. En esta serie se efectuaron ensayos en los que se estudió la influencia que sobre la eficacia del proceso fotocatalítico ejercen la concentración inicial de compuesto farmacéutico, la concentración de fotocatalizador y el pH del medio. Las condiciones experimentales de esta serie se recogen en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Ensayos de oxidación fotocatalítica de los compuestos farmacéuticos con luz UVA.

Ensayo	C _{B0} , mgL ⁻¹	C _{TiO2} , gL ⁻¹	pH
FC-1	10	0,05	7
FC-2	10	0,1	7
FC-3	10	0,2	7
FC-4	5	0,1	7
FC-5	2,5	0,1	7
FC-6	2,5	0,1	4
FC-7	2,5	0,1	9

Condiciones experimentales: I₀' = 7,3×10⁻⁷ einstein s⁻¹; V = 3 L; I = 0,03 M (tampón HClO₄/ClO₄⁻); T = 20-22 °C; aireación.

a) Influencia de la concentración de catalizador

El estudio de la influencia de la concentración de TiO₂ Aeroxide P25 se llevó a cabo trabajando con concentraciones del mismo de 0,05 gL⁻¹ (FC-1), 0,1 gL⁻¹ (FC-2) y 0,2 gL⁻¹ (FC-3), manteniendo constante la concentración inicial de cada contaminante en la mezcla (10 mgL⁻¹) y el pH (pH 7). El resto de condiciones experimentales se indica en la Tabla 5.6.

Con independencia de la concentración de catalizador utilizada, la conversión de ATN, HCT y TMP en estos ensayos fue, en todos los casos, inferior al 5%. Por el contrario, la velocidad y grado de conversión de OFX fue significativa y aumentó conforme lo hizo la dosis de catalizador empleada, tal como se observa en la Figura 5.10, en la que se representa la evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX y la concentración de los intermedios polifenólicos (IP, calculados por diferencia entre el contenido en PT, expresado como equivalentes de OFX, y el contenido en OFX en el medio, determinado mediante HPLC).

De dicha figura se desprende que la concentración de TiO₂ aplicada durante el tratamiento fotocatalítico ejerce un claro efecto positivo en la velocidad de degradación de OFX, si bien dicho efecto es mucho más marcado al duplicar la concentración de catalizador desde 0,05 a 0,1 gL⁻¹ que al hacerlo desde 0,1 a 0,2 gL⁻¹. Por su parte, la evolución del contenido en IP a lo largo de los diferentes ensayos indica una relación directa entre la desaparición de OFX y la formación de este tipo de compuestos, siendo la velocidad de formación tanto mayor cuanto mayor fue la dosis de catalizador empleada. Además, al igual que en el caso de OFX las diferencias entre las experiencias realizadas con 0,1 y 0,2 gL⁻¹ de TiO₂ fueron poco significativas. Los resultados indican, por tanto, que la degradación fotocatalítica de OFX conduce a la aparición de intermedios de reacción que, al igual que el antibiótico, dan positivo en el test de Folin Ciocalteau.

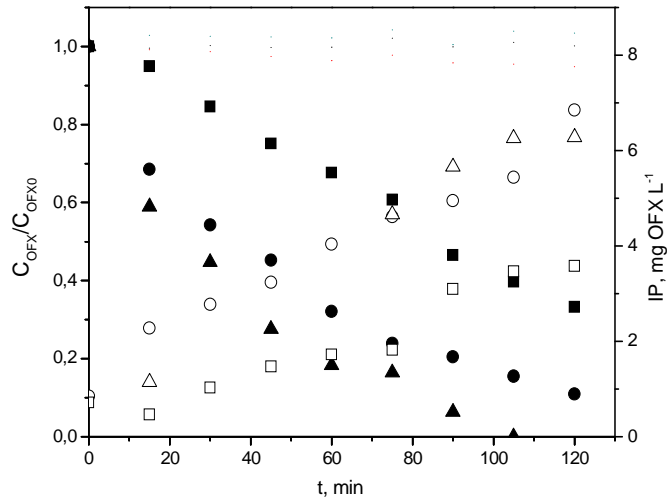


Figura 5.10. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX (símbolos rellenos) e IP (símbolos huecos) durante la oxidación fotocatalítica de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Influencia de la concentración de catalizador. Símbolos: ■ 0,05 gL⁻¹ TiO₂ (ensayo FC-1); ● 0,1 gL⁻¹ TiO₂ (ensayo FC-2); ▲ 0,2 gL⁻¹ TiO₂ (ensayo FC-3). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6.

Para cuantificar con claridad la influencia de la dosis de catalizador en la degradación de OFX mediante el sistema TiO₂/UVA, se ha determinado el rendimiento cuántico aparente del proceso, Φ_{ap} , así como el rendimiento cuántico aparente por masa de catalizador, Φ'_{ap} . Para ello, en primer lugar se ha calculado la velocidad inicial de desaparición de OFX en estas experiencias $\left[-\frac{dC_{OFX}}{dt} \right]_{t=0}$, (Ms⁻¹), momento en el cual puede despreciarse la absorción de fotones por parte de los posibles subproductos formados dada la baja concentración de los mismos en el medio; a partir de dichos valores se ha determinado Φ_{ap} (mol einstein⁻¹) mediante la ecuación (5.31):

$$\Phi_{ap}, mol\ einstein^{-1} = \frac{\left[-\frac{dC_{OFX}}{dt} \right]_{t=0} V}{I_0} \quad (5.31)$$

Finalmente, dividiendo el resultado de la expresión anterior entre la masa de catalizador aplicada (m_{TiO_2} , g) puede obtenerse Φ'_{ap} (mol einstein⁻¹g⁻¹):

$$\Phi'_{ap}, mol\ einstein^{-1} g^{-1} = \frac{\Phi_{ap}}{m_{TiO_2}} \quad (5.32)$$

Los valores de ambos rendimientos obtenidos a partir de los resultados de los ensayos FC-1 a FC-3 se muestran en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Rendimiento cuántico aparente de la eliminación fotocatalítica de OFX en función de la dosis de catalizador aplicada.

Ensayo	TiO ₂ , gL ⁻¹	$\left[-\frac{dC_{OFX}}{dt} \right]_{t=0} \times 10^9, \text{ Ms}^{-1}$	Φ_{ap} (ec. 5.31), mol einstein ⁻¹	Φ'_{ap} (ec. 5.32), mol einstein ⁻¹ g ⁻¹
FC-1	0,05	1,48	0,006	0,040
FC-2	0,1	8,12	0,033	0,111
FC-3	0,2	12,3	0,055	0,083

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6.

Como se observa en la tabla anterior, el rendimiento cuántico aparente de la degradación de OFX, Φ_{ap} , aumenta conforme lo hace la concentración de catalizador. Dicho aumento no fue proporcional a la dosis de catalizador aplicada, de manera que al aumentar la concentración de catalizador de 0,05 a 0,1 gL⁻¹ el valor de Φ_{ap} se quintuplica, mientras que al aumentar la concentración de 0,1 a 0,2 gL⁻¹ Φ_{ap} sólo aumenta su valor en un 40%. Por otra parte, al expresar dicho parámetro por unidad de masa de catalizador (Φ'_{ap}), el valor máximo se obtiene para concentraciones de catalizador de 0,1 gL⁻¹, lo que indicaría que, en las condiciones de trabajo aplicadas, es ésta la dosis que conduce a un mayor aprovechamiento de la radiación por parte del catalizador, motivo por el cual se decidió fijar la concentración de TiO₂ Aeroxide P25 en 0,1 gL⁻¹ para continuar con el estudio de éste y otros sistemas fotocatalíticos.

Como se ha explicado en la Introducción del presente capítulo, la degradación fotocatalítica de un compuesto en disolución acuosa que no absorbe radiación mediante el sistema TiO₂/UVA es, en la mayoría de los casos, debida principalmente a la acción de los radicales HO· existentes en la superficie del sólido o en disolución. En lo que respecta a la reactividad de los compuestos seleccionados frente al radical HO·, a pH 7 el valor de la constante cinética de la reacción, k_{HO-B} , correspondiente a ATN, HCT, OFX y TMP resulta ser 8,0×10⁹ M⁻¹s⁻¹; 5,7×10⁹ M⁻¹s⁻¹; 4,2×10⁹ M⁻¹s⁻¹ y 6,9×10⁹ M⁻¹s⁻¹, respectivamente (ver Tabla 4.18 del Capítulo 4). De acuerdo con estos valores, en el caso de ser el radical HO· la principal especie involucrada en la degradación fotocatalítica de los compuestos en la mezcla, el orden de reactividad que cabría esperar sería el siguiente: ATN > TMP > HCT > OFX. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que la velocidad de degradación fotocatalítica de OFX es muy superior a la de los otros tres compuestos, lo que indicaría que a la desaparición de OFX contribuyen vías de degradación distintas a su oxidación por parte de los radicales HO·.

Para finalizar este apartado debe indicarse que en las experiencias FC-1 a FC-3 tras 2 horas de tratamiento la mineralización alcanzada fue nula, de manera que en las condiciones de trabajo ensayadas la desaparición de OFX conduce a la formación de intermedios de reacción.

b) Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos

La influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos se estudió trabajando con concentraciones iniciales de cada compuesto en la mezcla de 10 mgL⁻¹ (FC-2), 5 mgL⁻¹ (FC-4) y 2,5 mgL⁻¹ (FC-5), manteniendo en valores fijos la concentración de catalizador (0,1 gL⁻¹) y el pH de trabajo (pH 7). El resto de condiciones experimentales se indica en la Tabla 5.6.

La evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos contaminantes en estas experiencias se muestra en la Figura 5.11, en la que también se ha representado en forma de líneas la evolución de la concentración remanente total, $\Sigma C_B/\Sigma C_{B0}$, con el tiempo.

Como se aprecia en dicha figura, sólo se obtuvo una conversión considerable de ATN, HCT y TMP en la experiencia realizada con una menor concentración inicial de compuestos (2,5 mgL⁻¹ de cada contaminante), de manera que tras dos horas de tratamiento su conversión fue despreciable en la experiencia realizada con 10 mgL⁻¹, del 15-20% al tratar la mezcla de 5 mgL⁻¹ y entre el 55-78% en el caso de la mezcla de 2,5 mgL⁻¹. En esta última experiencia se observa, además, que la velocidad de eliminación de ATN, HCT y TMP sigue un orden no totalmente coincidente con el esperado de acuerdo con sus respectivos valores de k_{HO-B} , es decir, ATN > TMP > HCT, aspecto que se discutirá más adelante, si bien la similitud de la velocidad para todos ellos podría indicar que, a diferencia de OFX, su degradación fotocatalítica sí es debida mayoritariamente a su reacción con los radicales HO· generados a partir de la fotoexcitación del semiconductor. En lo que respecta a OFX, aunque su conversión al cabo de dos horas fue elevada y superior al 90% en el rango de concentraciones iniciales ensayado, su velocidad de conversión fue tanto mayor cuanto menor fue su concentración inicial en el medio.

Estos resultados refuerzan la hipótesis apuntada en el apartado anterior sobre el mecanismo de degradación de OFX mediante el sistema TiO₂/UVA, que sería diferente al correspondiente a ATN, HCT y TMP. Más aún, de acuerdo con los resultados recogidos en la Figura 5.11, la eliminación de estos tres compuestos no se inicia hasta que la concentración de OFX en el medio es prácticamente despreciable, lo que deja entrever que la presencia de OFX inhibe de alguna manera la aparición de radicales HO· en el medio.

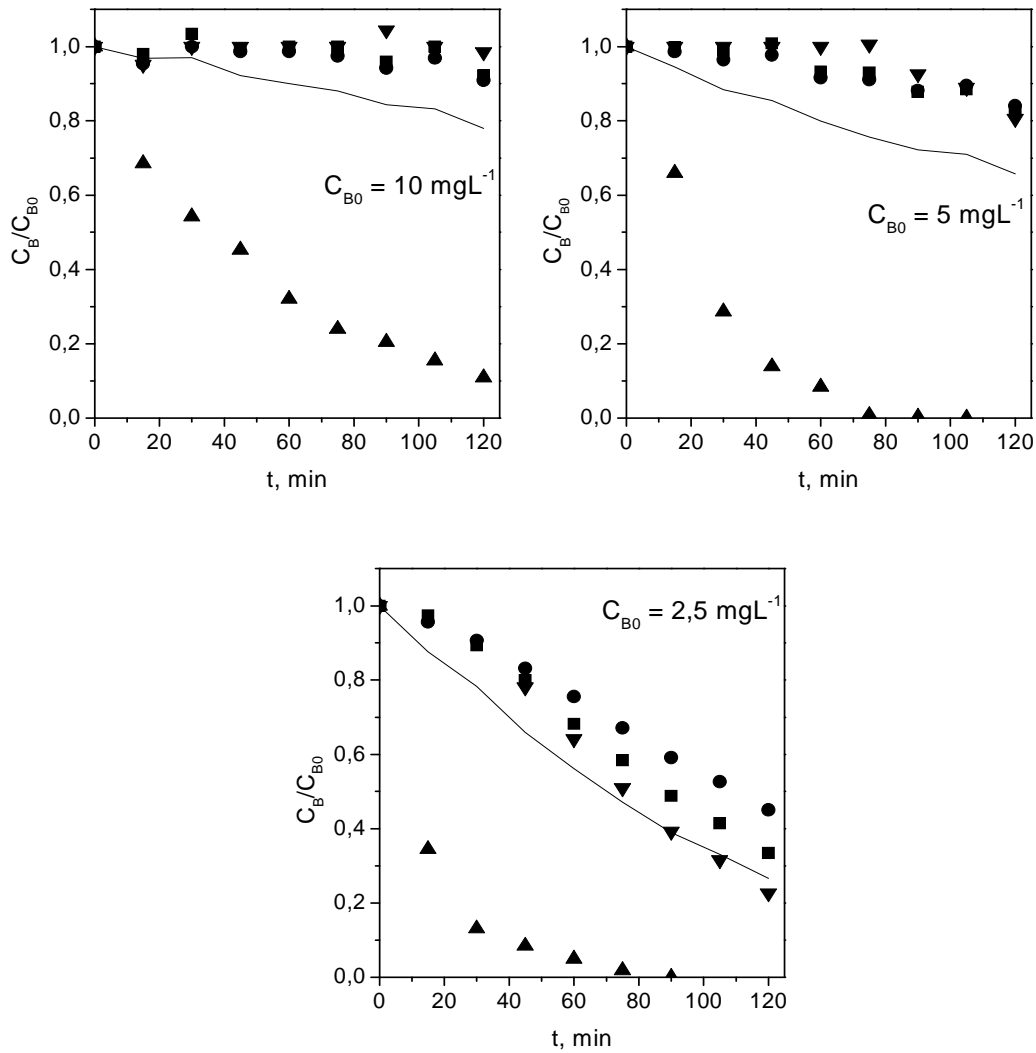


Figura 5.11. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos durante la oxidación fotocatalítica de la mezcla. Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos (ensayos FC-2 a FC-5). Símbolos: ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP; líneas: $\Sigma C_B / \Sigma C_{B_0}$. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6.

Por otra parte, el perfil que presenta la evolución del término $\Sigma C_B / \Sigma C_{B_0}$ a lo largo de estas experiencias (ver líneas en la Figura 5.11), parece responder a una cinética de pseudo-primer orden, en cuyo caso se tiene que:

$$-\frac{d\Sigma C_B}{dt} = k_{Obs} \Sigma C_B \quad (5.33)$$

La integración de la ecuación anterior conduce a la expresión (5.34):

$$\ln \frac{\sum C_B}{\sum C_{B0}} = k_{Obs} t \quad (5.34)$$

según la cual la representación del término de la izquierda frente al tiempo debe conducir a una línea recta de ordenada en el origen nula y pendiente k_{Obs} , y en la que k_{Obs} representa la constante cinética global aparente de pseudo-primer orden.

Los resultados del ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos experimentales mostrados en Figura 5.11 a la ecuación (5.34) se recogen en la Tabla 5.8. Los valores de k_{Obs} obtenidos en función de la concentración inicial de la mezcla, coherentes con los resultados mostrados en la Figura 5.11, indican de forma clara el marcado efecto negativo que la presencia de OFX ejerce sobre la eliminación fotocatalítica del resto de compuestos.

Tabla 5.8. Constante cinética global aparente de pseudo-primer orden (k_{Obs}). Resultados del ajuste a la ecuación (5.34).

Ensayo	C_{B0} , mgL ⁻¹	$k_{Obs} \times 10^3$, min ⁻¹	R ²
FC-1	10	2,10 ± 0,15	0,983
FC-4	5	3,40 ± 0,15	0,984
FC-5	2,5	11,00 ± 0,30	0,993

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6.

En lo que respecta a la evolución del contenido en PT en estas experiencias, se observó una reducción paulatina de este parámetro desde el inicio de cada ensayo. Pese a lo anterior, en ningún caso se alcanzó una reducción en el contenido en PT superior al 30% tras 120 min de tratamiento, lo que confirma la formación de intermedios de reacción de naturaleza polifenólica durante el proceso de degradación fotocatalítica de los compuestos seleccionados.

Finalmente, cabe indicar que en el rango de concentraciones estudiado (2,5-10 mgL⁻¹ de cada compuesto), en las condiciones ensayadas la mineralización alcanzada al cabo de dos horas fue despreciable.

c) Influencia del pH del medio

La influencia del pH de la disolución en la eficacia del sistema TiO₂/UVA se ha determinado realizando experiencias a pH 4 (FC-6), pH 7 (FC-5) y pH 9 (FC-7), manteniendo constante la concentración de catalizador (0,1 gL⁻¹) y la concentración inicial de cada contaminante en la mezcla (2,5 mgL⁻¹). El resto de condiciones experimentales se indica en la Tabla 5.6.

La evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos en estas experiencias se muestra en la Figura 5.12, en la que también se incluye, en forma de líneas, la evolución de la concentración remanente normalizada de la mezcla, $\sum C_B / \sum C_{B0}$.

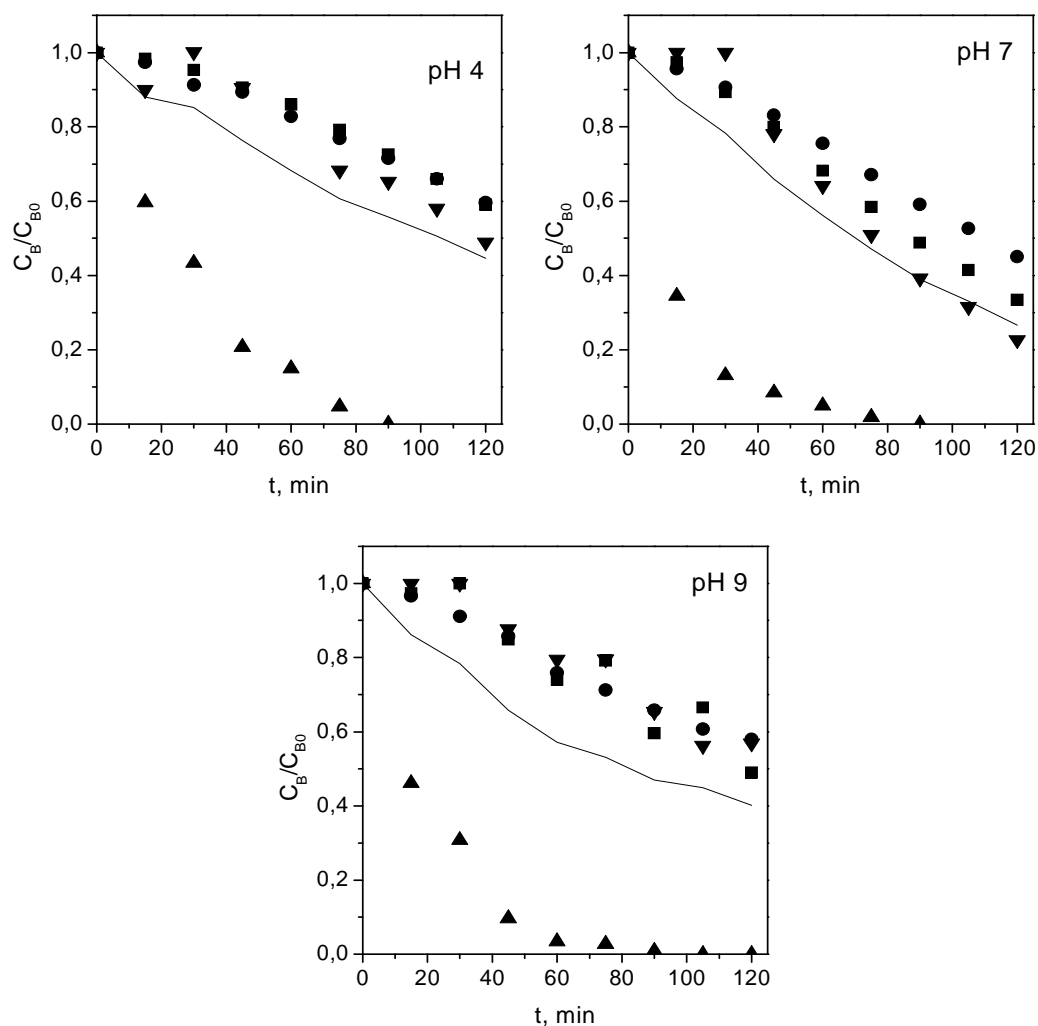


Figura 5.12. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos durante la oxidación fotocatalítica de la mezcla. Influencia del pH (ensayos FC-6 a FC-7). Símbolos: ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP; líneas: $\Sigma C_B / \Sigma C_{B0}$. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6.

Tal como se observa en la Figura 5.12, el pH del medio parece influir ligeramente en la eficacia del proceso global de degradación de los contaminantes. Así, el orden observado en la velocidad de desaparición de OFX fue: pH4 < pH 9 < pH 7, mientras que para el resto de compuestos el grado de conversión de los mismos tras dos horas fue superior a pH 7, siendo las conversiones finales a pH 4 y 9 inferiores. Por otra parte y tal como cabía esperar teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los apartados anteriores, con independencia del pH medio la velocidad de eliminación de OFX fue muy superior a la del resto de compuestos.

La evolución del término $\Sigma C_B / \Sigma C_{B0}$ a lo largo de estos ensayos se ha ajustado a la ecuación (5.34) descrita anteriormente. Los resultados del ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos experimentales mostrados en la Figura 5.12 a dicha ecuación se recogen en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Constante cinética global aparente de pseudo-primer orden (k_{Obs}). Resultados del ajuste a la ecuación (5.34).

Ensayo	pH	$k_{Obs} \times 10^3, \text{ min}^{-1}$	R^2
FC-6	4	$6,30 \pm 0,23$	0,991
FC-5	7	$11,00 \pm 0,30$	0,993
FC-7	9	$7,20 \pm 0,40$	0,976

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6.

Los valores de k_{Obs} obtenidos están en consonancia con lo expuesto en el párrafo anterior, esto es, el óptimo de degradación global de los compuestos de partida mediante fotocatalisis empleando TiO_2 P25 se encuentra en condiciones neutras, siendo la eficacia del proceso a pH 4 y 9 muy similar.

En lo que respecta a la influencia del pH en el contenido en PT, aunque a pH 9 la velocidad de degradación fotocatalítica de todos los compuestos fue inferior a la observada a pH 7, la evolución del contenido polifenólico en ambos ensayos fue muy similar, con reducciones del orden del 10% tras 120 min de tratamiento. La fotocatalisis a pH 4 condujo a una pequeña reducción inicial del contenido en PT seguido de un incremento progresivo, de manera que al cabo de dos horas dicho contenido resultó ser un 20% superior al inicial, lo que indicaría que en condiciones ácidas se favorece la acumulación de intermedios de degradación que dan positivo en el test de Folin Ciocalteu.

Por otra parte, tal como cabía esperar a la vista de los resultados mostrados, en el rango de pH ensayado y en las condiciones de trabajo aplicadas no hubo mineralización alguna tras 2 horas de tratamiento fotocatalítico.

d) Participación del radical HO^\cdot en la degradación fotocatalítica de los compuestos farmacéuticos

Según han puesto de manifiesto numerosos trabajos de investigación, el radical hidroxilo suele considerarse, por lo general, la principal especie oxidante implicada en la degradación de los contaminantes en agua mediante fotocatalisis empleando TiO_2 . Sin embargo, también pueden contribuir en mayor o menor grado otras especies reactivas tales como los huecos positivos, los electrones o el ión radical superóxido, entre otras. Por ello, tomando como referencia los resultados experimentales obtenidos en esta Tesis, a continuación se discute el papel que ejerce el

radical hidroxilo en la degradación de ATN, HCT, OFX y TMP en disolución acuosa mediante fotocatalisis empleando TiO₂ Aeroxide P25 y luz negra.

Puesto que se ha demostrado que: (i) sólo el espectro de absorción de OFX solapa el de emisión de las lámparas, siendo su eliminación fotolítica muy baja; y (ii) que la adsorción de los distintos compuestos sobre TiO₂ Aeroxide P25 es despreciable; cabría esperar que en las condiciones ensayadas la eliminación de estos contaminantes mediante el sistema TiO₂/UVA se deba casi exclusivamente a la reacción (5.13), donde B representa a cada compuesto.



En este caso, la velocidad de desaparición de cada compuesto vendrá dada por la expresión (5.35), en la que se ha asumido una cinética de primer orden con respecto a cada reactivo:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_{HO-B} C_B C_{HO} \quad (5.35)$$

En la mezcla, siempre que su desaparición se deba de forma exclusiva a su reacción con el radical HO[•], la ecuación (5.35) deberá cumplirse simultáneamente para cada uno de los compuestos presentes, en cuyo caso el valor de C_{HO} obtenido a cada tiempo a partir de dicha ecuación deberá ser el mismo con independencia del compuesto a partir del cual se haya determinado.

Teniendo en cuenta el razonamiento anterior, a partir de los resultados de los ensayos FC-5 a FC-7 (Figura 5.12), se ha determinado la evolución de C_{HO} a partir de los perfiles concentración de compuesto farmacéutico-tiempo y del valor de k_{HO-B} correspondiente a cada producto farmacéutico. Los resultados obtenidos se muestran gráficamente en la Figura 5.13.

Tal como se observa en dicha figura, la concentración de HO[•] calculada a partir de los datos correspondientes a la evolución de OFX resulta, a cualquiera de los valores de pH ensayados, un orden superior a la obtenida a partir del resto de compuestos, de manera que serían otras las especies (diferentes al radical HO[•]) implicadas en la desaparición de OFX. Por su parte, los valores de C_{HO} obtenidos a partir de los datos correspondientes a ATN y HCT son prácticamente coincidentes con independencia del pH de trabajo, lo que sería indicativo de que la desaparición de ambos compuestos es debida a su oxidación por parte de los radicales HO[•]. En el caso de TMP, mientras que a pH 4 y 9 el perfil calculado de C_{HO} coincide con el obtenido a partir de ATN y HCT, a pH 7 el valor de C_{HO} estimado a partir de los 45 min (tiempo que tarda en desaparecer OFX casi por completo, ver Figura 5.12) resulta ligeramente superior.

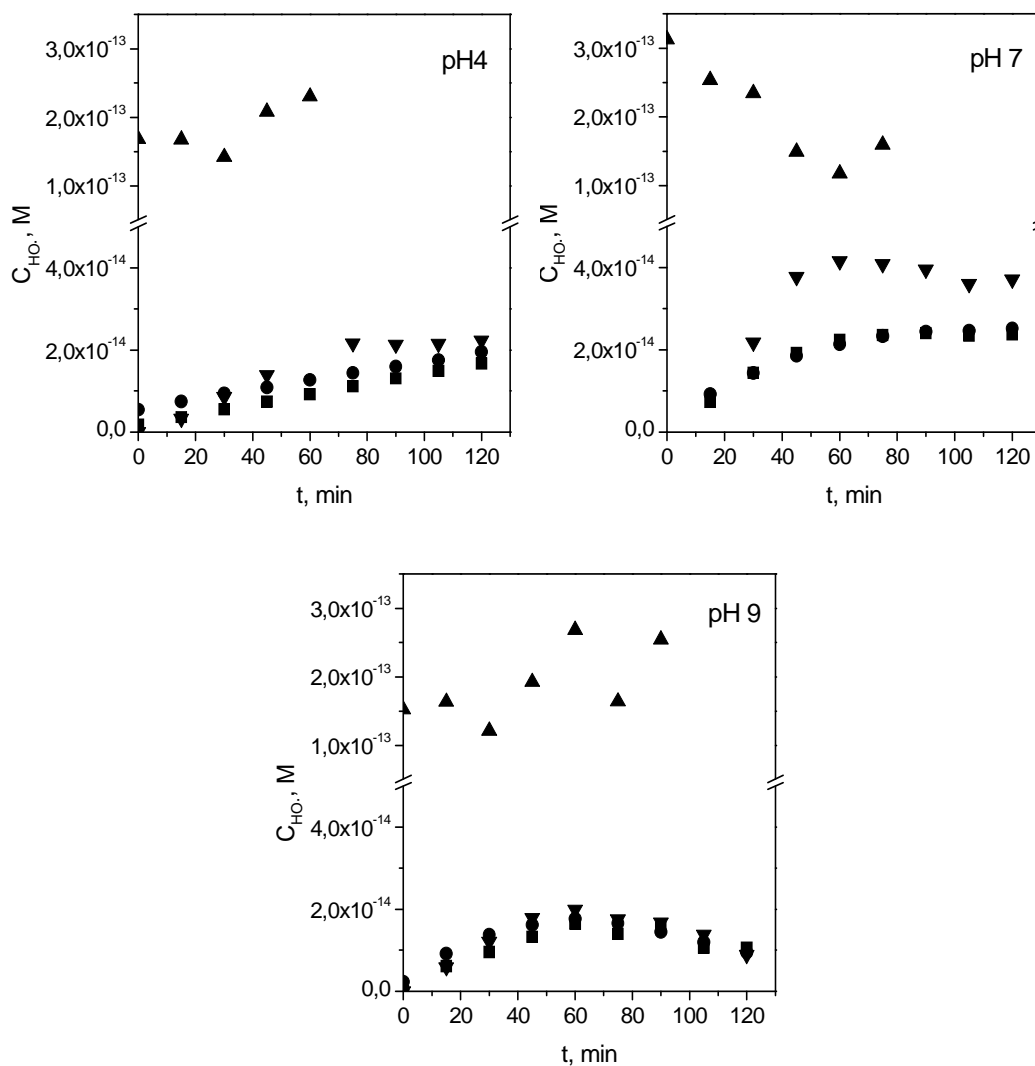


Figura 5.13. Perfil de concentración del radical hidroxilo ($C_{HO\cdot}$) obtenido por aplicación de la ecuación (5.35) a los distintos compuestos farmacéuticos durante su degradación fotocatalítica. Influencia del pH (ensayos FC-5 a FC-7). Símbolos: ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6.

Teniendo en cuenta todos estos resultados, a pH 4 y 9 los radicales $HO\cdot$ parecen ser las principales especies involucradas en la degradación de ATN, HCT y TMP, al igual que en la degradación de ATN y HCT a pH 7. En el caso de TMP en condiciones neutras, a su degradación contribuirían, además de los radicales $HO\cdot$, otras especies. En este sentido, Sirtori y col. [61] han identificado la generación del intermedio trimetoxibenzoilpirimidina durante la fotólisis y degradación fotocatalítica de TMP empleando luz solar, indicando que dicho intermedio podría actuar como fotosensibilizador [62], induciendo la degradación de TMP a través de un mecanismo en el que podrían estar implicadas, entre otras especies, el oxígeno singlete [63]. Por

su parte, tal como se ha comentado anteriormente, a la degradación fotocatalítica de OFX contribuyen especies distintas del radical HO \cdot con independencia del pH de trabajo. Además, los resultados mostrados en la Figura 5.12 y la Figura 5.13 parecen indicar que la aparición de radicales HO \cdot (y con ello la degradación fotocatalítica de ATN, HCT y TMP), se ve inhibida por la presencia de OFX en el medio.

Para discernir con más claridad la influencia del pH en la eficacia del proceso fotocatalítico, se ha calculado el valor de C_{HO} promedio obtenido a partir de (5.35) para cada compuesto y a cada pH, desde los 30 min del inicio (momento en el que empieza la degradación de ATN, HCT y TMP) hasta las dos horas. Los resultados se muestran en la Figura 5.14 de la que se deduce la concentración de radicales HO \cdot en el medio obtenida a partir de ATN, HCT y TMP es máxima a pH 7.

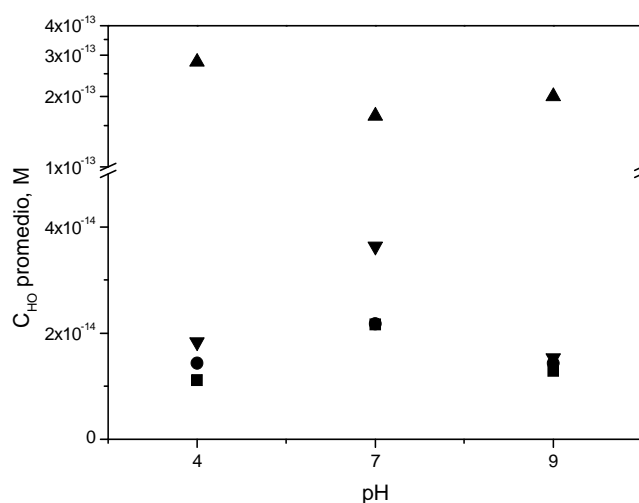
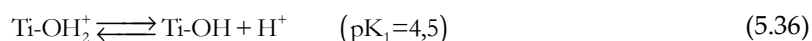
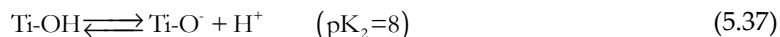


Figura 5.14. Valor promedio de concentración de radicales HO \cdot (C_{HO}) obtenido a partir de la ecuación (5.35) aplicada a los distintos compuestos farmacéuticos durante su degradación fotocatalítica. Influencia del pH (ensayos FC-5 a FC-7). Símbolos: ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6.

La explicación a estos resultados debe buscarse en las características del catalizador empleado. Así, la forma estructural del catalizador depende del equilibrio de las reacciones (5.36) y (5.37), siendo el valor del punto de carga cero (pH_{PZC}) de las partículas coloidales del TiO $_2$ Aeroxide P25 de 6,4 [64]. A valores de pH inferiores al pH_{PZC} el catalizador se encontrará cargado positivamente y negativamente a valores superiores.





También el pH afectará a la ionización de los compuestos, de manera que, por ejemplo, en el caso de ATN ($\text{p}K_a = 9,6$; [65]), a pH 4 y 7 se encontrará mayoritariamente en su forma molecular y a pH 9 parcialmente disociado. La atracción-repulsión electrostática afectaría a la degradación del contaminante a través de la reacción (5.12) (reacción del compuesto previamente adsorbido sobre el catalizador). Sin embargo, dado que se ha comprobado que en las condiciones experimentales aplicadas en este trabajo la adsorción de los distintos compuestos es despreciable, es de esperar que la principal vía de eliminación de ATN sea a través de su reacción con los HO^\cdot existentes en disolución (reacción (5.13)). Por su parte, la formación del radical hidroxilo a través de (5.10) necesita de la generación previa del radical superóxido/hidroperóxido a través de las reacciones (5.5) y el equilibrio (5.6). Teniendo en cuenta el $\text{p}K_a$ de este equilibrio, a valores de pH inferiores a 4,8 existirá fundamentalmente HO_2^\cdot en el medio, que se recombina dando lugar a la aparición de H_2O_2 (reacción (5.7)) con una constante de reacción de $8,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [66]. A valores de pH superiores a 4,8 se encontrará mayoritariamente como ión radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), que genera H_2O_2 a través de (5.8) con una constante de reacción de $9,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, 100 veces superior a la correspondiente al HO_2^\cdot [66]. Esta diferencia en la velocidad de recombinación para generar H_2O_2 podría ser la responsable de que la concentración de radicales HO^\cdot en el medio calculada mediante (5.35) a pH 4 sea inferior a la determinada a pH 7. Siguiendo este mismo razonamiento, la concentración de radicales HO^\cdot a pH 9 debería ser igual o ligeramente superior a la obtenida a pH 7, lo cual no ocurre a la vista de la Figura 5.14, en la que se observa que el valor de C_{HO} promedio calculado a pH 9 resulta ligeramente inferior al obtenido a pH 7 y similar al determinado a pH 4. Una posible explicación a estos resultados podría encontrarse en la descomposición no efectiva del H_2O_2 generado (esto es, su descomposición en O_2 y H_2O) en condiciones alcalinas [67]. Aunque sería necesario un estudio mucho más exhaustivo al objeto de poder dilucidar el porqué de este comportamiento aparentemente anómalo, si se tiene en cuenta que atendiendo al pH_{PZC} del catalizador su superficie se encuentra cargada positiva y negativamente a pH 4 y 9, respectivamente, los resultados parecen indicar que es la forma neutra del catalizador la que presenta una mayor actividad fotocatalítica.

En lo que respecta a OFX, los resultados mostrados indican claramente que en el rango de pH estudiado son otras especies, diferentes de los radicales HO^\cdot , las principales responsables de su degradación, que la concentración y/o reactividad de las mismas es aproximadamente un orden superior a la correspondiente a los radicales HO^\cdot y que la presencia de OFX parece inhibir la formación de dichos radicales.

5.3.5. Ozonización y ozonización fotocatalítica de los compuestos farmacéuticos

Las experiencias de ozonización y ozonización fotocatalítica se efectuaron en la instalación experimental descrita en el apartado 3.2.3.b del Capítulo 3, siguiendo el procedimiento detallado en el apartado 5.2.3 del presente capítulo. Se realizaron diferentes ensayos con el objetivo de determinar la influencia que sobre la eficacia del proceso ejercen la concentración inicial de los contaminantes, la concentración de ozono en el gas alimentado al reactor y el pH en el proceso, manteniendo, en base a los resultados obtenidos en el apartado 5.3.4.a, la dosis de catalizador en 0,1 gL⁻¹. Además, a efectos de comparación se efectuaron experiencias de ozonización en presencia y ausencia de luz UVA (luz negra). Las condiciones experimentales de todos estos ensayos se recogen en la Tabla 5.10, en la que el parámetro R_0 es el valor del cociente entre los moles de ozono alimentados por minuto al reactor y los moles totales de compuestos presentes al inicio de cada experiencia, es decir:

$$R_0, \text{ mol de } O_3 \text{ a lim entado (mol inicial de compuestos min)}^{-1} = \frac{C_{O_3ge} Q_g}{V \Sigma C_{B0}} \quad (5.38)$$

siendo C_{O_3ge} la concentración molar de ozono en el gas de entrada, Q_g el caudal de gas alimentado al reactor (expresado en Lmin⁻¹) y V el volumen de reacción (3 L).

Tabla 5.10. Ensayos de ozonización y ozonización fotocatalítica de los compuestos farmacéuticos empleando luz negra.

Ensayo	C_{B0} , mgL ⁻¹	C_{O_3ge} , mgL ⁻¹	C_{TiO_2} , gL ⁻¹	pH	Luz UVA	R_0 , mol O_3 alimentado (mol B_0 min) ⁻¹
OZFC-1	2,5	12	0,1	7	Sí	1,72
OZFC-2	10	12	0,1	7	Sí	0,42
OZFC-3	2,5	8	0,1	7	Sí	1,24
OZFC-4	2,5	4	0,1	7	Sí	0,60
OZFC-5	2,5	12	0,1	4	Sí	1,68
OZFC-6	2,5	12	0,1	9	Sí	1,60
OZ-1	2,5	12	-	7	No	1,68
OZ-2	2,5	12	-	7	Sí	1,78
OZ-3	10	12	-	7	Sí	0,40
OZ-4	10	8	-	7	Sí	0,27
OZ-5	10	4	-	7	Sí	0,15
OZ-6	2,5	4	-	7	Sí	0,54
OZ-7	10	12	-	4	Sí	0,42
OZ-8	10	12	-	9	Sí	0,43

Condiciones experimentales: $I_0' = 7,3 \times 10^{-7}$ einstein s⁻¹; $V = 3$ L; $Q_g = 36$ Lh⁻¹; $I = 0,03$ M (tampón HClO₄/ClO₄⁻); $T = 20-22$ °C.

a) Influencia de la radiación UVA en la eficacia de la ozonización

Tal como se indicó en el apartado 5.1.3, si el ozono es irradiado con luz UV suficientemente energética puede desencadenarse un mecanismo conducente a la generación de radicales HO \cdot . Para ello es necesario, obviamente, que el espectro de absorción del ozono solape, al menos parcialmente, el espectro correspondiente a la luz UV empleada.

En la Figura 5.15.a se muestra el espectro de absorción del ozono en disolución acuosa, observándose que su absorbancia a longitudes de onda superiores a 320 nm es prácticamente despreciable. Hay que tener en cuenta, además, que si bien a $\lambda < 305$ nm el rendimiento cuántico de la fotólisis del ozono en términos de formación de O(1 D) es prácticamente 1 átomo O(1 D) (fotón) $^{-1}$, éste disminuye de forma considerable conforme aumenta la longitud de onda, haciéndose inferior a 0,1 átomo O(1 D) (fotón) $^{-1}$ para valores de $\lambda > 320$ nm, tal como se deduce de la Figura 5.15.b [68].

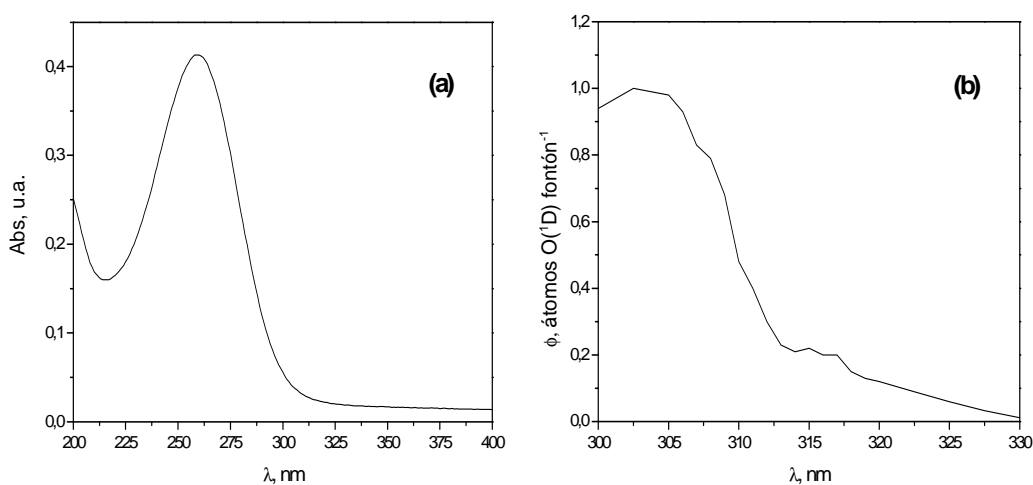


Figura 5.15. (a) Absorción de ozono en disolución acuosa (determinada en este trabajo) en la zona UV del espectro electromagnético; (b) rendimiento cuántico de la fotólisis del ozono a 25 °C [68].

Puesto que se han empleado lámparas de luz negra que emiten radiación comprendida entre 350 y 390 nm (ver Figura 5.2), no habrá solapamiento espectral y, por tanto, no es de esperar que la irradiación con luz UVA conduzca a la descomposición del ozono en radicales HO \cdot a través de las reacciones (5.17) a (5.19). No obstante, para confirmar este aspecto se realizaron ensayos de ozonización en presencia y ausencia de radiación UVA (ensayos OZ-1 y OZ-2; ver condiciones experimentales en la Tabla 5.10). En la Figura 5.16 se muestra la evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de cada compuesto farmacéutico, de PT y de COT en ambas experiencias.

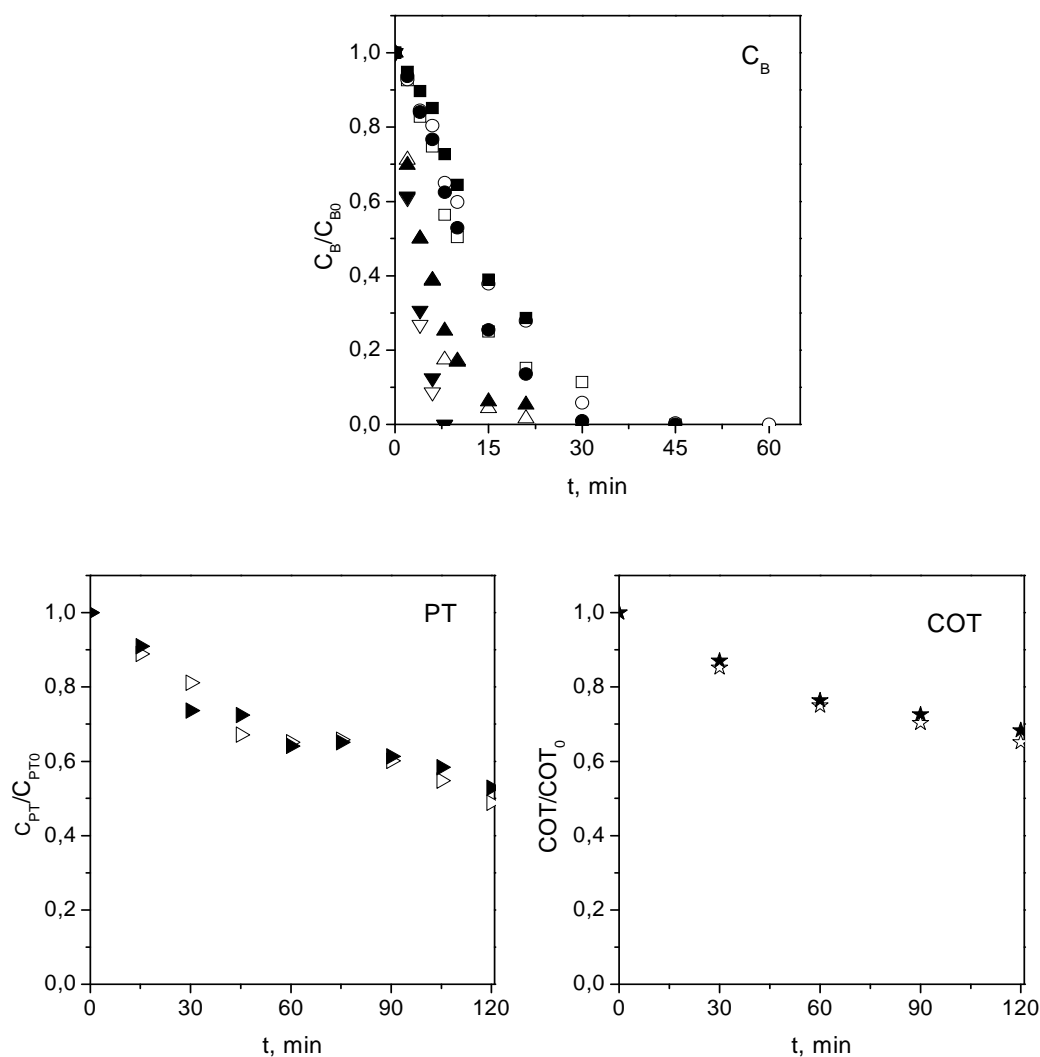


Figura 5.16. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos, PT y COT durante la ozonización de la mezcla. Influencia de la ausencia (símbolos rellenos, ensayo OZ-1) o presencia (símbolos huecos, ensayo OZ-2) de luz UVA. Símbolos: ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP; ▸ PT; ★ COT. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

De acuerdo con las gráficas de dicha figura, la presencia de luz negra no ejerce influencia alguna en la degradación de los compuestos de partida, la evolución del contenido fenólico ni la mineralización. Se deduce además la gran capacidad del ozono para oxidar los compuestos farmacéuticos, de manera que en las condiciones de trabajo aplicadas la conversión de los mismos es prácticamente completa al cabo de 30 minutos, siendo el orden de reactividad observado $TMP \sim OFX > ATN \sim HCT$. Sin embargo, el proceso no resulta ser tan efectivo en la eliminación de contenido en PT ni en la mineralización, obteniéndose reducciones de ambos parámetros del 50% y 35%, respectivamente, tras 2 horas de tratamiento.

b) Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos

Se realizaron experiencias de ozonización y ozonización fotocatalítica trabajando con mezclas de los productos farmacéuticos conteniendo 2,5 y 10 mgL⁻¹ de cada compuesto (ensayos OZFC-1 y OZFC-2 de ozonización fotocatalítica y ensayos OZ-2 y OZ-3 de ozonización con luz UVA), manteniendo constante el resto de variables (ver condiciones experimentales en la Tabla 5.10). Los resultados de estos ensayos se muestran en la Figura 5.17, en la que a efectos de comparación se muestran también los obtenidos en iguales condiciones de operación mediante el sistema TiO₂/UVA (ensayos FC-5 y FC-2; ver condiciones experimentales en la Tabla 5.6).

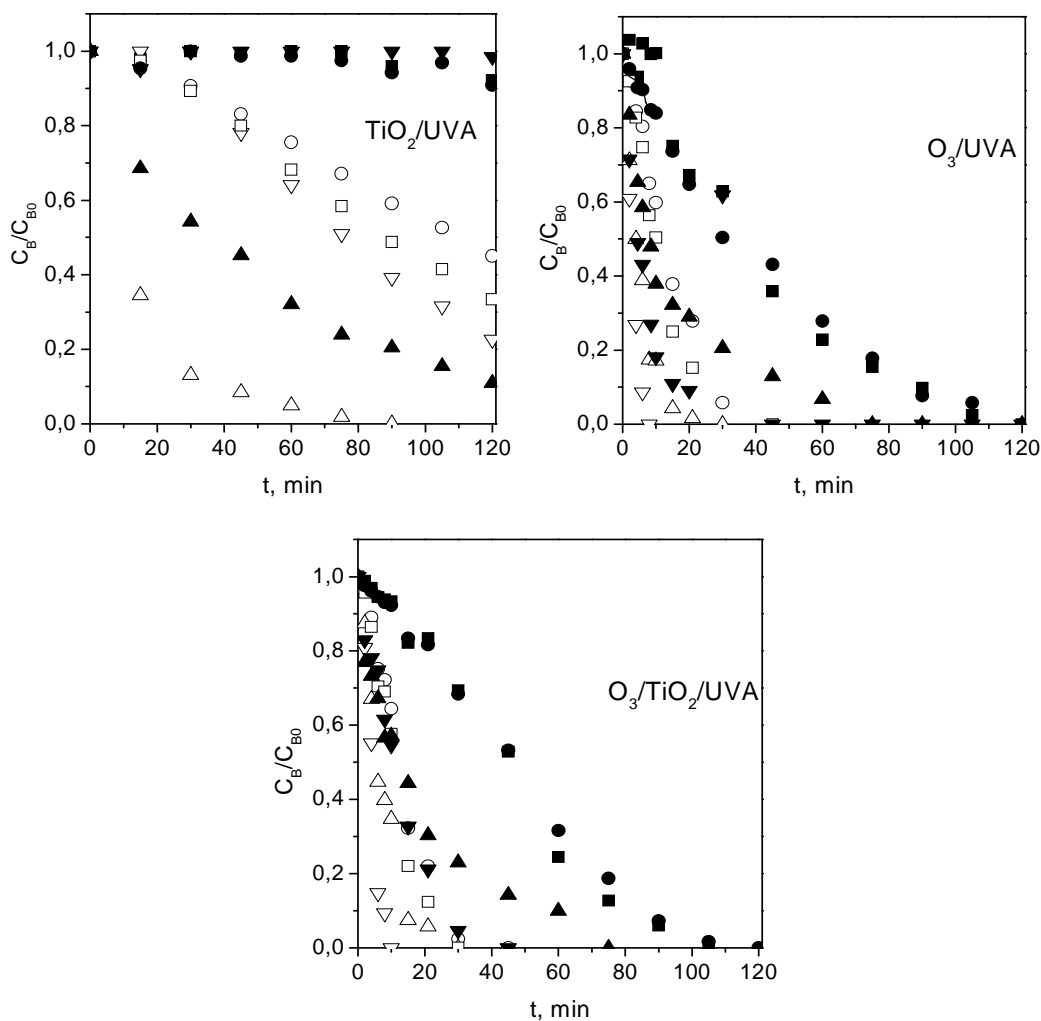


Figura 5.17. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos. Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos y del sistema aplicado (TiO₂/UVA (ensayos FC-2 y FC-5); O₃/UVA (ensayos OZ-2 y OZ-3); O₃/TiO₂/UVA (ensayos OZFC-1 y OZFC-2)). Símbolos rellenos: C_{B0} = 10 mgL⁻¹; símbolos huecos: C_{B0} = 2,5 mgL⁻¹; ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6 y la Tabla 5.10.

En la Figura 5.17 se observa, tal como cabía esperar, que con independencia del tratamiento aplicado el tiempo necesario para alcanzar un mismo grado de conversión de los contaminantes disminuye conforme lo hace la concentración inicial de los compuestos en la mezcla de partida. Por ejemplo, el tiempo necesario para conseguir la conversión completa de los compuestos iniciales presentes en una mezcla de $2,5 \text{ mgL}^{-1}$ de cada compuesto mediante ozonización y ozonización fotocatalítica fue de 30 min en ambos casos, siendo de aproximadamente 100 minutos al tratar la mezcla de 10 mgL^{-1} de cada contaminante.

A la vista de los resultados mostrados en la Figura 5.17, de entre los ensayados el sistema TiO_2/UVA resulta ser claramente el menos eficaz en la degradación de los compuestos. La ozonización y la ozonización fotocatalítica conducen a velocidades de eliminación de los contaminantes prácticamente idénticas, lo que sería indicativo de que los compuestos farmacéuticos están siendo eliminados a través de su reacción directa con el ozono molecular, con independencia de la presencia o no del catalizador, a través de la reacción (5.39):



donde z_B es el coeficiente estequiométrico (moles de ozono consumidos por moles de compuesto B eliminados) y P representa los productos de la reacción.

Para poder comparar con mayor claridad estos resultados, en la Tabla 5.11 se muestran los valores de k_{Obs} (ec. (5.34)) obtenidos en dichas experiencias.

Tabla 5.11. Constante cinética global aparente de pseudo-primer orden (k_{Obs}). Resultados del ajuste a la ecuación (5.34).

Ensayo	C_{B0}, mgL^{-1}	R_0 (ec. (5.38)), $\text{mol O}_3 (\text{mol B}_0 \text{ min})^{-1}$	$k_{Obs} \times 10^3, \text{min}^{-1}$	R^2
FC-2	2,5	-	$2,1 \pm 0,15$	0,983
FC-5	10	-	$11,0 \pm 0,3$	0,993
OZ-2	2,5	1,78	$103,6 \pm 4,2$	0,987
OZ-3	10	0,40	$28,4 \pm 0,8$	0,992
OZFC-1	2,5	1,72	$109,1 \pm 4,9$	0,988
OZFC-2	10	0,42	$29,4 \pm 2,5$	0,997

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6 y la Tabla 5.10.

De acuerdo con los valores recogidos en la Tabla 5.11, las constantes cinéticas globales de pseudo-primer orden, k_{Obs} , correspondientes a los ensayos de fotocátalisis son claramente inferiores a los obtenidos para la ozonización y la ozonización fotocatalítica. Además, en iguales condiciones de trabajo y con independencia de la presencia de TiO_2 , los sistemas que emplean ozono conducen a valores de k_{Obs} prácticamente idénticos, lo que significa que es el ozono

molecular el principal responsable de la degradación de los compuestos farmacéuticos observada.

En lo que respecta al contenido en PT, su evolución a lo largo de estas experiencias se muestra en la Figura 5.18. Al igual la degradación mediante la aplicación del sistema TiO_2/UVA , la ozonización y la ozonización fotocatalítica conducen a la generación de intermedios de naturaleza fenólica cuya evolución depende de la concentración inicial de los contaminantes.

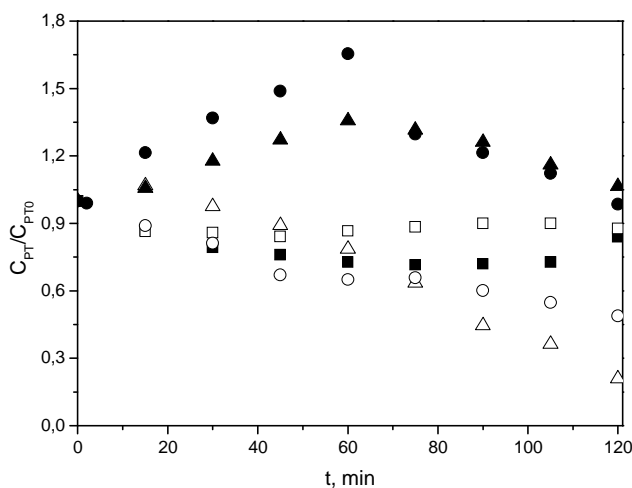


Figura 5.18. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de PT durante la ozonización y ozonización fotocatalítica de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos. Símbolos rellenos: $C_{Bo} = 10 \text{ mgL}^{-1}$; símbolos huecos: $C_{Bo} = 2,5 \text{ mgL}^{-1}$; ■ TiO_2/UVA (ensayos FC-2 y FC-5); ● O_3/UVA (ensayos OZ-2 y OZ-3); ▲ $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UVA}$ (ensayos OZFC-1 y OZFC-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6 y la Tabla 5.10.

A la vista de la Figura 5.18 y a diferencia de lo observado para los compuestos de partida, sí que parece existir una mejora en términos de eliminación de PT mediante ozonización fotocatalítica respecto a los sistemas individuales (TiO_2/UVA y O_3/UVA), al trabajar con una menor concentración inicial de compuestos. Mientras que tras 2 horas de tratamiento de la mezcla de $2,5 \text{ mgL}^{-1}$ de cada contaminante los sistemas TiO_2/UVA y O_3/UVA condujeron a reducciones del contenido en PT del 10% y 50%, respectivamente, la combinación $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UVA}$ permitió una reducción del 80%, valor superior a la suma de las conversiones obtenidas mediante cada sistema por separado.

En el caso de los ensayos realizados partiendo de una mezcla de 10 mgL^{-1} de cada contaminante, la evolución del contenido en PT durante la ozonización y la ozonización fotocatalítica fue muy similar, e indica claramente la formación y acumulación en el medio de reacción de intermedios de naturaleza fenólica. Éstos empiezan a degradarse a partir de los 60

min de tratamiento, momento en el que la concentración global de los compuestos de partida se ha reducido en más de un 80% con respecto a su valor inicial. Por su parte, el menor contenido en PT en disolución a lo largo de la experiencia correspondiente al sistema TiO_2/UVA en comparación con los otros dos sistemas, está directamente relacionado con la nula eliminación de ATN, HCT y TMP en dicho ensayo (ver Figura 5.17).

Sin duda alguna, la sinergia entre ozonización y fotocatalisis empleando TiO_2 queda patente al comparar la eficacia de los distintos sistemas en términos de mineralización. Tal como se muestra en la Figura 5.19, la aplicación de los sistemas TiO_2/UVA , O_3/UVA y $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UVA}$ en el tratamiento de una mezcla de $2,5 \text{ mgL}^{-1}$ de cada compuesto conduce, al cabo de dos horas, a reducciones de COT del 0%, 35% y 60%, respectivamente. El mismo efecto se observa, aunque menos acusado por existir un mayor contenido inicial de COT, al tratar una mezcla de 10 mgL^{-1} de cada compuesto (reducciones de COT tras dos horas del 0, 18 y 25% mediante los sistemas TiO_2/UVA , O_3/UVA y $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UVA}$, respectivamente).

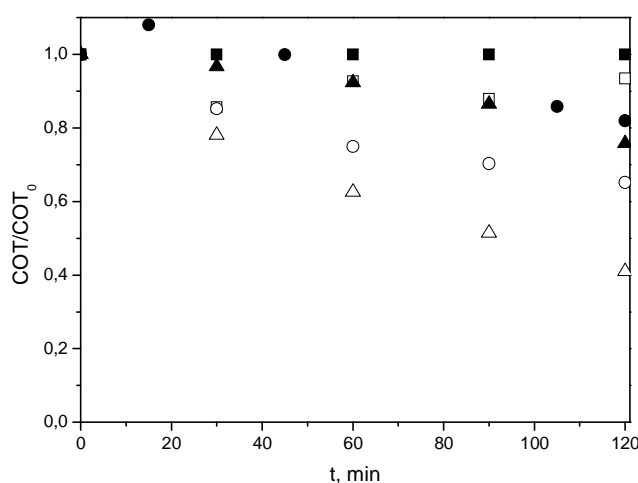


Figura 5.19. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de COT durante la ozonización y ozonización fotocatalítica de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos. Símbolos rellenos: $C_{Bo} = 10 \text{ mgL}^{-1}$; símbolos huecos: $C_{Bo} = 2,5 \text{ mgL}^{-1}$; ■ TiO_2/UVA (ensayos FC-2 y FC-5); ● O_3/UVA (ensayos OZ-2 y OZ-3); ▲ $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UVA}$ (ensayos OZFC-1 y OZFC-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6 y la Tabla 5.10.

c) Influencia de la dosis de ozono alimentada al reactor

Para estudiar la influencia de la dosis de ozono, se realizaron experiencias en las que se mantuvo constante la concentración inicial de la mezcla ($2,5 \text{ mgL}^{-1}$ de cada compuesto), el pH de trabajo (pH 7), la dosis de catalizador ($0,1 \text{ gL}^{-1}$) y el caudal de gas ($Q_g = 36 \text{ Lh}^{-1}$), trabajando con concentraciones de ozono en el gas de entrada al reactor de 12, 8 y 4 mgL^{-1} (experiencias

OZ-2 y OZ-6 de ozonización; y OZFC-5, OZFC-3 y OZFC-4, de ozonización fotocatalítica. Ver condiciones experimentales en la Tabla 5.10).

La evolución de la concentración remanente normalizada de los contaminantes a lo largo de los ensayos de ozonización y de ozonización fotocatalítica se muestran en la Figura 5.20 y en la Figura 5.21, respectivamente.

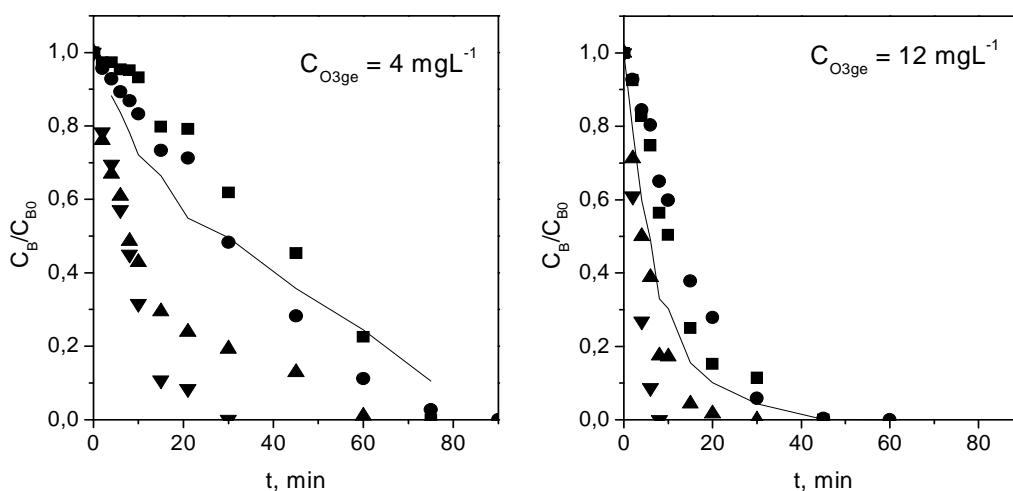


Figura 5.20. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos durante la ozonización de la mezcla. Influencia de la concentración de ozono en el gas alimentado al reactor (ensayos OZ-2 y OZ-6). Símbolos: ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP; líneas: $\Sigma C_B/\Sigma C_{B0}$. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

Dichas figuras reflejan, como cabía esperar, un claro efecto positivo de la dosis de ozono en la velocidad a la que se degradan los distintos compuestos exista o no TiO_2 en el medio. Los valores de k_{Obs} obtenidos por aplicación de la ecuación (5.34) a los resultados de las experiencias mostradas en la Figura 5.20 y Figura 5.21 se recogen en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Constante cinética global aparente de pseudo-primer orden (k_{Obs}). Resultados del ajuste a la ec. (5.34).

Ensayo	R_0 (ec. (5.38)), $mol\ O_3\ (mol\ B_0\ min)^{-1}$	$k_{Obs} \times 10^3, min^{-1}$	R^2
OZ-2	1,78	$103,6 \pm 4,2$	0,987
OZ-6	0,54	$34,6 \pm 1,4$	0,983
OZFC-1	1,72	$109,1 \pm 4,9$	0,988
OZFC-3	0,60	$48,9 \pm 2,3$	0,981
OZFC-4	1,24	$72,7 \pm 2,3$	0,992

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

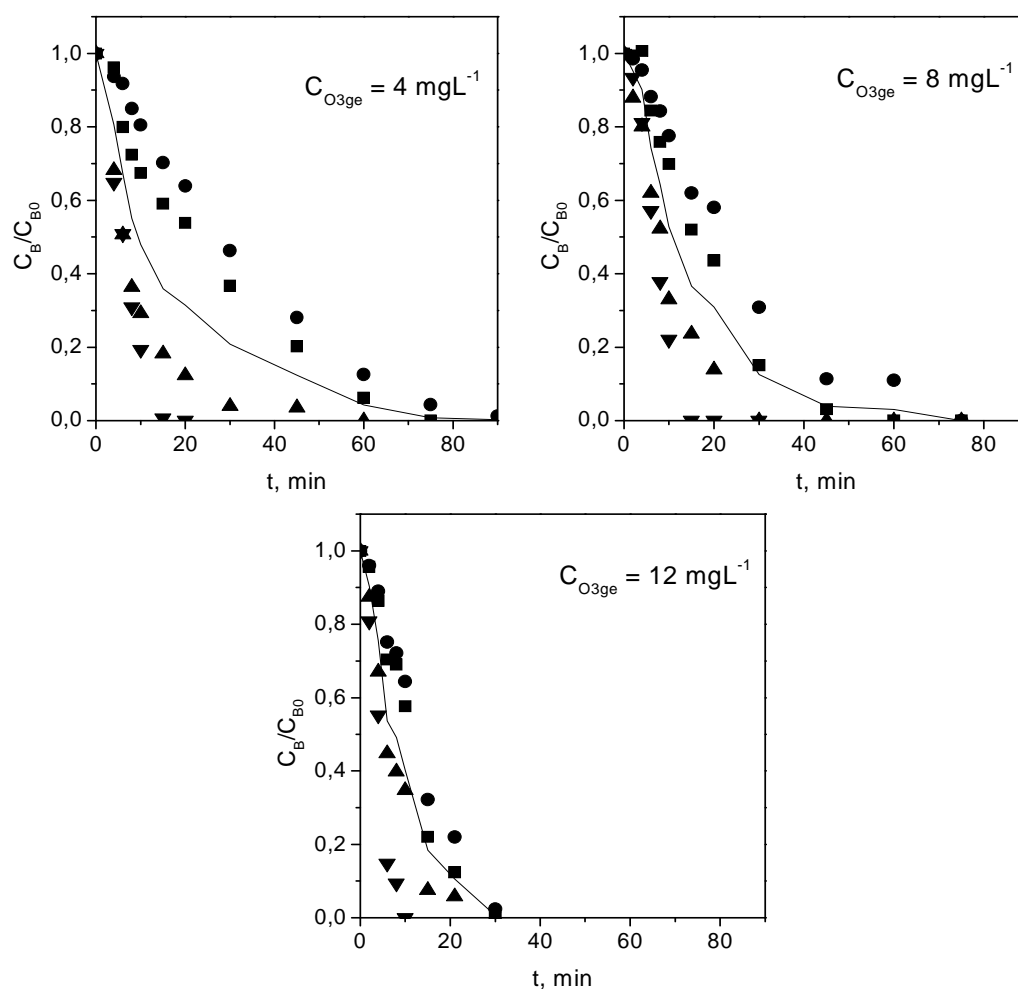


Figura 5.21. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos durante la ozonización fotocatalítica de la mezcla. Influencia de la concentración de ozono en el gas alimentado al reactor (ensayos OZFC-1, OZFC-3 y OZFC-4). Símbolos: ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP; líneas: $\Sigma C_B / \Sigma C_{B0}$. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

De acuerdo con la Tabla 5.12, la presencia de TiO_2 no parece afectar de forma significativa a la velocidad global de eliminación de los contaminantes, lo que significaría que es la reacción directa entre el ozono y los compuestos de partida la principal vía de degradación de los mismos. Sin embargo, a valores bajos de R_0 parece intuirse un efecto positivo de la presencia de TiO_2 aumentando en un 30% el valor de k_{obs} . Para poder clarificar este aspecto, en la Figura 5.22 se muestra la representación de los valores de k_{obs} obtenidos a partir del ajuste a la ecuación (5.34) frente a los valores de R_0 para todas las experiencias recogidas en la Tabla 5.10 realizadas a pH 7.

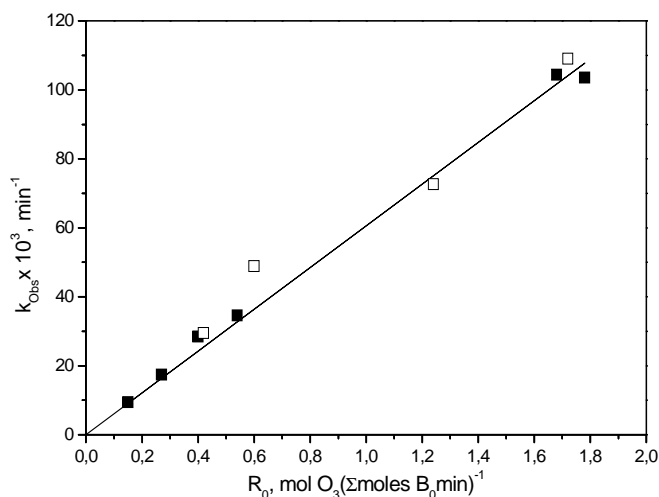


Figura 5.22. Relación entre k_{Obs} (ec. (5.34)) y R_0 (ec. (5.38)). Influencia de la presencia de TiO_2 . Símbolos: ■ sin TiO_2 ; □ con TiO_2 . Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

De acuerdo con la misma, la relación entre ambos parámetros resulta prácticamente independiente de la existencia o no de TiO_2 en el medio, esto es, a pH 7 y con independencia de la dosis de ozono aplicada, de la concentración inicial de los contaminantes y de la presencia de TiO_2 , en las condiciones ensayadas los compuestos están siendo oxidados en todos los casos por ozono molecular. El mayor valor de k_{Obs} obtenido en la experiencia OZFC-3 respecto al obtenido en el ensayo OZ-6 podría atribuirse al error asociado al método experimental.

De la figura anterior se deduce, además, que existe una relación prácticamente lineal entre la velocidad global a la que se degradan los compuestos en la mezcla y la relación R_0 aplicada. Así, mediante el ajuste lineal de los datos mostrados en la Figura 5.22 se ha obtenido la siguiente correlación:

$$k_{Obs}, \text{min}^{-1} = (60,56 \pm 2,80)R_0 \quad (R^2 = 0,996) \quad (5.40)$$

a partir de la cual, conocido el valor de R_0 puede estimarse el valor de k_{Obs} correspondiente a la mezcla de ATN, HCT, OFX y TMP para los sistemas O_3/UVA y $O_3/TiO_2/UVA$ a pH 7, en las condiciones experimentales aplicadas en este trabajo.

Al contrario de lo observado para los contaminantes iniciales y en consonancia con lo apuntado en apartados anteriores, la reducción del contenido en PT fue, con independencia de la dosis de ozono aplicada, superior para el sistema $O_3/TiO_2/UVA$ que para los sistemas individuales. A modo de ejemplo, en la Figura 5.23 se muestra la evolución de dicho parámetro con el tiempo de tratamiento para las experiencias FC-5 (ver condiciones experimentales en la Tabla 5.6), y OZ-6 y OZFC-4 (4 mgL^{-1} de ozono en el gas; ver condiciones experimentales en la Tabla 5.10).

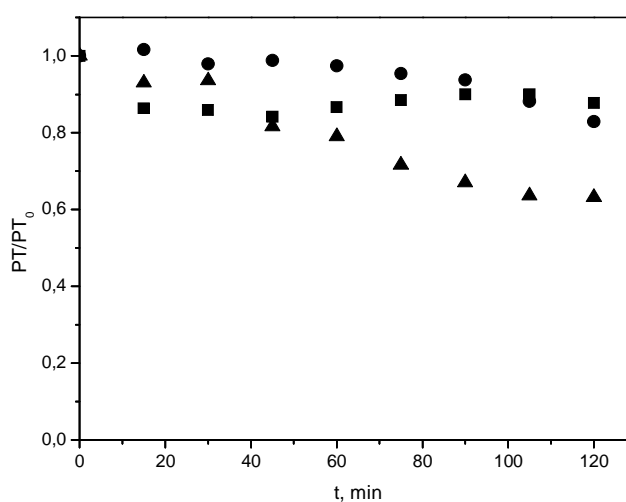


Figura 5.23. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de PT durante la oxidación fotocatalítica, ozonización y ozonización fotocatalítica de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Símbolos: ■ TiO_2/UVA (ensayo FC-5); ● O_3/UVA (ensayo OZ-6); ▲ $O_3/TiO_2/UVA$ (ensayo OZFC-4). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.6 y la Tabla 5.10.

La sinergia entre sistemas es mucho más patente en términos de mineralización, tal como se deduce de la Figura 5.24 que recoge la evolución de la concentración normalizada de COT remanente durante los ensayos de ozonización y ozonización fotocatalítica, en los que se varió la concentración de ozono en el gas de entrada. En esta figura se observa que para una misma dosis de ozono aplicada, el grado de mineralización fue superior para el sistema $O_3/TiO_2/UVA$ que para O_3/UVA , siendo dicha diferencia tanto más notable cuanto mayor fue la dosis de ozono alimentada.

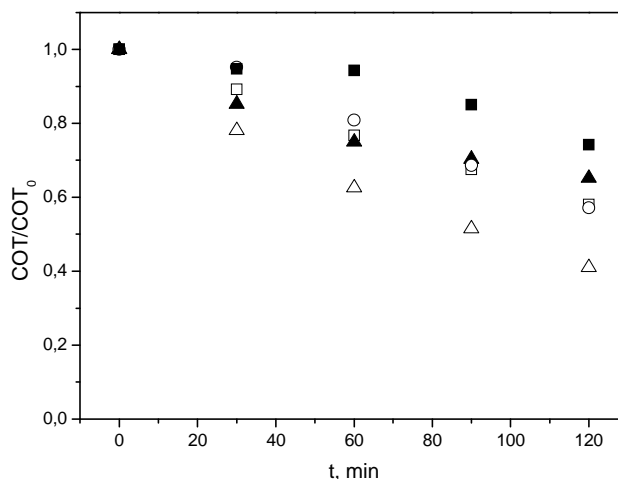


Figura 5.24. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de COT durante la ozonización y ozonización fotocatalítica de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Influencia de la concentración de ozono en el gas de entrada. Símbolos rellenos: O₃/UVA; símbolos huecos: O₃/UVA/TiO₂; ■ 4 mgL⁻¹ (ensayo OZ-6 y OZFC-4); ● 8 mgL⁻¹ (ensayo OZFC-3); ▲ 12 mgL⁻¹ (ensayo OZ-2 y OZFC-5). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

d) Influencia del pH del medio

Tal como se expuso de forma detallada en el apartado 4.3.5 del Capítulo 4, el pH ejerce una marcada influencia en la eficacia del proceso de ozonización debido, por una parte a la diferente reactividad que presentan las formas iónica y moleculares de los compuestos frente al ozono; y por otra, al papel del ión HO⁻ como iniciador de la descomposición de O₃, generando radicales HO[•]. Teniendo en cuenta lo anterior, al objeto de determinar si la influencia de esta variable sobre la eficacia del sistema O₃/TiO₂/UVA es similar a la observada en la ozonización, se realizaron experiencias de ozonización fotolítica y fotocatalítica en las que se mantuvo constante la concentración de ozono en el gas de entrada al reactor (12 mgL⁻¹) y la dosis de TiO₂ (0,1 gL⁻¹), variando el pH de trabajo entre 4 y 9. En el caso de los ensayos de ozonización (O₃/UVA), el estudio se llevó a cabo empleando una mezcla que contenía 10 mgL⁻¹ de cada compuesto (OZ-7, OZ-3, OZ-8; ver condiciones experimentales en la Tabla 5.10), mientras que en el caso del sistema O₃/TiO₂/UVA se trató una mezcla de 2,5 mgL⁻¹ de cada compuesto (experiencias OZFC-5, OZFC-1 y OZFC-6; ver condiciones experimentales en la Tabla 5.10).

En la Figura 5.25 y Figura 5.26 se muestra la evolución de la concentración remanente normalizada de los contaminantes a lo largo de los ensayos de ozonización fotolítica y de ozonización fotocatalítica, respectivamente.

La Figura 5.25 refleja, tal como cabía esperar de acuerdo con los resultados mostrados y discutidos en el apartado 4.3.5 del Capítulo 4, un claro efecto positivo del pH sobre la velocidad de eliminación de los contaminantes, debido principalmente a la mayor reactividad de las formas iónicas de los distintos compuestos tal como se expuso en dicho apartado. Por el contrario, el efecto del pH sobre la velocidad de degradación de los compuestos mediante ozonización fotocatalítica es, a la vista de la Figura 5.26, prácticamente despreciable, si bien la presencia de TiO_2 no parece alterar el orden de reactividad de los compuestos respecto al observado en ausencia del catalizador.

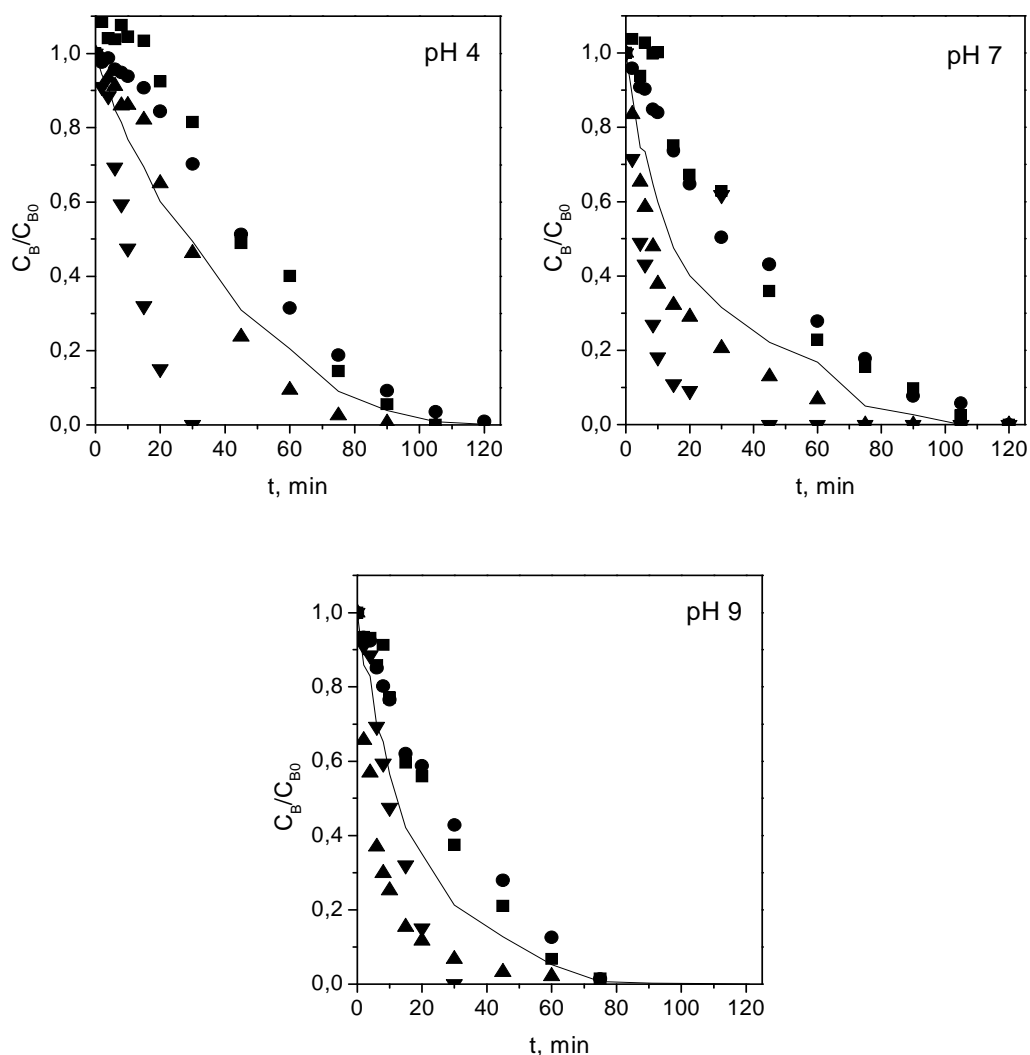


Figura 5.25. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos durante la ozonización de la mezcla. Influencia del pH (ensayos OZ-3, OZ-7 y OZ-8). Símbolos: ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP; líneas: $\Sigma C_B/\Sigma C_{B0}$. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

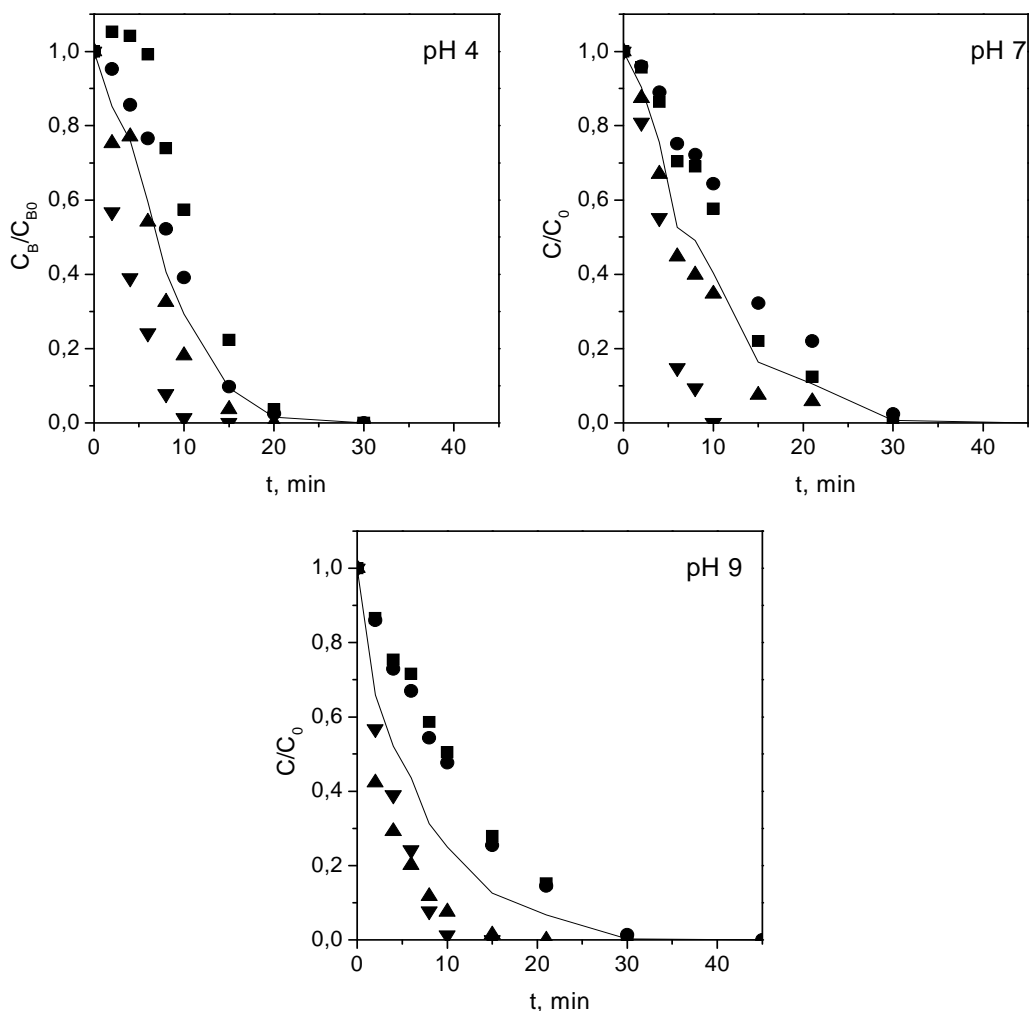
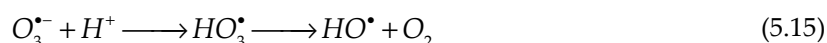


Figura 5.26. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los compuestos farmacéuticos durante la ozonización fotocatalítica de la mezcla. Influencia del pH (ensayos OZFC-1, OZFC-5 y OZFC-6). Símbolos: ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP; líneas: $\Sigma C_B / \Sigma C_{B0}$. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

Mediante el ajuste de los datos correspondientes a estas experiencias a la expresión (5.34), se ha obtenido para los sistemas O_3/UVA y $O_3/TiO_2/UVA$ un valor del cociente $k_{Obs} \text{ pH } 4 / k_{Obs} \text{ pH } 7$ de 0,89 y 0,95, respectivamente. Teniendo en cuenta que, tal como refleja la Figura 5.22, a pH 7 la presencia del TiO_2 no parece influir en la constante k_{Obs} en el rango de valores R_0 estudiado, estos resultados indican que a pH 4 la velocidad global a la que se degradan los compuestos mediante ozonización fotocatalítica coincide prácticamente con la obtenida a pH 7 y es ligeramente superior a la observada en ausencia de TiO_2 en condiciones ácidas. La explicación a estos resultados podría encontrarse, tal como se expuso en el apartado 5.1.3, en el desarrollo en estas

condiciones de las reacciones (5.14) y (5.15), de manera que existiría una cierta contribución de los radicales HO^\bullet a la degradación de los contaminantes.



Por otra parte, el cociente $k_{Obs} \text{ pH } 9/k_{Obs} \text{ pH } 7$ para los sistemas O_3/UVA y $O_3/TiO_2/UVA$ resulta ser de 1,6 y 1,13, respectivamente, lo que deja entrever un cierto efecto negativo de la presencia de TiO_2 en la eliminación de los compuestos farmacéuticos en condiciones alcalinas. Aunque sería interesante y conveniente realizar un estudio exhaustivo sobre este aspecto, la explicación podría encontrarse en que en condiciones alcalinas y presencia de TiO_2 , el ozono descompone, al menos en parte, en especies que por su reactividad o concentración degradan los compuestos de partida con velocidades inferiores a la correspondiente al ozono molecular, el cual sería nuevamente el principal responsable de la degradación inicial de los contaminantes seleccionados.

En lo que respecta a la influencia del pH en la evolución del contenido en PT a lo largo de los ensayos de ozonización y ozonización fotocatalítica, la misma se muestra en la Figura 5.27. Nótese que los resultados mostrados para la ozonización fotocatalítica y ozonización fotocatalítica no son comparables entre sí puesto que la concentración inicial de los contaminantes fue distinta en cada sistema.

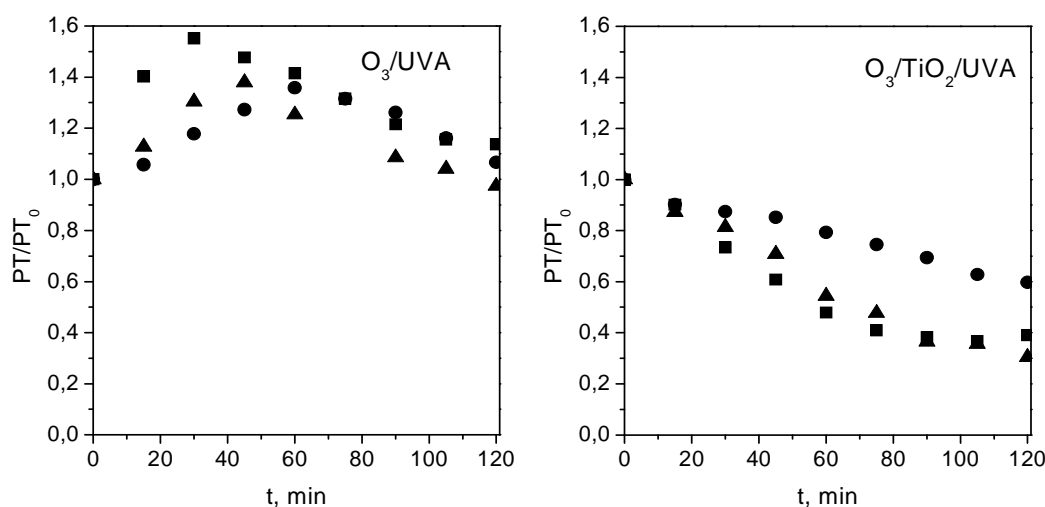


Figura 5.27. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de PT durante la ozonización y ozonización fotocatalítica de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Influencia del pH. Símbolos: ■ pH 4 (ensayos OZ-7 y OZFC-5); ● pH 7 (ensayos OZ-3 y OZFC-1); ▲ pH 9 (ensayos OZ-8 y OZFC-6). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

En la Figura 5.27 llama la atención en el caso del sistema O₃/UVA el elevado aumento del contenido en PT al inicio de la experiencia realizada a pH 4. Puesto que de acuerdo con la Figura 5.25 durante los primeros 20 min sólo tuvo lugar la desaparición de TMP (su reactividad frente al ozono en condiciones ácidas es varios órdenes de magnitud superior a la del resto de compuestos (ver Tabla 4.18 y Tabla 4.21 del Capítulo 4)), los intermedios polifenólicos generados al inicio proceden sin duda alguna de la degradación de este contaminante. Atendiendo a la estructura de TMP (ver Tabla 4.4 del Capítulo 4), estos resultados indican que el ataque inicial del ozono sobre la molécula de TMP conduce a la hidroxilación del anillo aromático presente en su estructura [69]. En la Figura 5.27 se observa, además, que la ozonización conduce en sus inicios y con independencia del pH de trabajo, a un aumento en el contenido en PT hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual el orden de velocidad de desaparición coincide, de acuerdo con las relaciones entre k_{Obs} a distinto pH obtenidas, con el observado para los compuestos de partida, esto es, $pH\ 4 \sim pH\ 7 < pH\ 9$. Nuevamente, esto sería indicativo de que, al igual que los compuestos farmacéuticos, los intermedios fenólicos estarían siendo degradados a través de su reacción directa con el ozono molecular.

Por su parte, la velocidad de reducción de contenido en PT mediante ozonización fotocatalítica fue: $pH\ 4 \sim pH\ 9 > pH\ 7$, mientras que la velocidad global de desaparición de los compuestos iniciales fue, de acuerdo con los valores de k_{Obs} obtenidos en estos ensayos ($k_{Obs}\ pH\ 4/k_{Obs}\ pH\ 7 = 0,95$; $k_{Obs}\ pH\ 9/k_{Obs}\ pH\ 7 = 1,13$), prácticamente independiente del pH de trabajo. Teniendo en cuenta estos resultados, en la desaparición de los intermedios fenólicos participarían, además del ozono molecular, otras especies generadas en condiciones ácidas y alcalinas por interacción entre el TiO₂ y el ozono en presencia de luz UVA.

Sin duda alguna, la sinergia entre sistemas y la fuerte influencia del pH en la misma queda claramente patente al comparar la evolución del contenido en COT en presencia/ausencia de catalizador. Así, en la Figura 5.28 se muestra dicha evolución a lo largo de las experiencias de ozonización fotocatalítica mostradas en la Figura 5.26, junto con la correspondiente al ensayo de ozonización OZ-2 realizado en idénticas condiciones y a pH 7 (ver Tabla 5.8).

De dicha figura se deduce que, si bien la ozonización fotocatalítica condujo en todos los casos a reducciones de COT superiores al 50% tras 120 min de tratamiento, la eficacia del proceso en términos de velocidad de mineralización resulta ser superior en condiciones ácidas (pH 4), seguido de condiciones alcalinas (pH 9) y condiciones neutras (pH 7). Por su parte, la velocidad y grado de mineralización alcanzados mediante ozonización (ensayo OZ-2) son claramente inferiores a los obtenidos en presencia de TiO₂. En conclusión, la combinación de ambos sistemas potencia la eliminación de PT y, en mayor medida, de COT, lo que significa que a la degradación

de intermedios y su mineralización contribuyen los radicales HO \cdot generados por interacción entre ambos sistemas, favorecida en condiciones ácidas y alcalinas.

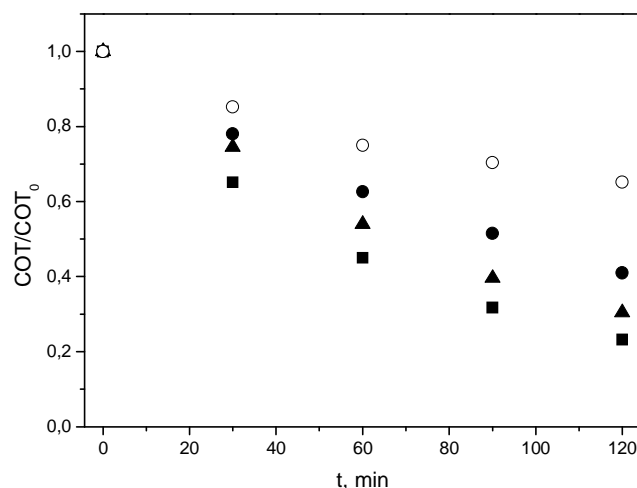


Figura 5.28. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de COT durante la ozonización y ozonización fotocatalítica de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Influencia del pH. Símbolos: ■ pH 4 (ensayo OZFC-5); ● pH 7 (ensayo OZFC-1); ▲ pH 9 (ensayo OZFC-6); ○ pH 7 (ensayo OZ-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

Finalmente, con el objetivo de comparar la eficacia de la ozonización y la ozonización fotocatalítica en términos de aprovechamiento de ozono, se ha calculado el consumo de ozono específico por mol de COT eliminado (η_{COT} , mol O $_3$ consumido por mol de COT mineralizado), a lo largo de los ensayos realizados a diferente pH. Teniendo en cuenta que la concentración de ozono en disolución fue en todos los casos despreciable, dicho parámetro puede determinarse mediante la aplicación de la ecuación (5.41):

$$\eta_{COT} = \frac{\left[\int_0^t C_{O_3ge} dt - \int_0^t C_{O_3gs} dt \right] Q_g}{[COT]_{t=0} - [COT]_{t=t}} V \quad (5.41)$$

en la que C_{O_3ge} y C_{O_3gs} se refieren a la concentración de ozono en el gas de entrada y salida, respectivamente.

La evolución con el tiempo de η_{COT} en las experiencias de ozonización y de ozonización fotocatalítica realizados a pH 4, 7 y 9 se representa en la Figura 5.29, en la que se observa que en el rango de pH ensayado el valor de η_{COT} correspondiente a la ozonización fue de 7–9 mol O $_3$ por mol de COT eliminado, encontrándose el óptimo en condiciones alcalinas debido a la mayor

reactividad frente al ozono de los intermedios generados y/o a la contribución de los radicales HO procedentes de la descomposición del ozono en esas condiciones. En presencia de TiO₂ (ozonización fotocatalítica) el consumo específico de ozono fue claramente inferior y siguió el orden: pH 4 ($\eta_{COT} \sim 1$) \ll pH 9 ($\eta_{COT} \sim 4$) < pH 7 ($\eta_{COT} \sim 5,5$). Llama la atención el valor obtenido en condiciones ácidas que, sin lugar a dudas, estaría relacionado con la formación del radical ozónido por interacción entre los sistemas simples a través de la reacción (5.14).

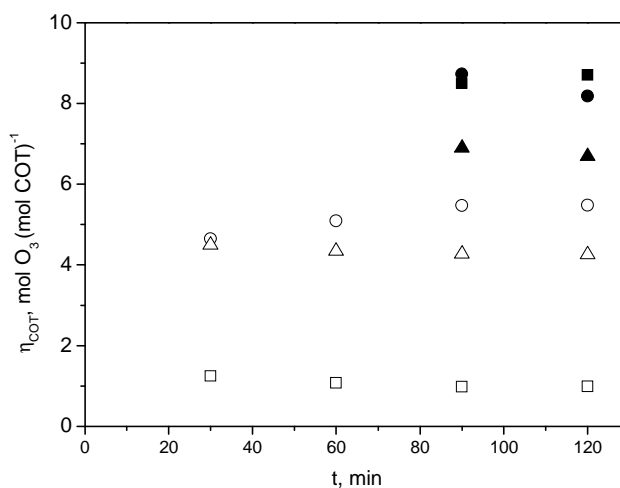


Figura 5.29. Consumo de ozono en la mineralización (η_{COT}) durante la ozonización fotolítica (símbolos rellenos) y la ozonización fotocatalítica (símbolos huecos) de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Influencia del pH. Símbolos: ■ pH 4 (ensayos OZ-7 y OZFC-5); ● pH 7 (ensayos OZ-3 y OZFC-1); ▲ pH 9 (ensayos OZ-8 y OZFC-6). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.10.

Por tanto, además de la sinergia entre sistemas ya comentada en términos de velocidad eliminación tanto de los intermedios fenólicos que se generan como del contenido en COT, desde el punto de vista del aprovechamiento de ozono y, con ello, de la economía del proceso, puede concluirse que la ozonización fotocatalítica es mucho más eficiente que la ozonización, siendo dicha eficiencia máxima en condiciones ácidas gracias al mayor desarrollo de las reacciones (5.14) y (5.15).

5.3.6. Determinación de las especies involucradas en la degradación de ofloxacina en agua mediante el sistema TiO₂/UVA

Una vez finalizado el estudio de la eficacia de los distintos sistemas, solos o en combinación, en la degradación de una mezcla de ATN, HCT, OFX y TMP en agua, se ha considerado conveniente, a la vista de los resultados expuestos en el apartado 5.3.4, realizar un estudio más profundo al objeto de elucidar la naturaleza de las especies que intervienen en la degradación

fotocatalítica de OFX. Tal como se expuso en dicho apartado la degradación de OFX, a diferencia de lo que ocurre con el resto de compuestos seleccionados, no parece transcurrir a través de su oxidación por parte de los radicales HO \cdot que puedan estar generándose durante el proceso fotocatalítico. Además, los resultados dejan entrever que la presencia de OFX inhibe la formación de dichos radicales y por tanto la degradación del resto de contaminantes.

De acuerdo con el mecanismo dado por las reacciones (5.1) a (5.13), los compuestos (orgánicos e inorgánicos) que existan en el medio podrían, en función de su naturaleza y concentración, ser oxidados por huecos positivos (reacción (5.2)), y/o ser reducidos por los electrones fotogenerados y/o reaccionar con el radical superóxido e/o hidroperóxido. Más aún, tampoco puede descartarse, tal como se expuso en el apartado 5.3.2 de este Capítulo, que la degradación de OFX transcurra a través de un mecanismo en el que participe en cierta medida el oxígeno singlete [49].

Teniendo en cuenta lo anterior, con el objetivo de determinar la naturaleza de las especies involucradas en la eliminación de OFX mediante el sistema TiO $_2$ /UVA, se ha llevado a cabo una nueva serie experimental de degradación fotocatalítica del antibiótico en ausencia y presencia de sustancias capaces de reaccionar con las distintas especies. Así, se ha estudiado la influencia de la presencia de agentes inhibidores (i.e., secuestrantes) de radicales hidroxilo (*tert*-butanol y 2-propanol); sustancias dadoras de electrones capaces de reaccionar con los huecos positivos (h^+) (yoduro de potasio y oxalato de sodio); sustancias aceptoras de electrones (e^-) (oxígeno, peróxido de hidrógeno y piruvato); especies secuestrantes del ión radical superóxido (O $_2^{\cdot-}$) (p-benzoquinona y Tiron); y sustancias que presentan una alta reactividad frente al oxígeno singlete (1O_2) (azida de sodio). Las condiciones experimentales en las que se realizaron estos ensayos se recogen en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Ensayos de degradación fotocatalítica de OFX realizados en la determinación de las especies involucradas en el proceso.

Ensayo	C _{OFX} , mgL ⁻¹	pH ₀	pH ₁	Aire	C _{BuOH} , M	C _{2PrOH} , M	C _{K₂} , M	C _{Coal} , M	C _{HO₂S} , M	C _{N₂N₃} , M	C _{SO₃S} , M	CH _{2O₂} , M	C _{P-BQ} , M	C _{Trimy} , M	C _{Br₂} , M
FC-OFX-1 ⁽¹⁾	5	7,26	6,54	Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-2	2,5	7,36	6,43	Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-3	0	7,16	6,9	Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-4	0	7,21	6,8	Si	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-5	5	7,14	6,5	Si	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-6	5	6,88	6,45	Si	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-7	5	7,11	6,00	Si	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-8	5	7,34	6,08	Si	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-9	5	7,30	6,00	Si	-	-	2,0×10 ⁺⁴	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-10	5	7,11	7,07	Si	-	-	2,8×10 ⁺⁴	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-11	5	7,15	6,34	Si	0,1	-	2,8×10 ⁺⁴	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-12	5	7,17	6,78	Si	-	-	-	10 ³	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-13 ⁽²⁾	5	7,27	7,25	Si	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-14 ⁽²⁾	5	7,27	7,27	Si	0,1	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-15	5	7,46	7,01	Si	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-
FC-OFX-16	5	7,46	7,03	Si	-	0,25	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-
FC-OFX-17	5	7,20	5,88	No	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-18	5	7,58	6,98	N ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-19	5	7,43	4,01	Si	-	-	-	-	-	-	6,6×10 ⁺⁴	-	-	-	-
FC-OFX-20	5	7,44	4,17	Si	-	-	-	-	-	-	2,6×10 ³	-	-	-	-
FC-OFX-21	5	7,23	6,05	Si	-	-	-	-	-	-	-	8,0×10 ⁺⁴	-	-	-
FC-OFX-22	5	7,62	6,25	Si	-	-	-	-	-	-	-	3,5×10 ³	-	-	-

⁽¹⁾ Ensayo de control realizado por quintuplicado; ⁽²⁾ sin HClO₄/ClO₄⁻; I₀ = 7,3×10⁷ einstein s⁻¹; V = 3 L; C_{HO₂S} = 0,1 gL⁻¹; I = 0,03 M (tampón HClO₄/ClO₄⁻); T = 20-22 °C.

Tabla 5.13 (continuación). Ensayos de degradación fotocatalítica de OFX realizados en la determinación de las especies involucradas en el proceso.

Ensayo	C _{OFX} , mgL ⁻¹	pH ₀	pH _t	Aire	C _{EtOH} , M	C _{2-PrOH} , M	C _{Et} , M	C _{OH} , M	C _{CO₂} , M	C _{NH₃} , M	C _{SO₂} , M	C _{HCO₂} , M	C _{p-HO} , M	C _{Trm} , M	C _{Tr} , M
FC-OFX-23	5	7,20	6,51	Sí	-	-	-	-	1,5×10 ⁻²	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-24	5	6,98	5,88	Sí	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5×10 ⁻⁵	-	-
FC-OFX-25	5	7,05	6,15	Sí	-	-	-	-	-	-	-	-	10 ⁻³	-	-
FC-OFX-26	5	7,08	7,01	Sí	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	2×10 ⁻⁵	-
FC-OFX-27	5	7,22	6,54	Sí	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-	2×10 ⁻⁵	-
FC-OFX-28	5	2,00	2,00	Sí	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-OFX-29	5	7,39	6,28	Sí	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5×10 ⁻⁴
FC-OFX-30	5	7,44	6,49	Sí	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10 ⁻³
FC-OFX-31	5	7,05	6,72	Sí	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01
FC-OFX-32 ^(e)	5	7,70	5,98	Sí	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^(e) Adsorción previa en la oscuridad durante 30 minutos. I₀ = 7,3×10⁻⁷ einstein s⁻¹; V = 3 L; C_{HCO₂} = 0,1 gL⁻¹; I = 0,03 M (tampón HClO₂/ClO₂); T = 20-22 °C.

a) Experiencias de control

Durante el tiempo en que se llevó a cabo la experimentación recogida en este apartado se realizaron, a intervalos de 3-4 semanas, un total de 5 experiencias de control en idénticas condiciones (experiencia FC-OFX-1, ver Tabla 5.13). En la Figura 5.30 se muestra la evolución (valores medios y desviaciones) de la concentración de OFX, polifenoles totales (PT, expresados como equivalentes de OFX) y H₂O₂ (determinada mediante el método de análisis propuesto por Masschelein y col. [70], ver apartado 3.3.1.o), a lo largo de estos ensayos. Como se observa en la figura, las experiencias condujeron a resultados prácticamente idénticos, de manera que puede considerarse, por una parte que los resultados son reproducibles; y por otra, que la intensidad de la luz emitida por las lámparas empleadas se mantuvo prácticamente invariable durante el tiempo que duró el trabajo experimental.

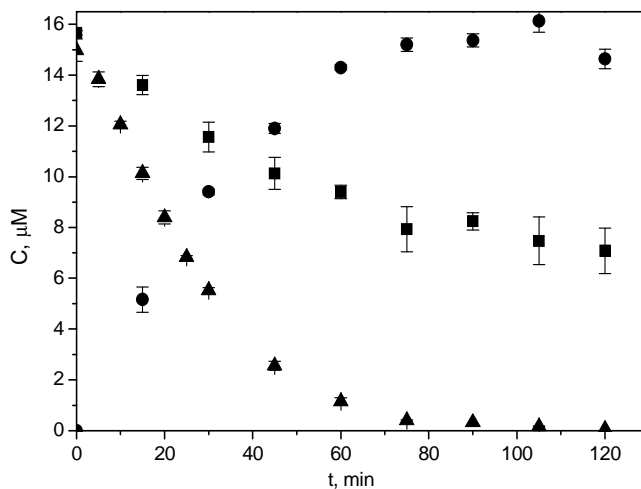
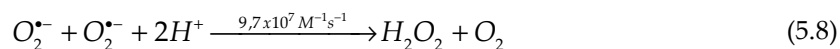
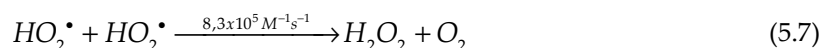
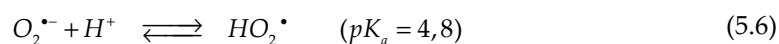


Figura 5.30. Evolución con el tiempo de la concentración de distintas especies durante la degradación fotocatalítica de OFX: experiencias-control (ensayo FC-OFX-1). Símbolos: ▲ OFX; ■ PT; ● H₂O₂. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

En lo que respecta a la evolución de los parámetros representados en la figura anterior, se observa que la disminución de la concentración de OFX a lo largo del tiempo lleva aparejada, aunque en menor grado, una reducción de PT, así como un aumento en la concentración de peróxido de hidrógeno. La velocidad de eliminación de PT (medidos como equivalentes de OFX) es muy inferior (aproximadamente la mitad) a la de desaparición de OFX, de lo que se deduce claramente que la degradación fotocatalítica de OFX da lugar a la aparición de intermedios fenólicos, aspecto discutido en apartados anteriores. Por su parte, el H₂O₂ se acumula en el medio hasta alcanzar un valor similar a la concentración inicial de OFX (~ 1,5×10⁻⁵ M). Más aún,

por cada mol de OFX que se elimina se genera aproximadamente un mol de H_2O_2 , que se va acumulando en el medio y no empieza a desaparecer hasta que la eliminación de OFX ha sido prácticamente completa. Esto indicaría que, una vez desaparecido el antibiótico, el H_2O_2 empieza a ser consumido a través de alguna reacción.

La generación de H_2O_2 durante la degradación fotocatalítica de OFX puede tener diversos orígenes. Así, de acuerdo con el mecanismo formado por las reacciones (5.2) a (5.13), la fotoexcitación del semiconductor puede conducir a la formación de H_2O_2 a través de (5.1) y (5.5) a (5.8). Además, podría generarse H_2O_2 por fotólisis de OFX [49] (ver Figura 5.7).



Con el objetivo de esclarecer el origen del H_2O_2 , se realizó una experiencia trabajando en idénticas condiciones que en el ensayo de control pero reduciendo a la mitad la concentración inicial de OFX ($7 \times 10^{-6} M \sim 2,5 \text{ mgL}^{-1}$; ensayo FC-OFX-2). Los resultados obtenidos en esta experiencia junto con los correspondientes al ensayo de control (FC-OFX-1) se muestran en la Figura 5.31, en la que se ha representado la concentración eliminada de OFX ($C_{OFX0} - C_{OFX}$) y la concentración de peróxido de hidrógeno en cada instante.

Como refleja dicha figura, la relación entre los moles de OFX eliminados y los moles de H_2O_2 formados fue, con independencia de la concentración inicial de OFX, de aproximadamente 1 y, además, la concentración de H_2O_2 no empieza a disminuir hasta que el antibiótico ha desaparecido por completo.

Teniendo en cuenta estos resultados, las reacciones (5.7) y (5.8) no parecen ser las principales responsables de la generación de peróxido de hidrógeno, en cuyo caso se esperaría un perfil de concentración de peróxido de hidrógeno similar con independencia de la concentración inicial de OFX. Por el contrario, los resultados apuntan a que tanto la presencia de OFX como su concentración son factores determinantes en la generación de H_2O_2 .

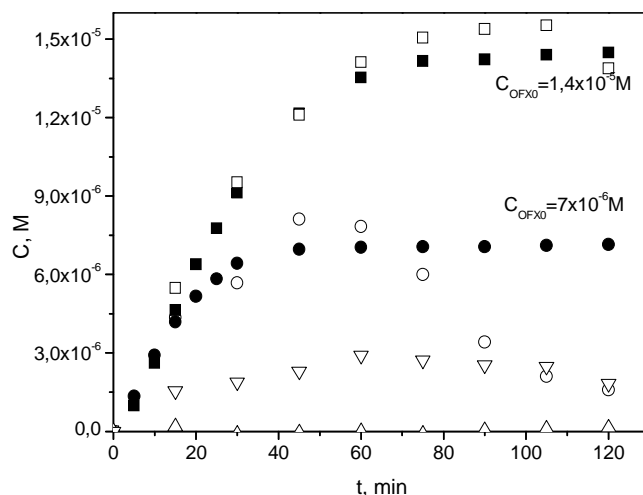
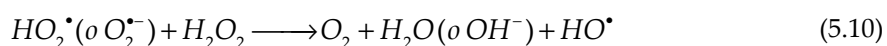
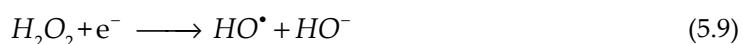
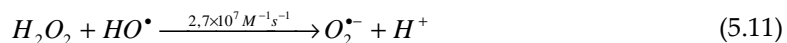


Figura 5.31. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX (símbolos rellenos) y de la concentración de H₂O₂ (símbolos huecos) durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la concentración inicial de OFX. Símbolos: ■ C_{B0} = 5 mgL⁻¹ (ensayo FC-OFX-1, control); ● C_{B0} = 2,5 mgL⁻¹ (ensayo FC-OFX-2); ▲ C_{B0} = 0 mgL⁻¹ (ensayo FC-OFX-3); ▼ C_{B0} = 0 mgL⁻¹; C_{t-BuOH} 0,1 M (ensayo FC-OFX-4). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

Con el objetivo de confirmar esta idea, se realizaron dos nuevos ensayos: uno en ausencia de cualquier compuesto orgánico (FC-OFX-3); y otro en ausencia de OFX pero añadiendo al medio *tert*-butanol (t-BuOH) en concentración 0,1 M (FC-OFX-4).

De acuerdo con la evolución de la concentración de H₂O₂ a lo largo de ambos ensayos, mostrada junto con la correspondiente a las experiencias FC-OFX-1 y FC-OFX-2 en la Figura 5.31, la fotocatalisis en ausencia de cualquier compuesto orgánico (FC-OFX-3) conduce a concentraciones de H₂O₂ en el medio prácticamente nulas (inferiores al límite de detección del método, 0,01 mgL⁻¹ < 3×10⁻⁷ M, [70]). Esto significa que en caso de que la formación de peróxido tenga lugar a través de (5.7) y (5.8) en una concentración apreciable, en las condiciones en las que se ha realizado este ensayo el H₂O₂ descompondría rápidamente a través de (5.10) y/o (5.11). La descomposición a través de (5.9) puede descartarse si se tiene en cuenta que la disolución se encuentra saturada de aire (C_{O2} ~ 8 mgL⁻¹ < 2,5×10⁻⁴M) y que la constante cinética de la semi-reacción de captación de electrones por parte del oxígeno molecular es de 1,9×10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ ([71]), prácticamente el doble de la correspondiente a la de captación de electrones por el propio peróxido de hidrógeno (1,1×10¹⁰ M⁻¹s⁻¹, [71]).





En lo que respecta a la experiencia realizada en ausencia de OFX y presencia de t-butanol 0,1M (FC-OFX-4), en la Figura 5.31 se observa que el H₂O₂ se acumula en el medio hasta alcanzar un valor estacionario de concentración ~ 3×10⁻⁶ M, muy inferior al observado en las experiencias realizadas en presencia de OFX, lo que refuerza la idea de que la fotocatálisis de OFX conduce a la generación de H₂O₂. Por su parte, el H₂O₂ generado durante la degradación fotocatalítica de t-BuOH podría proceder de las reacciones (5.7) y (5.8) y, a diferencia de lo observado en la experiencia en ausencia de cualquier compuesto orgánico (FC-OFX-3), estaría siendo estabilizado en el medio gracias al consumo de radicales hidroxilo por el propio t-BuOH, evitando que el H₂O₂ descomponga a través de (5.11). Además de lo anterior, puede ocurrir que la degradación fotocatalítica de t-BuOH conduzca a la aparición de H₂O₂ como subproducto, si bien no se ha encontrado en la bibliografía información que avale esta hipótesis.

Teniendo en cuenta lo comentado en los párrafos anteriores a la vista de los resultados mostrados en la Figura 5.30 y Figura 5.31, puede concluirse que la formación de H₂O₂ durante la degradación fotocatalítica de OFX está directamente relacionada con la presencia del antibiótico y su concentración en el medio. Si se asume que el mecanismo a través del cual discurre este proceso es de naturaleza similar al propuesto por Cuquerella y col. [49] para la fotólisis de OFX (Figura 5.6), la combinación de TiO₂ y radiación UVA favorecería la excitación de OFX (es decir, la aparición de ¹OFX*), la formación de oxígeno singlete y/o la aparición del radical catión OFX⁺, con la posterior generación de H₂O₂.

b) Influencia de la presencia de secuestradores del radical hidroxilo

Con el fin de determinar la implicación del radical hidroxilo (HO[•]) en la degradación fotocatalítica de OFX, se llevaron a cabo ensayos añadiendo al medio de reacción dos alcoholes distintos: *tert*-butanol (t-BuOH) y 2-propanol (2-PrOH). La constante cinética de reacción entre t-BuOH y el radical hidroxilo es de 6,2×10⁸ M⁻¹s⁻¹, siendo de 2×10⁹ M⁻¹s⁻¹ en el caso de la reacción entre 2-PrOH y el radical HO[•] [72]. Por otra parte, se ha demostrado que el t-BuOH no se adsorbe significativamente sobre el TiO₂ mientras que el 2-PrOH, por su menor tamaño, puede adsorberse en mayor grado [73]. Por lo tanto, mientras que t-BuOH sólo reaccionará con los HO[•] existentes en el seno de la disolución, el 2-PrOH puede reaccionar con los HO[•] existentes tanto en el seno de la disolución como en la superficie del catalizador. Más aún, dada su capacidad de actuar como dador de electrones, el 2-PrOH también puede reaccionar con los h⁺ generados en la superficie ([74], [75]).

- Influencia de la presencia de t-BuOH

Para estudiar la influencia de la presencia de t-BuOH en la degradación fotocatalítica de OFX, se realizaron ensayos añadiendo al medio de reacción distintas concentraciones de t-BuOH: 0,01 M (FC-OFX-5) y 0,1 M (FC-OFX-6). Las condiciones experimentales se recogen en la Tabla 5.13.

La evolución de la concentración de OFX a lo largo de estas experiencias, junto con la correspondiente al ensayo de control (FC-OFX-1), se muestra en la Figura 5.32. En ella se observa que la presencia de este alcohol no ejerce efecto alguno en la degradación de OFX, es decir, en las condiciones ensayadas la participación de radicales HO[•] en disolución en la eliminación de OFX (reacción (5.13)) es despreciable, lo que confirma la hipótesis ya planteada en el apartado 5.3.4 de este capítulo.

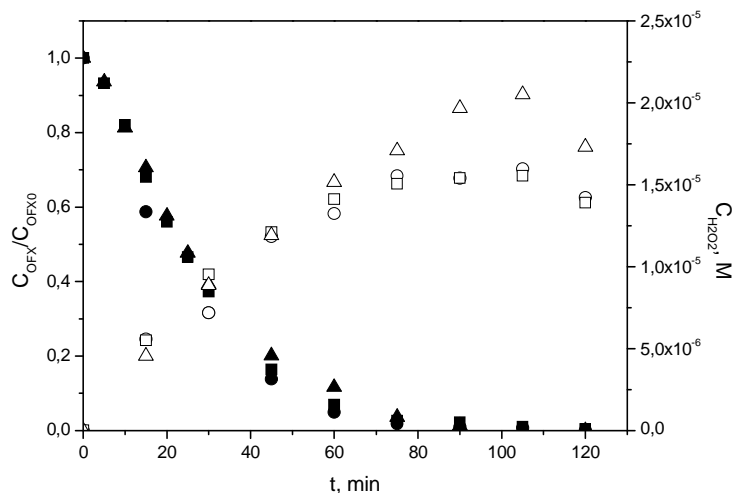


Figura 5.32. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX (símbolos rellenos) y de la concentración de H₂O₂ (símbolos huecos) durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la presencia de t-BuOH. Símbolos: ■ C_{t-BuOH0} = 0 M (ensayo FC-OFX-1, control); ● C_{t-BuOH0} = 0,01 M (ensayo FC-OFX-5); ▲ C_{t-BuOH0} = 0,1 M (ensayo FC-OFX-6). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

En la Figura 5.32 se observa además cómo durante los primeros 45 min de reacción la evolución de la concentración de H₂O₂ con el tiempo fue prácticamente idéntica para las experiencias efectuadas en presencia y ausencia de t-BuOH, mientras que a partir de ese instante hay una mayor acumulación de H₂O₂ en el medio en el ensayo en el que se añadió mayor concentración de t-BuOH (0,1 M), alcanzando un valor máximo a los 105 min. La diferencia entre la máxima concentración obtenida en los ensayos realizados en ausencia de t-BuOH y en presencia de t-BuOH 0,1 M fue de 4×10⁻⁶ M, valor muy próximo a la concentración de H₂O₂ observada en el ensayo realizado con la misma concentración de alcohol pero en ausencia de

OFX (experiencia FC-OFX-4, ver Figura 5.31), por lo que dicha diferencia podría estar relacionada con la presencia del alcohol.

- Influencia de la presencia de 2-PrOH

Para estudiar la influencia de la presencia de 2-PrOH se llevaron a cabo experiencias de degradación fotocatalítica de OFX añadiendo al medio 2-PrOH en concentración 0,1 M (FC-OFX-7) y 0,25 M (FC-OFX-8), en las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 5.13. La evolución de la concentración de OFX y de H_2O_2 a lo largo de estas experiencias, junto con la correspondiente al ensayo de control (FC-OFX-1), se muestra en la Figura 5.33.

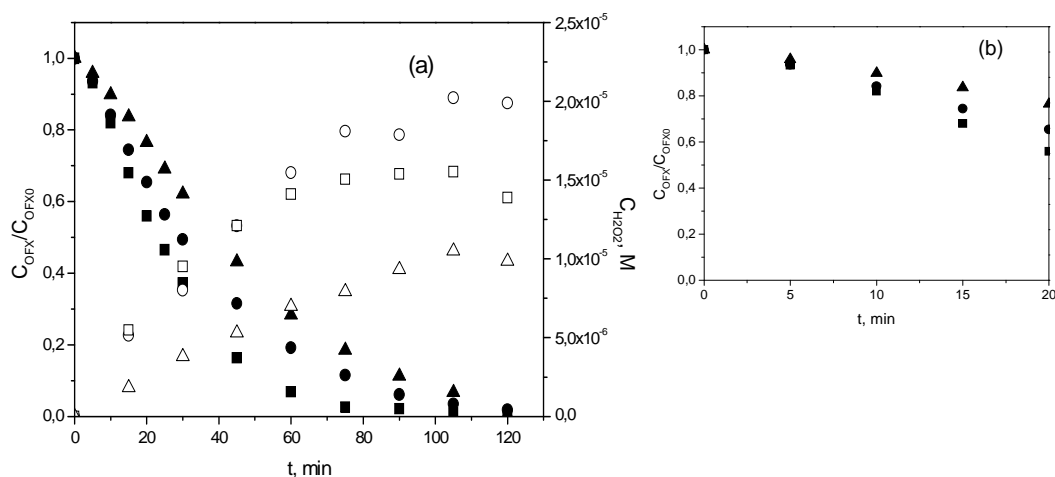


Figura 5.33. (a) Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX (símbolos rellenos) y de la concentración de H_2O_2 (símbolos huecos) durante su degradación fotocatalítica; (b) ampliación del tramo inicial de la evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX. Influencia de la presencia de 2-PrOH. Símbolos: ■ $C_{2-PrOH_0} = 0$ M (ensayo FC-OFX-1, control); ● $C_{2-PrOH_0} = 0,1$ M (ensayo FC-OFX-7); ▲ $C_{2-PrOH_0} = 0,25$ M (ensayo FC-OFX-8). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

De acuerdo con la figura anterior, la presencia de 2-PrOH ejerce un cierto efecto negativo en la degradación de OFX, esto es, la velocidad de degradación fotocatalítica de OFX resulta ser tanto menor cuanto mayor fue la concentración de 2-PrOH añadida al medio. Puesto que, de acuerdo con lo discutido en el apartado anterior, puede descartarse que a la degradación de OFX contribuyan los radicales $HO\cdot$ en disolución, estos resultados indicarían la posible participación, entre otras vías, de la reacción entre OFX y los $HO\cdot$ existentes en la superficie del catalizador (reacción (5.12); y/o la reacción entre OFX y los huecos positivos creados en la superficie (reacción (5.2)), dada la capacidad de 2-PrOH de adsorberse y reaccionar con ambas especies.





Para que tanto OFX como 2-PrOH participen en las reacciones (5.2) y (5.12) es necesario que se adsorban sobre el catalizador, lo que explicaría el periodo de inducción observado en la eliminación de OFX durante el transcurso de estas experiencias (ver Figura 5.33.b), puesto que se requiere un cierto tiempo de contacto entre la disolución y el catalizador para que la adsorción tenga lugar.

Por otra parte, de acuerdo con la Figura 5.33 la evolución de la concentración de H₂O₂ en estos ensayos depende de la concentración de 2-PrOH empleada. Así, en la experiencia en la que se añadió 2-PrOH en concentración 0,25 M la relación entre la concentración de H₂O₂ generada y de OFX eliminada fue de ~ 0,7 mol H₂O₂ por mol OFX, inferior a la obtenida al trabajar con menor concentración del alcohol o ausencia del mismo (~ 1 mol H₂O₂ por mol OFX). Este resultado podría indicar que: i) en presencia de 2-PrOH 0,25 M se estuviera favoreciendo la descomposición del H₂O₂ a través de (5.9), lo que a su vez implicaría que, de alguna forma, el 2-PrOH en exceso inhibe la actuación de O₂ comoceptor de *e* al impedir parcialmente su adsorción; y/o ii) conforme aumenta la concentración del alcohol favorece la descomposición del H₂O₂ que se esté generando a través de su reacción con 2-PrOH o con algún intermedio de su oxidación.

c) Influencia de la presencia de sustancias dadoras de electrones

Con el fin de dilucidar la posible participación de la reacción (5.2) en la degradación de OFX (esto es, su oxidación por parte de los huecos positivos generados en la fotoexcitación del semiconductor), se llevaron a cabo ensayos en presencia de dos especies donantes de electrones: el anión yoduro (como yoduro de potasio, KI) y el anión oxalato (como oxalato de sodio, Na₂C₂O₄), sustancias ambas capaces, una vez adsorbidas sobre la superficie del catalizador, de reaccionar con los huecos positivos (*h*⁺) ([14], [74], [76], [77]).

- Influencia de la presencia de I

Para estudiar la influencia de la presencia de I en la degradación fotocatalítica de OFX se llevaron a cabo experiencias añadiendo al medio distintas concentraciones de KI: 2×10⁻⁴ M (FC-OFX-9) y 2,8×10⁻⁴ M (FC-OFX-10). Además, se realizó otro ensayo en presencia de KI 2,8×10⁻⁴ M y t-BuOH 0,1 M (FC-OFX-11). Las condiciones de trabajo se recogen en la Tabla 5.13.

La evolución de la concentración de OFX a lo largo de estas experiencias, junto con la correspondiente al ensayo de control (FC-OFX-1), se muestra en la Figura 5.34.

En la figura se observa que la velocidad de degradación de OFX fue la misma en todas las experiencias durante los primeros 5 minutos de reacción, momento a partir del cual la presencia de KI ejerce un efecto negativo en la velocidad de desaparición del antibiótico, si bien dicho efecto fue similar para las dos concentraciones de KI ensayadas.

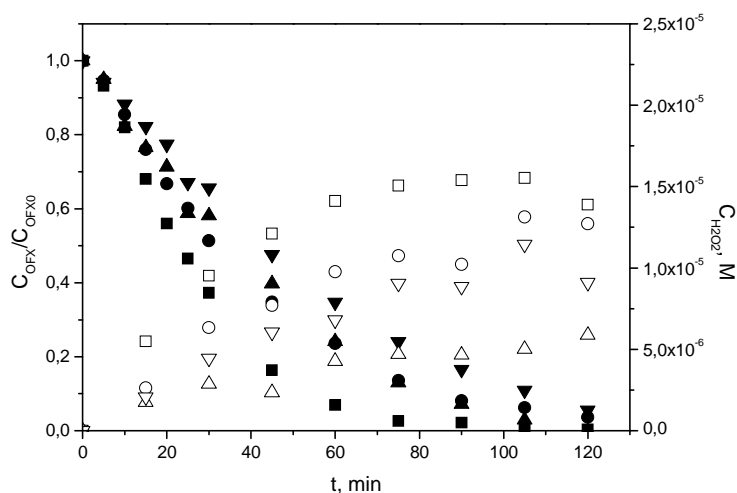


Figura 5.34. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX (símbolos rellenos) y de la concentración de H_2O_2 (símbolos huecos) durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la presencia de KI. Símbolos: ■ $C_{\text{KI}0} = 0 \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-1, control); ● $C_{\text{KI}0} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-9); ▲ $C_{\text{KI}0} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-10); ▼ $C_{\text{KI}0} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{t-BuOH}0} = 0,1 \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-11). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

Estos resultados apuntan a la participación de h^+ en la degradación de OFX, aunque no sería la única especie implicada en el proceso global puesto que, aunque a menor velocidad, en presencia de KI el contaminante sigue siendo eliminado hasta su completa desaparición.

Para poder establecer de forma definitiva la participación de los h^+ mediante el empleo de I⁻, es importante considerar la reactividad de este anión con otras especies que puedan estar generándose en el medio durante el proceso fotocatalítico. Así, de forma similar a los h^+ , los radicales HO \cdot (tanto adsorbidos como en disolución) son capaces de oxidar los iones yoduro (adsorbidos o en disolución) a yodo molecular (I_2), que se combina con el ión I⁻ dando lugar a la formación del ión I_3^- [78]. A su vez, tanto I_2 como I_3^- pueden ser reducidos a I⁻ en su reacción con el ión radical superóxido generado a través de (5.5), de manera que la extensión de las reacciones (5.7), (5.8) y (5.10) puede verse disminuida y, con ello, la concentración de radical HO \cdot . Más aún, dado que la presencia del ión radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ sería necesaria en caso de que la degradación de OFX

tenga lugar aunque sea parcialmente a través de un mecanismo similar al mostrado en la Figura 5.6, la aparición de I_2/I_3^- podría ejercer un efecto negativo en la eliminación del antibiótico.

Por otro lado, aunque la constante de reacción del I^- con los e^- es muy baja ($< 2,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, [71]), el par I_2/I_3^- podría actuar como aceptor de e^- ($k = 5,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k = 3,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, para I_2 e I_3^- , respectivamente, [71]), compitiendo con las reacciones (5.5) y (5.9) y provocando una disminución del rendimiento en la formación de radicales HO^\bullet y $O_2^{\bullet-}$. Si bien, de acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado anterior, puede descartarse la participación de los HO^\bullet existentes en el seno de la disolución en la degradación de OFX, en caso de que los radicales $O_2^{\bullet-}$ y/o los e^- participen en la eliminación del antibiótico el efecto negativo de la presencia de KI no podría achacarse únicamente al papel del I^- como captador de huecos positivos o a su reacción con HO^\bullet adsorbidos.

Finalmente, si bien la absorbancia en el espectro UVA es despreciable para I_2 y nula para I^- , el ión I_3^- absorbe fuertemente en esta zona del espectro (máximo a 352 nm, $\epsilon_{350} = 2,76 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; [79]). Debido a lo anterior, la aparición de I_3^- en el medio podría, por una parte atenuar la cantidad de radiación que llega a la superficie del catalizador disminuyendo el rendimiento de la fotocatalisis; y por otra, favorecer el desarrollo de reacciones fotoquímicas secundarias.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, para minimizar en lo posible la formación de I_2/I_3^- a partir de la oxidación del I^- por parte de los radicales HO^\bullet existentes en el seno de la disolución (y con ello minimizar también las reacciones paralelas asociadas a la formación de I_2/I_3^- , ya comentadas), se llevó a cabo el ensayo FC-OFX-11, empleando KI $2,8 \times 10^{-4} \text{ M}$ y t-BuOH en concentración 0,1 M, cuyos resultados se muestran de nuevo en la Figura 5.34. En presencia de KI y t-BuOH, la velocidad de degradación de OFX resulta ser ligeramente inferior a la observada en ausencia del alcohol. Puesto que se ha descartado que los radicales HO^\bullet en disolución participen en la degradación del compuesto, esto indicaría que la presencia de t-BuOH inhibe la oxidación del I^- por los HO^\bullet (y por tanto la generación de I_2/I_3^- a través de dicha vía), permitiendo mantener una mayor concentración de I^- en el medio y, por tanto, una mayor capacidad para captar h^+ .

En la Figura 5.34 también se ha representado la evolución de la concentración de H_2O_2 a lo largo de los ensayos en los que se añadió KI (FC-OFX-9 a FC-OFX-11). En todos los casos, la relación entre la concentración de peróxido de hidrógeno formado y de OFX eliminada fue inferior a 1 (relación obtenida en el ensayo de control). Además, esta diferencia es mucho más acusada en la experiencia realizada con mayor concentración de KI y en ausencia de t-BuOH (ensayo FC-OFX-10). Este efecto probablemente esté relacionado con la descomposición del H_2O_2 por reacción con KI dada la elevada reactividad entre ambos agentes (ver análisis de

interferencias en el apartado 3.3.1.o del Capítulo 3), la cual se ve favorecida con el aumento en la concentración de KI añadida [80]. Por otra parte, la mayor concentración de H₂O₂ en el ensayo en el que se encontraba presente el t-BuOH respecto al ensayo equivalente en ausencia del alcohol estaría relacionada con la inhibición de la reacción entre H₂O₂ y HO[•] (reacción (5.11)); y/o a la formación de H₂O₂ durante la oxidación fotocatalítica del t-BuOH, tal como se ha comentado en apartados anteriores.

- Influencia de la presencia de oxalato

En el estudio publicado por Waldner y col. en 2007 sobre la degradación fotocatalítica del oxalato (C₂O₄⁼) empleando anatasa y luz negra, los autores concluyen que la misma tiene lugar básicamente a través de su oxidación por parte de h⁺ [81]. Comparado con OFX, el anión oxalato (Oxal) presenta una reactividad mucho menor frente al radical HO[•] y frente a los e⁻ hidratados (constantes cinéticas de 3,5×10⁷ M⁻¹s⁻¹ y 1,5×10⁷ M⁻¹s⁻¹, respectivamente; [82]), siendo de esperar también una baja reactividad frente al ión radical superóxido. Por ello, se decidió llevar a cabo el estudio de la degradación de OFX empleando oxalato (10⁻³ M, experiencia FC-OFX-12) como donante de e⁻ capaz de reaccionar con los h⁺. Las condiciones de trabajo se indican en la Tabla 5.13.

La influencia de la presencia de oxalato en la degradación fotocatalítica de OFX se muestra en la Figura 5.35 en la que, al objeto de comparar la eficacia de los distintos donantes de e⁻ empleados, se incluyen los resultados correspondientes a los ensayos realizados en presencia de 2-PrOH 0,25 M (FC-OFX-8), en presencia de KI 2,8×10⁻⁴ M y t-BuOH 0,1M (FC-OFX-11), así como los correspondientes al ensayo de control, FC-OFX-1.

A la vista de dicha figura, el efecto de la presencia de oxalato en la velocidad de degradación fotocatalítica de OFX resulta ser muy similar al observado en presencia de 2-PrOH (FC-OFX-8) y de KI + t-BuOH (FC-OFX-11). Esto significaría, por una parte que en las condiciones en las que se han llevado a cabo estas tres experiencias la contribución de los h⁺ a la degradación de OFX se ve inhibida por completo; y por otra, que si bien los h⁺ participarían en la degradación fotocatalítica del antibiótico en el ensayo de control, no sería la única especie involucrada en el proceso global de degradación.

En lo que respecta a las relaciones entre la concentración de H₂O₂ formado y de OFX desaparecido en ausencia y presencia de oxalato, éstas fueron muy similares entre sí aunque levemente superior en el caso de la experiencia con oxalato, de manera que de los donantes de e⁻ ensayados (2-PrOH, KI y Oxal), el oxalato es el único que no interfiere en el mantenimiento de H₂O₂ en disolución. Por tanto, de los donantes de e⁻ seleccionados en este trabajo el C₂O₄⁼ parece ser el más idóneo para el estudio del papel que juegan los h⁺ en el mecanismo de degradación de

un compuesto mediante fotocatalisis, debido, muy probablemente, a su baja reactividad con el resto de especies que se generan durante el proceso fotocatalítico.

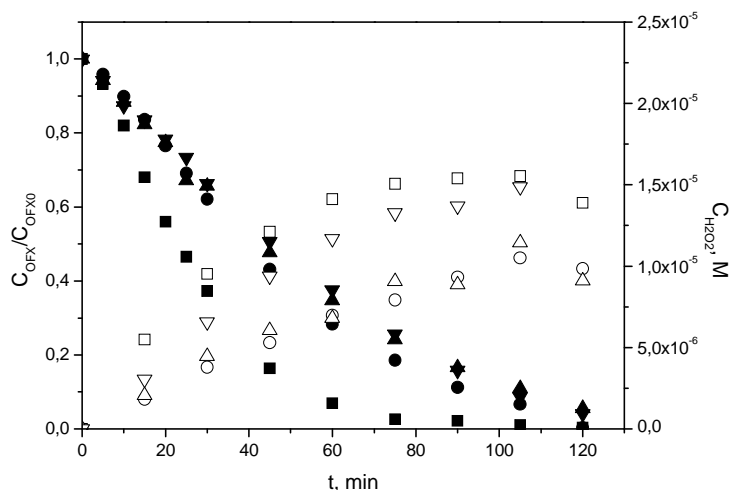


Figura 5.35. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX (símbolos rellenos) y de la concentración de H_2O_2 (símbolos huecos) durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la presencia de distintos donantes de e^- . Símbolos: ■ Control (ensayo FC-OFX-1); ● $C_{2-PrOH_0} = 0,25$ M (ensayo FC-OFX-8); ▲ $C_{KI} = 2,8 \times 10^{-4}$ M, $C_{t-BuOH_0} = 0,1$ M (ensayo FC-OFX-11); ▼ $C_{Oxalo} = 10^{-3}$ M (ensayo FC-OFX-12). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

Los resultados mostrados hasta el momento indican que los radicales $HO\cdot$ (tanto adsorbidos como en disolución) no participan en la degradación fotocatalítica de OFX y que en la misma sí intervienen los h^+ (reacción (5.2)), aunque no sería ésta la vía principal a través de la cual tiene lugar la eliminación de OFX mediante fotocatalisis. El desarrollo de la reacción (5.2), que requiere la adsorción previa de OFX sobre la superficie de TiO_2 , daría lugar a la formación del radical catión $OFX_{ad}^{*\cdot+}$ a través de la reacción equivalente (5.42):



Este catión radical $OFX_{ad}^{*\cdot+}$ podría, siguiendo un mecanismo similar al mostrado en la Figura 5.6, reaccionar con el radical anión superóxido y conducir a la desmetilación de OFX con formación de H_2O_2 y formaldehído.

Van Doorslaer y col. [83] dedujeron, a partir de su estudio sobre el mecanismo de degradación fotocatalítica de la fluoroquinolona moxiofloxacina (MOFX) empleando TiO_2 P25 y luz negra, que a la degradación de este compuesto contribuyen fundamentalmente los h^+ (en un 63%; contribución determinada añadiendo al medio KI) y los $HO\cdot$ (en un 24%; contribución

determinada añadiendo al medio 2-PrOH), correspondiendo el 13% restante a la degradación de MOFX a través de otras vías. Estos resultados difieren claramente de los obtenidos en este trabajo respecto a las vías de degradación fotocatalítica de OFX, puesto que se ha determinado que los radicales HO \cdot no participan y que los h^+ , aunque participan, no son las especies mayoritarias implicadas en la degradación. Por su parte, podría ser que la contribución de los h^+ calculada por Van Doorslaer y col. esté sobreestimada dada la elevada reactividad que presenta el I frente a los HO \cdot .

Si bien el estudio realizado por Van Doorslaer y col. se refiere a una fluoroquinolona distinta que, por tanto, podría tener una reactividad diferente, la única diferencia significativa entre las condiciones experimentales del estudio de Van Doorslaer y col. y el que aquí se presenta radica en que en el primero se empleó K₂HPO₄/KH₂PO₄ como amortiguador (pH 7; I = 0,01M), mientras que en este trabajo las experiencias se han realizado en medio ácido perclórico/perclorato (pH 7; I = 0,03 M). Por este motivo, se decidió investigar la posible influencia de la presencia de fosfato sobre el mecanismo de degradación de OFX, realizando para ello dos nuevos ensayos empleando tampón fosfato 0,01 M, en ausencia y presencia de t-BuOH 0,1 M (FC-OFX-13 y FC-OFX-14, respectivamente; ver condiciones experimentales en la Tabla 5.13).

La evolución de OFX a lo largo de estas experiencias junto a la correspondiente al ensayo de control (FC-OFX-1) se muestra en la Figura 5.36 de la que se deduce que la presencia de fosfato (ensayo FC-OFX-13) no altera la velocidad a la que se degrada OFX. Más aún, su presencia parece incluso favorecer la degradación en sus inicios aminorando el periodo de inhibición ya comentado en otros apartados. Sin embargo, al emplear tampón fosfato en presencia de t-BuOH 0,1 M (FC-OFX-14) la velocidad de degradación del antibiótico disminuye de forma considerable, a diferencia de lo observado en el ensayo en el que se añadió t-BuOH 0,1 M en medio perclórico/perclorato 0,03 M (FC-OFX- 6, ver Figura 5.32). Esto significa que en presencia de fosfato el radical HO \cdot en disolución contribuye de forma considerable a la desaparición del antibiótico, es decir, la presencia de PO₄³⁻ altera el mecanismo a través del cual discurre la degradación fotocatalítica del contaminante y potencia su oxidación por parte del radical HO \cdot .

En el trabajo realizado por Zhao y col. [84] puede encontrarse una explicación a las diferencias observadas respecto al grado de implicación de HO \cdot en la degradación de OFX en función de la existencia o no de iones fosfato. Así, en su estudio sobre la modificación de la superficie del TiO₂ empleando fosfato con vistas a determinar su repercusión tanto en la actividad fotocatalítica del semiconductor como en el mecanismo de degradación de distintos contaminantes, Zhao y col. concluyeron que en el caso de los compuestos que se adsorben débilmente sobre el catalizador (en los que, en consecuencia, es de esperar una baja contribución

de los h^+ al mecanismo de degradación), la presencia de PO_4^{3-} tiene un efecto positivo al potenciar, por interacción con el catalizador y formación de complejos superficiales, la generación de una cantidad mucho mayor de radicales $HO\cdot$. Por el contrario, en el caso de los compuestos que se adsorben fácilmente sobre el TiO_2 la presencia de PO_4^{3-} tiene un efecto negativo al obstaculizar que sean oxidados por los h^+ .

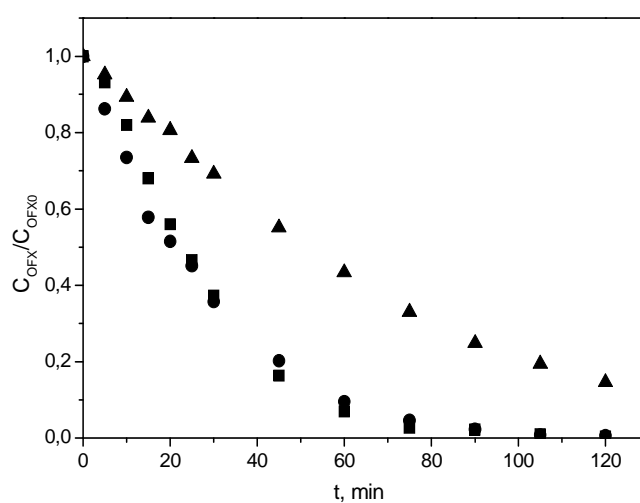


Figura 5.36. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la presencia de fosfato. Símbolos: ■ $C_{PO_4^{3-}} = 0$ M (ensayo FC-OFX-1, control); ● $C_{PO_4^{3-}} = 0,01$ M (ensayo FC-OFX-13); ▲ $C_{PO_4^{3-}} = 0,01$ M; $C_{t-BuOH_0} = 0,1$ M (ensayo FC-OFX-14). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

Los resultados obtenidos respecto a la degradación de OFX en presencia/ausencia de fosfato corroboran lo observado por Zhao y col., y además son coherentes con los obtenidos por Van Doorslaer y col. respecto a la participación tanto de h^+ como de $HO\cdot$ en la desaparición de MOFX.

d) Influencia de la presencia de sustancias que reaccionan con el oxígeno singlete (1O_2)

Con el fin de determinar la posible formación y participación de oxígeno singlete (1O_2) en la degradación de OFX, se llevaron a cabo ensayos en presencia azida de sodio (NaN_3), seleccionada por su elevada reactividad frente al 1O_2 ([85], [86], [87]).

La reacción entre NaN_3 y 1O_2 ($k = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [86]), conduce a la formación del ión radical azida ($N_3^{\cdot-}$) y el ión radical $O_2^{\cdot-}$. Su reactividad frente al radical $HO\cdot$ es aún mayor ($k = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a pH 7, [86]), generando $N_3^{\cdot-}$ y el ión HO . Por otra parte, de acuerdo con estudios previos ([88], [89]) la azida también podría adsorberse sobre el TiO_2 y actuar como donante de e^- reaccionando con los h^+ , dando lugar igualmente a la formación de $N_3^{\cdot-}$. Teniendo en cuenta su gran

reactividad, se llevaron a cabo ensayos de degradación fotocatalítica de OFX añadiendo al medio NaN_3 en concentración 0,01 M, tanto en ausencia (FC-OFX-15) como en presencia (FC-OFX-16) de 2-PrOH 0,25 M, siendo el objetivo de la adición del alcohol inhibir en lo posible la reacción de NaN_3 con los radicales $\text{HO}\cdot$ y/o los h^+ . Las condiciones experimentales se recogen en la Tabla 5.13.

La evolución de OFX y de H_2O_2 a lo largo de estas experiencias junto a la correspondiente al ensayo de control (FC-OFX-1) se muestra en la Figura 5.37.

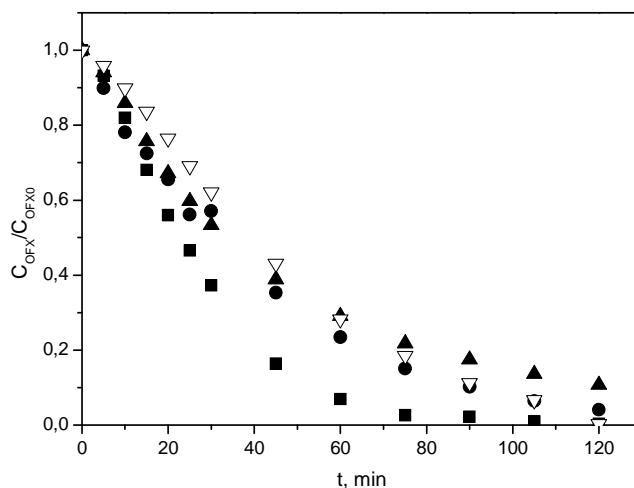


Figura 5.37. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la presencia de NaN_3 . Símbolos: ■ $C_{\text{NaN}_3} = 0$ M (ensayo FC-OFX-1, control); ● $C_{\text{NaN}_3} = 0,01$ M (ensayo FC-OFX-15); ▲ $C_{\text{NaN}_3} = 0,01$ M; $C_{2\text{-PrOH}} = 0,25$ M (ensayo FC-OFX-16); ▽ $C_{2\text{-PrOH}} = 0,25$ M (ensayo FC-OFX-8). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

Los resultados obtenidos son un tanto contradictorios. Por una parte, la adición de NaN_3 parece ejercer un cierto efecto negativo en la velocidad de eliminación de OFX, lo que podría apuntar la participación de $^1\text{O}_2$, aunque en baja extensión, en la eliminación de OFX. Sin embargo, la presencia de NaN_3 atenúa el periodo de inducción inicial (de forma similar que la presencia de PO_4^{3-} ; ver Figura 5.36), y la velocidad de degradación de OFX durante los 10 primeros minutos resulta ser mayor que la observada en el resto de ensayos. Además de lo anterior, la concentración de H_2O_2 en disolución a lo largo de los ensayos en los que se añadió NaN_3 fue prácticamente despreciable.

Para discutir estos resultados con mayor claridad, en la Figura 5.37 se muestra de nuevo la evolución de OFX en el ensayo de degradación fotocatalítica realizado en presencia de 2-PrOH 0,25 M (FC-OFX-8), observándose que la velocidad inicial de degradación de OFX en dicha

experiencia es menor que la correspondiente al ensayo FC-OFX-16 (presencia de NaN_3 y 2-PrOH), lo que corrobora que la presencia de NaN_3 favorece, al menos en sus inicios, la desaparición del antibiótico. A tiempos largos, la inhibición en la degradación de OFX en presencia de NaN_3 0,01 M o de 2-PrOH 0,25 M resulta prácticamente idéntica e inferior a la observada al añadir ambos compuestos.

La explicación a estos resultados debe buscarse en la reactividad de la azida no sólo con el $^1\text{O}_2$ sino también con otras especies, generando en todos los casos el radical azida (N_3^-). De acuerdo con An y col. [90], este radical presenta una elevada reactividad frente a la fluoroquinolona ciprofloxacina (COFX, $k = 2,9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), de manera que en caso de que se esté generando N_3^- en el medio esta especie podría ser la responsable de la mayor velocidad de eliminación de OFX observada al inicio de las experiencias en las que se añadió NaN_3 . Si junto a la azida se añade 2-PrOH, el alcohol, además de inhibir la acción de los h^+ en la degradación de OFX, evita la formación del radical N_3^- por reacción entre NaN_3 y HO^\cdot , lo que explicaría por qué la presencia conjunta de 2-PrOH y NaN_3 conduce a peores resultados que al añadir sólo con NaN_3 pero mejores que al añadir sólo 2-PrOH. Además de todo lo anterior, hay que tener en cuenta la posible formación del ión radical O_2^- por reacción entre NaN_3 y $^1\text{O}_2$ (en caso de que esta última especie se esté generando), lo cual podría favorecer la eliminación de OFX en caso de que el O_2^- participe en la degradación, tal como ocurre en el mecanismo mostrado en la Figura 5.6. Por tanto, no pueden extraerse conclusiones definitivas sobre la participación o no del $^1\text{O}_2$ en la degradación fotocatalítica de OFX mediante ensayos en presencia de NaN_3 , por lo que no se recomienda el empleo de este reactivo para tal fin.

En lo que respecta al H_2O_2 , su concentración en disolución a lo largo de las experiencias en las que se empleó NaN_3 fue prácticamente nula, con independencia de la presencia o no de 2-PrOH. Styliidi y col. obtuvieron resultados similares en su estudio sobre la degradación fotocatalítica del colorante naranja ácido 7 (NA7) empleando TiO_2 P25 y luz visible en ausencia/presencia de NaN_3 [85]. Puesto que se ha comprobado experimentalmente que el H_2O_2 no reacciona con NaN_3 (ver análisis de interferencias en el apartado 3.3.1.o del Capítulo 3), estos resultados indicarían que, en presencia de NaN_3 , el H_2O_2 formado está siendo rápidamente eliminado a través de alguna reacción secundaria asociada al NaN_3 que sería interesante estudiar con profundidad.

Por tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos sobre la influencia que la presencia de compuestos que reaccionan con las especies oxidantes HO^\cdot , h^+ y $^1\text{O}_2$ tiene en la eliminación fotocatalítica de OFX, todo parece indicar que a la degradación de este contaminante empleando TiO_2 Aeroxide P25 a pH 7 en medio perclórico/perclorato 0,03 M y luz negra, no contribuyen los

HO, los h^+ lo hacen en cierta extensión y el 1O_2 , en caso de que contribuya, juega un papel poco importante. En conclusión, la degradación de OFX debe estar relacionada sobre todo con las especies reductoras que se generan durante la fotocatalisis, e^- y/o O_2^- , cuyo estudio se presenta en los apartados siguientes.

e) Influencia de la presencia de sustancias aceptoras de electrones

Con el fin de determinar la posible participación en la degradación fotocatalítica de OFX de los e^- generados, se llevaron a cabo ensayos en presencia/ausencia de sustancias capaces de actuar como aceptoras de e^- . Dichas sustancias fueron O_2 (disuelto) y H_2O_2 , seleccionadas de acuerdo con distintos trabajos bibliográficos ([85], [87]).

- Influencia de la presencia de oxígeno disuelto

Para estudiar la participación de los electrones en el mecanismo de desaparición de OFX, se llevaron a cabo experiencias de degradación fotocatalítica del antibiótico burbujando continuamente aire a la disolución (FC-OFX-1, ensayo de control), sin airear (FC-OFX-17) y burbujando N_2 (FC-OFX-18). Las condiciones experimentales se recogen en la Tabla 5.13. La evolución de la concentración de OFX y de H_2O_2 a lo largo de estos ensayos se muestra en la Figura 5.38.

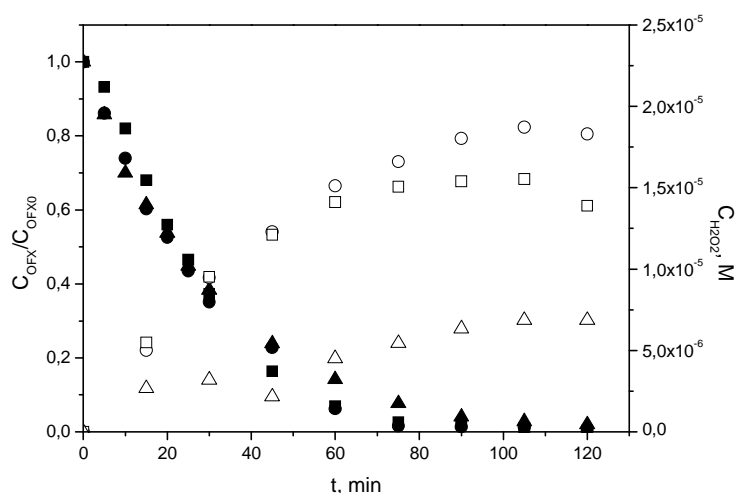


Figura 5.38. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX (símbolos rellenos) y de la concentración de H_2O_2 (símbolos huecos) durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la presencia de oxígeno disuelto. Símbolos: ■ aireación (ensayo FC-OFX-1, control); ● sin airear (ensayo FC-OFX-17); ▲ burbujando N_2 (ensayo FC-OFX-18). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

De los resultados mostrados cabe destacar dos aspectos: por una parte, el hecho de que la existencia o no de oxígeno en disolución apenas parece afectar a la velocidad a la que se degrada el contaminante, observándose sólo un leve efecto negativo tras 60 minutos de tratamiento al trabajar con burbujeo de N₂; y por otra, que en las experiencias realizadas sin burbujear aire (FC-OFX-17) y burbujear N₂ (FC-OFX-18), el periodo de inducción observado en la mayoría de experiencias desaparece.

Estos resultados difieren de otros encontrados en bibliografía en los que, por lo general, se ha observado que la disminución o ausencia de oxígeno disuelto reduce la eficacia del proceso fotocatalítico al inhibir la reacción (5.5) ([30], [91]).

En el estudio desarrollado por An y col. ([92]) sobre la degradación fotocatalítica de algunas fluoroquinolonas se apunta la posibilidad de que tenga lugar la reacción de las mismas con los electrones solvatados generados en la superficie de TiO₂. En este sentido, Navaratnam y Claridge [93] han determinado para la reacción OFX-*e*⁻ una constante cinética de $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Teniendo en cuenta lo anterior, así como la constante de la reacción entre O₂ y *e*⁻ (reacción (4.13), $k = 1,9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; [71]), la ausencia del periodo de inducción en las experiencias con menor o nula concentración de O₂ en disolución podría indicar que es la propia OFX la que actúa como aceptor de *e*⁻, al no tener que competir por ellos con el O₂. Por el contrario, en la experiencia en la que el burbujeo de aire es continuo (control, FC-OFX-1) la reacción (5.5) se encuentra favorecida frente a la reacción OFX-*e*⁻.

En lo que respecta a la relación entre la concentración de H₂O₂ formado y de OFX eliminada, ésta fue prácticamente la misma en los ensayos en los que hubo una cierta cantidad de O₂ en disolución (con o sin burbujeo de aire), mientras que en la experiencia en la que se burbujeó N₂ dicha relación fue claramente inferior. Esto podría indicar: i) que en ausencia de O₂ es el H₂O₂ el que ejerce como captador de *e*⁻ a través de (5.9) y de ahí su menor concentración en disolución; y/o ii) que en ausencia de O₂ (condiciones en las que apenas se formará O₂⁻) el mecanismo a través del cual transcurre la degradación de OFX difiere del que desarrolla en presencia de oxígeno.

Esta última posibilidad pudo evaluarse a partir de la medida de absorbancia de la disolución a 260 nm a lo largo de estos ensayos, observándose que la evolución de este parámetro era prácticamente igual en las experiencias en la que hubo, en mayor o menor cantidad, oxígeno en disolución, disminuyendo paulatinamente la absorbancia a 260 nm a lo largo del tratamiento fotocatalítico. Por el contrario, en la experiencia realizada burbujear N₂ (ausencia total de O₂) el valor de la absorbancia a 260 nm se mantuvo prácticamente constante, e incluso aumentó levemente durante los primeros 60 minutos, tiempo tras el cual empezó a disminuir lentamente.

Se deduce por tanto que la degradación fotocatalítica de OFX no necesita de la presencia de O_2 en disolución, pero en ausencia de este agente el compuesto es degradado a través de un mecanismo distinto, algo similar a lo observado en presencia de PO_4^{3-} . Así por ejemplo, en ausencia de oxígeno se inhibe la producción de O_2^- a través de (5.5), lo que daría como resultado una escasa contribución de un mecanismo similar al mostrado en la Figura 5.6 a la eliminación de OFX.

Se realizaron otras dos experiencias adicionales añadiendo sulfito sódico (Na_2SO_3) al medio, compuesto que reacciona con el oxígeno dando lugar a la formación de sulfato. En concreto, se llevaron a cabo los ensayos con una concentración de SO_3^{2-} $6,6 \times 10^{-4}$ M y $2,6 \times 10^{-3}$ M (FC-OFX-19 y FC-OFX-20, respectivamente; ver condiciones experimentales en la Tabla 5.13), concentraciones suficientes para retirar del medio el oxígeno disuelto que pudiera existir al inicio de la experiencia ($8-9 \text{ mgL}^{-1} < 2,5-2,8 \times 10^{-4}$ M). La adición de SO_3^{2-} tuvo un efecto negativo en la eliminación de OFX, observándose una paralización casi completa del proceso de degradación de OFX en el ensayo desarrollado con una mayor concentración de esta sustancia. Sin embargo, teniendo en cuenta la posible adsorción de los iones sulfito/sulfato sobre el catalizador, la participación de ambos como dadores/aceptores de e^- , la fotoquímica del anión sulfato, etc., así como la interferencia del sulfito en el método de análisis del H_2O_2 , no pueden extraerse conclusiones de estos resultados y, además, no se recomienda el empleo de este agente en el estudio de la influencia de la presencia o no de O_2 en disolución.

- Influencia de la presencia de peróxido de hidrógeno

Para estudiar la influencia de la presencia de H_2O_2 en la degradación de OFX, se llevaron a cabo experiencias de degradación fotocatalítica del antibiótico trabajando con concentraciones iniciales de H_2O_2 8×10^{-4} M (FC-OFX-21), $3,5 \times 10^{-3}$ M (FC-OFX-22) y $1,5 \times 10^{-2}$ M (FC-OFX-23). Las condiciones experimentales se recogen en la Tabla 5.13. La evolución de la concentración de OFX en estas experiencias y en el ensayo de control (FC-OFX-1) se muestra en la Figura 5.39.

En dicha figura pueden definirse tres tramos de reacción: un primer tramo, de unos 5 min de duración, en el que la velocidad de degradación de OFX fue prácticamente independiente de la existencia o no de H_2O_2 ; un segundo tramo, comprendido entre los 5-30 min, en el que la presencia de H_2O_2 tuvo un efecto negativo en la velocidad de degradación de OFX siendo dicho efecto independiente de la concentración de H_2O_2 añadida al medio; y un tercer tramo en el que la velocidad de desaparición de OFX disminuyó con el aumento de la concentración de H_2O_2 añadida.

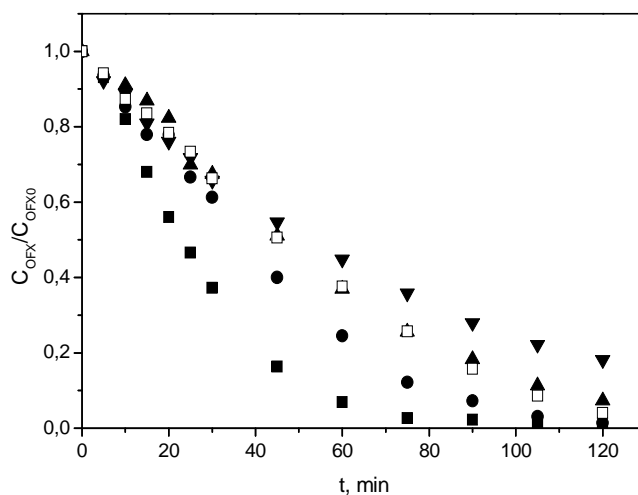


Figura 5.39. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la presencia de H₂O₂. Símbolos: ■ C_{H₂O₂} = 0 M (ensayo FC-OFX-1, control); ● C_{H₂O₂} = 8 × 10⁻⁴ M (FC-OFX-21); ▲ C_{H₂O₂} = 3,5 × 10⁻³ M (FC-OFX-22); ▼ C_{H₂O₂} = 1,5 × 10⁻² M (FC-OFX-23); □ C_{Oxalo} = 10⁻³ M (FC-OFX-12). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

Podría pensarse que la disminución en la velocidad de eliminación de OFX en presencia de H₂O₂ a lo largo del segundo tramo se deba a que, a pesar de la elevada reactividad de ambas especies frente a los e⁻ (1,1 × 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ para el H₂O₂; y 2 × 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ para OFX; [71], [93]), al ser la concentración inicial de H₂O₂ en estos ensayos 50-670 veces superior a la de OFX se favorezca el desarrollo de la reacción (5.9).



Sin embargo, si se tiene en cuenta que todas estas experiencias se hicieron burbujando continuamente aire y que, en dichas condiciones, OFX no puede competir por los e⁻ exista o no H₂O₂ en el medio, la inhibición de la posible reacción OFX-e⁻ no parece ser la responsable de la menor velocidad de degradación de OFX observada.

El efecto negativo de la presencia de H₂O₂ en la eliminación de OFX en este segundo tramo (independiente de la concentración de H₂O₂ empleada), está probablemente relacionado con la adsorción del H₂O₂ sobre el TiO₂ (la cual da lugar a la formación de peroxicomplejos de Ti superficiales, [87]). La adsorción del H₂O₂ inhibiría la adsorción de OFX y, con ello, la interacción del antibiótico con la superficie del catalizador y con las especies existentes en la misma. Así, si se comparan los resultados de los ensayos en los que se añadió H₂O₂ con los obtenidos en presencia de Oxalo 10⁻³ M (FC-OFX-12), mostrados igualmente en la Figura 5.39, la evolución de la concentración de OFX fue prácticamente idéntica en todos los casos.

Únicamente en el tercer tramo (a partir de ~ 30 min) se aprecia influencia de la concentración de H_2O_2 en el desarrollo del proceso, siendo tanto más lento cuanto mayor fue la concentración de H_2O_2 empleada. Impedida la interacción de OFX con el catalizador (y, con ello en gran medida la aparición de su estado triplete excitado, $^3\text{OFX}^*$), se favorece el desarrollo en la superficie del catalizador de la reacción (5.9), en detrimento de la reacción (5.5) conducente a la formación de O_2^- , necesario para el desarrollo del mecanismo mostrado en la Figura 5.6. En estas condiciones, los radicales HO^\cdot formados a través de (5.9) pasarían a ser los principales responsables de la eliminación de OFX mediante (5.13), si bien a concentraciones elevadas de H_2O_2 ($1,5 \times 10^{-2}$ M, FC-OFX-23) este agente competiría por los HO^\cdot a través de (5.11), es decir, cuanto mayor es la concentración de H_2O_2 mayor es el desarrollo de (5.11) y en menor extensión tiene lugar la reacción (5.13). En este sentido, el hecho de que en la experiencia realizada con menor concentración de H_2O_2 (8×10^{-4} M, FC-OFX-21) la velocidad de degradación de OFX en este tercer tramo supere a la observada en presencia de Oxal, indicaría que, tal como se ha observado experimentalmente (ver Figura 5.40), el H_2O_2 está siendo eliminado permitiendo así, conforme disminuye su concentración, la interacción OFX-catalizador, el desarrollo de la reacción (5.5), etc..

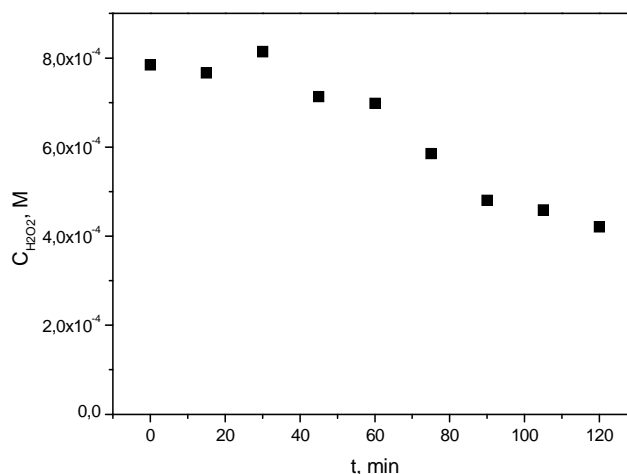


Figura 5.40. Evolución con el tiempo de la concentración de H_2O_2 a lo largo del ensayo FC-OFX-21 ($C_{\text{H}_2\text{O}_20} = 8 \times 10^{-4}$ M). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

De los resultados obtenidos en las experiencias realizadas en ausencia/presencia de O_2 y de H_2O_2 como aceptores de e^- se deduce, por una parte que la reacción directa entre e^- y OFX apenas contribuye a la desaparición del compuesto; y por otra, que puesto que tanto la ausencia de oxígeno en disolución como la presencia de sustancias capaces de competir con el O_2 por los e^-

tienen un efecto negativo en la generación de O_2^- , se favorece la aparición de rutas de degradación diferentes a la mostrada en la Figura 5.6. Además de lo anterior, el H_2O_2 se adsorbe sobre el catalizador inhibiendo la interacción de OFX con la superficie. La participación del ión radical O_2^- en la degradación fotocatalítica de OFX se estudia en el siguiente apartado.

f) Influencia de la presencia de sustancias que reaccionan con el ión radical superóxido (O_2^-)

Con el fin de determinar la posible participación del ión radical O_2^- en la degradación de OFX, se llevaron a cabo ensayos en presencia/ausencia de sustancias que presentan constantes de reacción elevadas frente a esta especie. Las sustancias ensayadas fueron 2,5-ciclohexadien-1,4-diona (*p*-benzoquinona, *p*-BQ) y 1,2-dihidroxibenceno-3,5-disulfonato sódico (Tiron), seleccionadas de acuerdo con distintos trabajos bibliográficos ([94], [95], [96]). Además, se realizaron ensayos de degradación fotocatalítica de OFX a diferente pH, con el objetivo de determinar el efecto que sobre la eliminación de OFX causa el desplazamiento del equilibrio (5.6) hacia la formación del radical hidróperóxido o superóxido.

*- Influencia de la presencia de *p*-benzoquinona (*p*-BQ)*

Para estudiar la influencia de la presencia de *p*-BQ en la degradación de OFX, se llevaron a cabo ensayos de degradación fotocatalítica del antibiótico trabajando con concentraciones iniciales de este reactivo $2,5 \times 10^{-5}$ M (FC-OFX-24) y 10^{-3} M (FC-OFX-25). Las condiciones experimentales se recogen en la Tabla 5.13.

La evolución de la concentración de OFX en estas experiencias y en el ensayo de control (FC-OFX-1) se muestra en la Figura 5.41. En la misma se observa cómo durante los primeros minutos la presencia de *p*-BQ no parece ejercer efecto alguno en la degradación de OFX, mientras que transcurridos 10-20 minutos provoca la ralentización de la desaparición del antibiótico, tanto más cuanto mayor fue la concentración de *p*-BQ añadida al medio.

De acuerdo con la bibliografía, la constante de la reacción entre *p*-BQ y el ión radical O_2^- a pH 7 es de $0,9-1 \times 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$ ([31], [97]). Teniendo esto en cuenta, el efecto negativo de la presencia de *p*-BQ en la degradación de OFX podría estar relacionado, en principio, con la retirada de O_2^- del medio, impidiendo su reacción con el antibiótico. De ser así, la concentración de H_2O_2 en el medio debería ser prácticamente nula puesto que su formación requiere la presencia de O_2^- . Lamentablemente, este punto no ha podido establecerse debido a que la propia *p*-BQ en disolución, al ser aireada en presencia de luz visible, conduce a la generación de H_2O_2 , resultados éstos que concuerdan con lo observado por otros autores ([98]). Si a esto sumamos su elevada capacidad como aceptor de e^- (el valor de la constante de esta reacción a pH 6,6 es $1,4 \times 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$; [99]), el hecho de que también presenta una elevada reactividad frente a los radicales HO

(constante cinética de $6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; [100]), y que incluso su fotoexcitación puede conducir a la aparición de oxígeno singlete ([101]), la elección de p-BQ como compuesto de prueba al objeto de determinar la participación del ión radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ en el mecanismo de degradación fotocatalítico de un contaminante no parece ser adecuada, por lo que no se recomienda su empleo para tal fin.

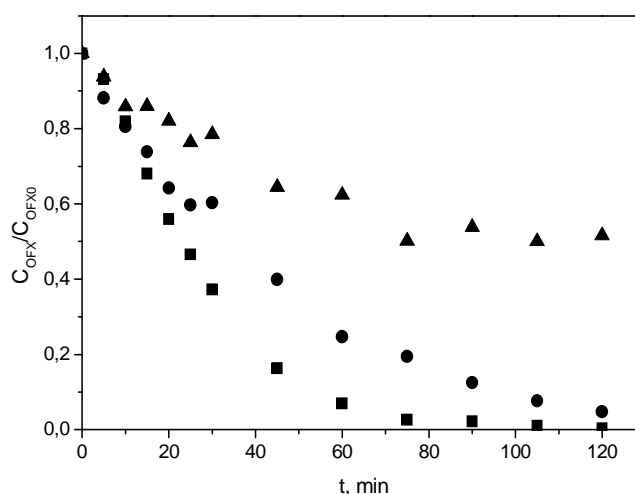


Figura 5.41. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la presencia de p-BQ. Símbolos: ■ $C_{\text{p-BQ}_0}=0 \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-1, control); ● $C_{\text{p-BQ}_0}=2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-24); ▲ $C_{\text{p-BQ}_0}=10^{-3} \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-25). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

- Influencia de la presencia de 1,2-dihidroxibenceno-3,5-disulfonato sódico (Tiron)

De acuerdo con Greenstock y Miller, la constante de reacción entre Tiron y el ión radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ es de $5,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [94]. Aunque no se dispone de datos sobre la reactividad de Tiron con los e^- , en caso de trabajar con burbujeo continuo de aire y con concentraciones de este compuesto inferiores a la del O_2 existente en la disolución saturada de aire ($C_{\text{O}_2} \sim 8\text{-}9 \text{ mgL}^{-1} \simeq 2,5\text{-}2,8 \times 10^{-4} \text{ M}$), es poco probable que el Tiron actúe como aceptor de e^- . Por otra parte, además de ser reducido, el Tiron puede ser oxidado en su reacción con el radical HO ($k = 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ([95])). Teniendo en cuenta estos aspectos, para estudiar la influencia de la presencia de Tiron en la degradación fotocatalítica de OFX se llevaron a cabo experiencias trabajando con una concentración inicial de Tiron $2 \times 10^{-5} \text{ M}$, en presencia de t-BuOH 0,1 M (FC-OFX-26) y de 2-PrOH 0,25 M (FC-OFX-27). Las condiciones experimentales se recogen en la Tabla 5.13.

La evolución de la concentración de OFX a lo largo de estos ensayos y del ensayo de control (FC-OFX-1) se muestra en la Figura 5.42.

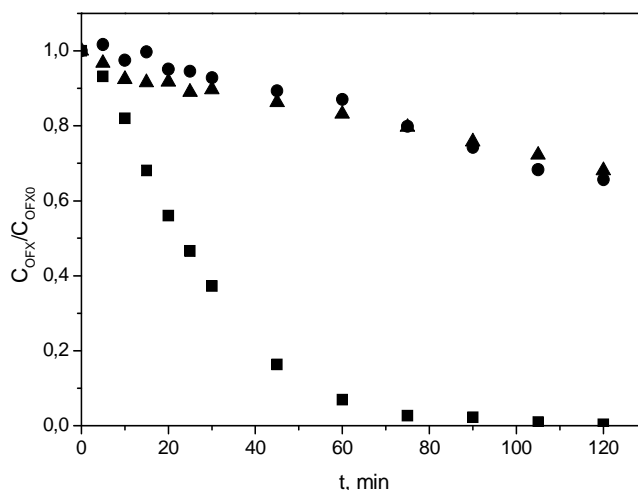


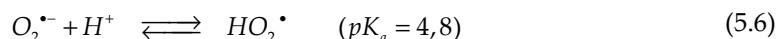
Figura 5.42. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la presencia de Tiron. Símbolos: ■ $C_{\text{Tiron}} = 0 \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-1, control); ● $C_{\text{Tirono}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{t-BuOH}_0} = 0,1 \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-26); ▲ $C_{\text{Tirono}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{2-PrOH}} = 0,25 \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-27). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

En la figura se observa, desde los primeros minutos, un claro efecto negativo de la presencia de Tiron en la degradación de OFX, siendo dicho efecto prácticamente independiente del tipo de alcohol añadido. En lo que respecta a la formación de H_2O_2 , en las experiencias en las que se añadió Tiron al medio, su concentración fue prácticamente nula, tal como cabía esperar dado que, como se puso claramente de manifiesto en el apartado 5.3.6.a (ver Figura 5.30), el H_2O_2 procede mayoritariamente de la degradación de OFX.

A la vista de estos resultados, el ión radical O_2^- parece jugar un papel decisivo en la degradación fotocatalítica de OFX empleando TiO_2 Aeroxide P25 y luz negra, la cual transcurriría a través de un mecanismo muy similar al mostrado en la Figura 5.6. Para profundizar algo más en este aspecto, se decidió investigar la influencia del pH (dado su efecto sobre la concentración de O_2^-), en la eficacia del proceso.

- Influencia del pH

De acuerdo con el equilibrio (5.6), en condiciones ácidas éste se encontrará desplazado a la formación de radical hidropéroxido, HO_2 , disminuyendo por tanto la concentración de O_2^- . Por ello, al objeto de determinar la influencia del pH sobre la degradación fotocatalítica de OFX, se llevó a cabo una nueva experiencia en las mismas condiciones que las correspondientes al ensayo de control pero a pH 2 (FC-OFX-28).



La evolución de la concentración de OFX en las experiencias realizadas a pH 2 y pH 7 se muestra en la Figura 5.43, observándose que, a excepción de los primeros minutos, el aumento en la concentración de H^+ en el medio conduce a una disminución en la velocidad de degradación de OFX, lo que podría deberse a la menor concentración de $O_2^{\bullet-}$ existente en condiciones ácidas.

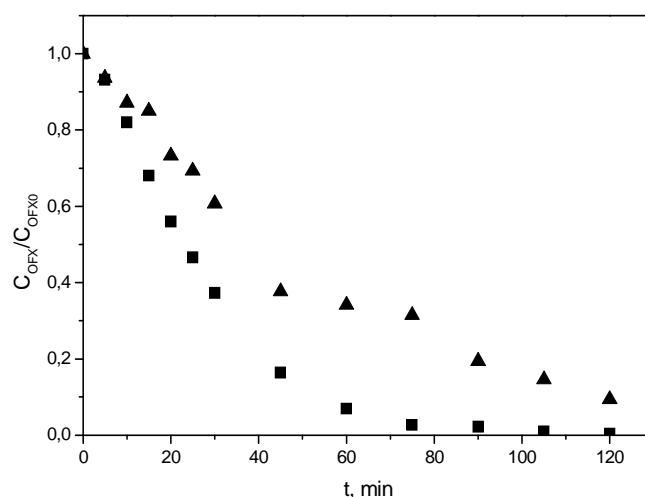


Figura 5.43. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX durante su degradación fotocatalítica. Influencia del pH. Símbolos: ■ pH 7 (ensayo FC-OFX-1, control); ▲ pH 2 (ensayo FC-OFX-28). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que el pH no sólo afecta al equilibrio (5.6), sino que también influye en las características de la superficie del TiO_2 (equilibrios (5.34) y 5.35)) y en la ionización de OFX (Figura 4.10 del Capítulo 4). A pH 2 la superficie del catalizador está cargada positivamente y es la forma catiónica de OFX la que predomina en el medio, por lo que la repulsión electrostática podría afectar a la degradación del contaminante en caso de que a la misma contribuyan las reacciones (5.2) y (5.12), dependientes de la adsorción previa del compuesto sobre el catalizador. Así, la menor velocidad de degradación de OFX observada en condiciones ácidas también podría estar relacionada con una menor contribución de h^+ a la degradación (al adsorberse el antibiótico en menor cantidad debido a la repulsión) y/o una menor reactividad de la forma catiónica de OFX.

Por otro lado, la acumulación de H_2O_2 en el medio a pH 2 fue, una vez transcurridos los 10 primeros minutos de reacción, prácticamente el doble de la observada a pH neutro, generándose aproximadamente dos moles de H_2O_2 por cada mol de OFX eliminado. Se deduce por tanto que

no todo el peróxido formado en el ensayo realizado a pH 2 está asociado de forma directa a la degradación de OFX. Aunque sería necesario un estudio más detallado sobre la influencia de pH en el proceso, es posible que en condiciones ácidas la reacción de recombinación del radical HO_2^\cdot para dar H_2O_2 (5.7) se desarrolle en una extensión mucho mayor que la de recombinación del ión radical O_2^\cdot en condiciones neutras (reacción 5.8), lo que indicaría, a su vez, que la reactividad entre HO_2^\cdot y OFX^+ es mucho menor que entre O_2^\cdot y OFX^+ .

g) Influencia de la presencia de piruvato

Del estudio desarrollado en secciones anteriores sobre la influencia de la presencia de sustancias capaces de reaccionar con las especies reductoras e^- y O_2^\cdot , se deduce que ambas especies participan, de forma directa o indirecta, en el mecanismo de degradación de OFX, y que la desaparición de este compuesto tiene lugar principalmente a través de su reducción y no de su oxidación, a la que únicamente contribuirían los h^+ y tal vez, aunque en una baja extensión, el $^1\text{O}_2$.

Para completar el estudio, se realizaron nuevos experimentos en presencia de piruvato, compuesto cuya degradación fotocatalítica transcurre mayoritariamente a través de su reducción a lactato por reacción con los e^- ([102]). De acuerdo con Hart y col., la constante de la reacción entre el piruvato y los e^- es $6,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [103], 200 veces superior a la constante entre el piruvato y los radicales HO^\cdot ($3,1 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; [71]).

Los ensayos se llevaron a cabo trabajando con una concentración inicial de piruvato $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (FC-OFX-29), 10^{-3} M (FC-OFX-30) y 10^{-2} M (FC-OFX-31). Las condiciones experimentales se recogen en la Tabla 5.13.

La evolución de la concentración de OFX a lo largo de estas experiencias junto con la correspondiente al ensayo de control se muestra en la Figura 5.44. Tal como se observa en la misma, la presencia de piruvato en concentración $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ no causa efecto alguno en la eliminación de OFX, lo que significaría que en estas condiciones el piruvato apenas compite con el O_2 disuelto por los e^- , ($C_{\text{O}_2} \sim 2,5\text{-}2,8 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $k = 1,9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; [71]). Dicha competición se ve favorecida conforme aumenta la concentración de piruvato en el medio, disminuyendo así la concentración en la que se forma el ión radical O_2^\cdot y, con ello, la velocidad de desaparición de OFX. Además, la ralentización de proceso de degradación de OFX en el ensayo en que se añadió una mayor cantidad de piruvato (10^{-2} M , FC-OFX-31), es muy superior a la observada en los ensayos en los que se inhibió por completo la adsorción de OFX (y con ello su interacción con la superficie del catalizador; ensayos en presencia de 2-PrOH, Oxal, H_2O_2 , etc.), de manera que no puede señalarse dicha inhibición como la única responsable de la menor degradación de OFX

observada en esta experiencia. Estos resultados corroboran, por tanto, la importancia de las especies e^- y O_2^- en la degradación fotocatalítica de OFX.

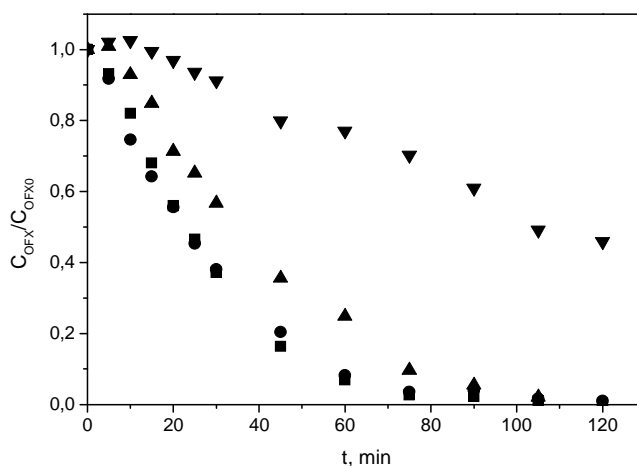


Figura 5.44. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la presencia de piruvato. Símbolos: ■ $C_{\text{Piro}} = 0 \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-1, control); ● $C_{\text{Piro}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-29); ▲ $C_{\text{Piro}} = 10^{-3} \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-30); ▼ $C_{\text{Piro}} = 10^{-2} \text{ M}$ (ensayo FC-OFX-31). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

h) Mecanismo de la degradación fotocatalítica de ofloxacina (OFX)

Del estudio realizado en este capítulo sobre la influencia de la presencia de distintas sustancias en la eliminación de OFX mediante fotocatalisis empleando TiO_2 Aeroxide P25 y luz negra, se deduce que en la degradación del antibiótico participan fundamentalmente el ión radical O_2^- generado (y con ello los e^-), en menor medida, los h^+ y, pudiera ser, una cierta contribución del oxígeno singlete (1O_2).

Teniendo en cuenta, además, la evolución del H_2O_2 durante la degradación fotocatalítica de OFX, el mecanismo de eliminación fotocatalítica parece presentar semejanzas con el propuesto por Cuquerella y col. [49] para la fotólisis de OFX, mostrado en la Figura 5.6. La base de dicho mecanismo es la fotoexcitación de OFX a su estado singlete o incluso triplete, evolucionando a continuación hacia la formación del catión radical OFX^+ , al que se adicionaría el O_2^- . Tras liberar una molécula de H_2O_2 , tendría lugar la desmetilación del compuesto con formación de una molécula de formaldehído.

Los resultados ponen de relieve el papel del TiO_2 como catalizador del mecanismo anterior, favoreciendo, por una parte la formación del radical catión OFX^+ por interacción y transferencia

de carga entre OFX y la superficie del catalizador; y por otra la generación de O_2^- a través de la reacción entre el O_2 y los e^- fotogenerados. Para que la excitación catalítica tenga lugar es imprescindible la adsorción previa de OFX sobre el TiO_2 , tal como deducen Paul y col. ([104], [105]) de su estudio sobre la degradación fotocatalítica con TiO_2 de la fluoroquinolona ciprofloxacina (COFX) en agua. Estos autores proponen la formación de un complejo de coordinación entre COFX y la superficie del catalizador que, a continuación, sería fotoexcitado en presencia de luz dando lugar a la aparición de COFX en estado excitado (COFX*), el cual al volver a su estado basal transferiría un electrón a la banda de conducción del TiO_2 . Este mecanismo inicial es común a todos aquellos compuestos capaces de actuar como sensibilizadores ([85], [106], [107]).

Por tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo, así como los estudios que recoge la bibliografía sobre el comportamiento de distintos sensibilizadores en presencia de TiO_2 y UV, para la degradación fotocatalítica de OFX en medio ácido perclórico/perclorato de pH 7 empleando TiO_2 Aeroxide P25 y luz negra se propone el mecanismo representado de forma esquemática en la Figura 5.45.

En el mecanismo propuesto, la etapa (1) representa la adsorción de OFX sobre TiO_2 mediante la formación de un complejo de coordinación en la superficie del catalizador.

A través de (1a) la irradiación con luz UVA daría lugar, por una parte a la generación del par e^-/h^+ en la superficie del sólido; y por otra a la excitación de moléculas de OFX adsorbidas dando lugar a la aparición de OFX*. El complejo excitado transferiría un e^- hacia la banda de conducción del TiO_2 , formándose el radical catión OFX^{•+}. Además, las moléculas de OFX adsorbidas y no excitadas podrían ser oxidadas por los h^+ , generándose igualmente el radical catión OFX^{•+}. Por su parte, los e^- fotogenerados (tanto en la irradiación directa del TiO_2 como a partir de OFX*) reaccionarían con el O_2 adsorbido sobre el catalizador dando lugar a la aparición de ión radical superóxido, O_2^- .

De forma simultánea aunque en menor extensión, a través de (1b) una cierta porción de las moléculas de OFX existentes en disolución podrían ser fotoexcitadas a sus estados singlete ($^1OFX^*$) e incluso triplete ($^3OFX^*$), conduciendo en ambos casos a la formación de catión radical OFX^{•+} a través del mecanismo descrito por Cuquerella y col. [49], ya comentado con anterioridad.

Generado el catión radical OFX^{•+} en las etapas (1a) y (1b), se añadiría al mismo el ión radical O_2^- , conduciendo a la aparición de intermedios inestables que evolucionarían hasta la desmetilación de OFX, con formación simultánea de una molécula de peróxido de hidrógeno por cada molécula de OFX degradada.

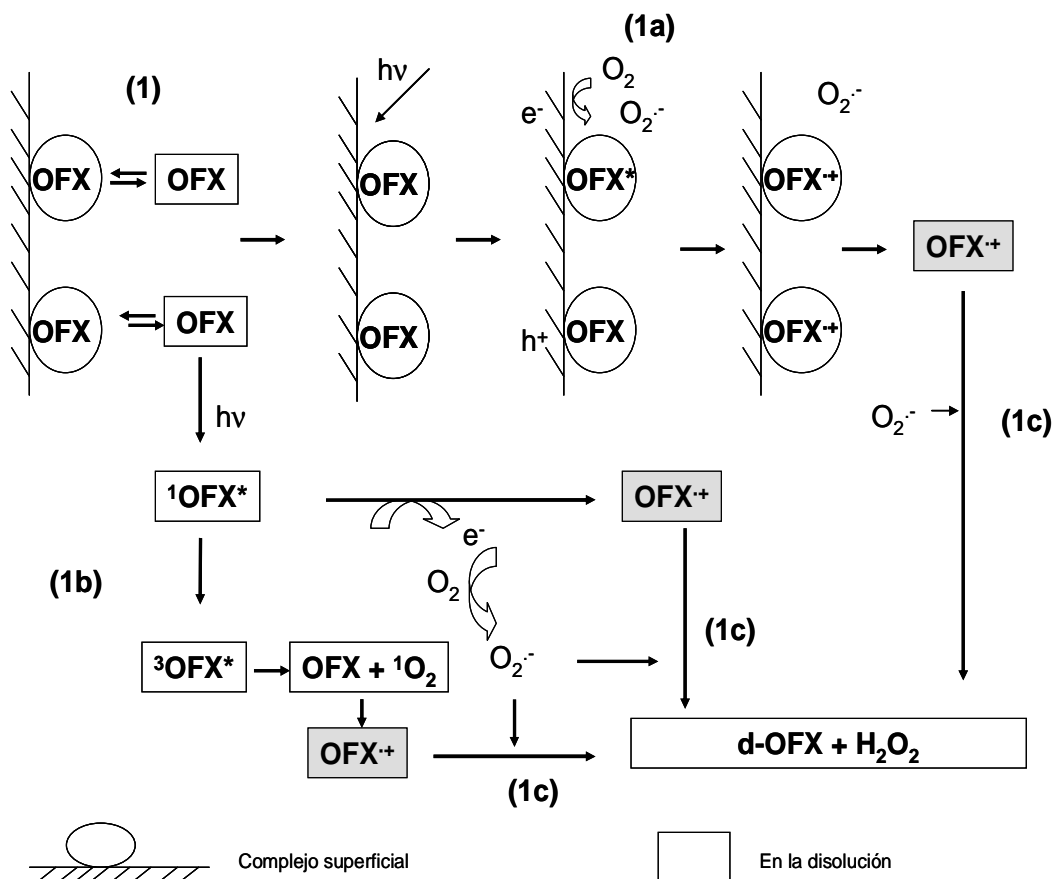


Figura 5.45. Mecanismo propuesto de degradación fotocatalítica de OFX.

De acuerdo con el mecanismo propuesto, tanto la vía (1a) como la (1b) pueden conducir a la generación del catión radical $\text{OFX}^{\cdot+}$. Sin embargo, teniendo en cuenta el bajo rendimiento cuántico de la fotólisis de OFX con luz UV ($0,001\text{-}0,002 \text{ mol einstein}^{-1}$, ver apartado 5.3.2) y las condiciones de trabajo aplicadas (luz UVA cercana al visible, valor de intensidad de radiación, concentración de OFX, absortividad molar del antibiótico a 365 nm, etc.), es de esperar que la mayor contribución a la formación de $\text{OFX}^{\cdot+}$ y, con ello, a la degradación de OFX, proceda de la excitación del complejo de coordinación OFX-TiO_2 formado (vía (1a)).

Finalmente, dado que en el mecanismo propuesto interviene la adsorción de OFX sobre la superficie del catalizador, a la vista del periodo inicial de inducción observado en la mayoría de ensayos de degradación fotocatalítica de OFX se decidió realizar una nueva experiencia, en las mismas condiciones que los ensayos de control pero poniendo previamente en contacto el sólido con la disolución durante 30 minutos en la oscuridad (FC-OFX-32). La evolución de la concentración remanente normalizada de OFX en dicho ensayo junto con la correspondiente a la experiencia control, se muestra en la Figura 5.46.

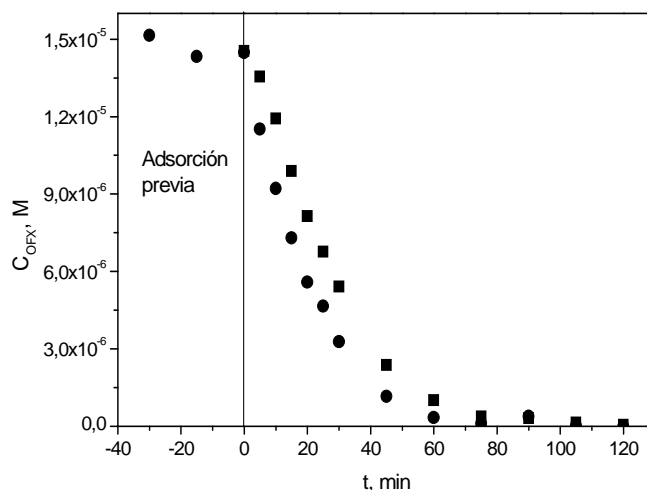


Figura 5.46. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de OFX durante su degradación fotocatalítica. Influencia de la aplicación de una etapa previa de adsorción en la oscuridad. Símbolos: ■ sin adsorción previa (ensayo FC-OFX-1, control); ● con adsorción previa (ensayo FC-OFX-32). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 5.13.

Tal como se observa en la misma, la aplicación de una etapa previa de adsorción OFX-TiO₂ (para la que experimentalmente se ha determinado un tiempo de equilibrio de 15 min), conduce a la desaparición del periodo de inhibición y a una velocidad inicial de degradación de OFX muy superior. Sin embargo, transcurridos esos minutos iniciales se observa cómo las velocidades de desaparición de OFX en ambos ensayos son prácticamente idénticas. Estos resultados ponen de relieve, una vez más, el importante papel que la interacción OFX-superficie del catalizador juega en la degradación fotocatalítica del antibiótico.

5.4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas del estudio desarrollado en este capítulo sobre la degradación de los compuestos farmacéuticos mediante sistemas que combinan la luz negra, el ozono y/o TiO₂ son:

- De los compuestos estudiados, OFX es el único que sufre fotólisis al ser irradiado con luz negra, siendo el rendimiento cuántico de este proceso de $\sim 10^{-3}$ mol einstein⁻¹.
- En las condiciones ensayadas, la adsorción de los compuestos elegidos sobre el catalizador (TiO₂ Aeroxide P25) es despreciable.
- En la oxidación fotocatalítica empleando el sistema TiO₂/UVA, el orden de reactividad observado fue OFX >> TMP > ATN ~ HCT. La degradación de ATN, HCT y TMP es debida principalmente a su reacción con el radical HO•, especie que apenas interviene en la

degradación de OFX. Más aún, la presencia de OFX inhibe la formación de radicales HO \cdot . Bajo las condiciones ensayadas, el rendimiento óptimo del catalizador (en términos de número de moles de compuestos degradado por cada mol de fotones y gramo de catalizador) se obtiene al trabajar con dosis de TiO $_2$ de 0,1 gL $^{-1}$ y pH 7. Durante el proceso se generan intermedios que dan positivo en el test de Folin Ciocalteu.

- En la ozonización de los compuestos seleccionados, la luz negra no ejerce efecto alguno en la eficacia del proceso. Con independencia del pH, dosis de ozono y concentración de contaminantes, éstos son degradados a través de su reacción con el ozono molecular. El aumento de pH afecta al proceso debido a la mayor reactividad de las formas iónicas de los compuestos frente al ozono. La ozonización conduce a la aparición de intermedios de reacción de naturaleza fenólica que también son degradados (en no más de un 50%) por reacción con el ozono molecular. En las condiciones de trabajo ensayadas, el porcentaje de mineralización no superó el 35%.
- En el sistema O $_3$ /TiO $_2$ /UVA la presencia de TiO $_2$ apenas ejerce efecto alguno en la velocidad de eliminación de los contaminantes, que siguen siendo degradados a través de su reacción con el ozono molecular, con independencia del pH de ensayo. Por el contrario, existe una clara sinergia entre ozono y fotocatalizador en la eliminación de PT y, más aún, en la mineralización de los contaminantes (reducciones > 60%). Esta sinergia, máxima en condiciones ácidas gracias a la formación del radical ozónido, conduce además a una mayor eficacia en el consumo de ozono ($\eta_{COT} \sim 1$) y, por tanto, a un impacto claramente positivo en la economía del proceso.
- La degradación de OFX en agua mediante el sistema TiO $_2$ /UVA en medio HClO $_4$ /ClO $_4^-$ aireado a pH 7, es debida principalmente a la acción del O $_2^-$ (y con ello de los e^-) y, en menor medida, de h^+ . De acuerdo con los resultados del estudio realizado, el mecanismo requiere la adsorción inicial de OFX sobre el catalizador formando un complejo de coordinación. La luz UVA excitaría dicho complejo iniciándose así la degradación del antibiótico hasta su desmetilación, generándose un mol de peróxido de hidrógeno por cada mol de OFX eliminada.
- La presencia/ausencia de O $_2$ así como la presencia/ausencia de PO $_4^{3-}$ no causan un efecto apreciable en la degradación fotocatalítica de OFX, pero alteran el mecanismo a través del cual discurre.
- En la determinación de las especies involucradas en la degradación de un compuesto en agua mediante fotocatalisis con TiO $_2$, no se recomienda el empleo, entre otros, de KI como dador de e^- , de H $_2$ O $_2$ como aceptor de e^- , ni de p-BQ como secuestrante del ión radical O $_2^-$.

5.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Dantas, R.F.; Contreras, S.; Sans, C.; Esplugas, S. "Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation". *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 790-794.
- [2] Tay, K.S.; Rahman, N.A.; Abas, M.R.B. "Characterization of atenolol transformation products in ozonation by using rapid resolution high performance liquid chromatography /quadrupole – time of -flight mass spectrometry". *Microchemical Journal* 99 (2011) 312-326.
- [3] Magdeburg, A.; Stalter, D.; Oehlmann, J. "Whole effluent toxicity assessment at a wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation using aquatic key species". *Chemosphere* 88 (2012) 1008-1014.
- [4] Adreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today* 53 (1999) 51-59.
- [5] Klavarioti, D.; Mantzavinos, M.; Kassinos, D. "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes". *Environment International* 35 (2009) 402-417.
- [6] Augugliaro, A.; Litter, M.; Palmisano, L.; Soria, J. "The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 7 (2006) 127-144.
- [7] Robert, D.; Malato, S. "Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification". *The Science of the Total Environment* 291 (2002) 85-97.
- [8] Bernabeu, A.; Vercher, R.F.; Santos-Juanes, L.; Simón, P.J.; Lardín, C.; Martínez, M.A.; Vicente, J.A.; González, R.; Llosá, C.; Arqués, A.; Amat, A.M. "Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents". *Catalysis Today* 161 (2011) 235-240.
- [9] Gomes, S.; Sanches, R.; Durán, N. "Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes". *Chemosphere* 40 (2000) 369-373.
- [10] Rajeswari, R.; Kanmani, S. "A study on synergistic effect of photocatalytic ozonation for carbaryl degradation". *Desalination* 242 (2009) 277-285.
- [11] Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F.; Oropesa, A. "Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water". *Water Research* 42 (2008) 3799-3808.

- [12] Sakkas, V.A.; Calza, P.; Medana, C.; Villioti, A.E.; Baiocchi, C.; Pelizzetti, E.; Albanis, T. "Heterogeneous photocatalytic degradation of the pharmaceutical agent salbutamol in aqueous titanium dioxide suspensions". *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 135-144.
- [13] Méndez-Arriaga, F.; Esplugas, S.; Giménez, J. "Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation". *Water Research* 42 (2008) 585-594.
- [14] Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F. "Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water". *Water Research* 43 (2009) 1359-1369.
- [15] Trovó, A.G.; Melo, S.A.S.; Nogueira, R.F.P. "Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, benzafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process-Application to sewage treatment plant effluent". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198 (2008) 215-220.
- [16] Rodríguez, E.M.; Fernández, G.; Álvarez, P.M.; Hernández, R.; Beltrán, F.J. "Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Effects of pH and light source". *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 572-583.
- [17] Reyes, C.; Fernández, J.; Freer, J.; Mondaca, M.A.; Zaror, C.; Malato, S.; Mansilla, H.D. "Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 184 (2006) 141-146.
- [18] Hapeshi, E.; Achilleos, A.; Vasquez, M.I.; Michael, C.; Xekoukoulotakis, N.P.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. "Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions". *Water Research* 44 (2010) 1737-1746.
- [19] Yang, H.; An, T.; Li, G.; Song, W.; Cooper, W.J.; Luo, H.; Guo, X. "Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of β -blockers". *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 834-839.
- [20] Giraldo, A.L.; Peñuela, G.A.; Torres-Palma, R.A.; Pino, N.J.; Palominos, R.A.; Mansilla, H.D. "Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension". *Water Research* 44 (2010) 5158-5167.
- [21] Xekoukoulotakis, N.P.; Drosou, C.; Brebou, C.; Chatzisyneon, E.; Hapeshi, E.; Fatta-Kassinos, D.; Mantzavinos, D. "Kinetics of UVA/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices". *Catalysis Today* 161 (2011) 163-168.

- [22] Lee, J.; Hong, S.; Mackeyev, Y.; Lee, C.; Chung, E.; Wilson, L.; Kim, J.; Álvarez, P.J. "Photosensitized oxidation of emerging organic pollutants by tetrakis C60 aminofullerene-derivatized silica under visible light irradiation". *Environmental Science and Technology* 45 (2011) 10598-10604.
- [23] Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; Rey, A.; García-Araya, J.F.; "Kinetic studies on black light photocatalytic ozonation of diclofenac and sulfamethoxazole in water". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 4533-4544.
- [24] Frontistis, Z.; Daskalaki, V.M.; Hapeshi, E.; Drosou, C.; Fatta-Kassinos, D.; Xekoukoulotakis, N.P.; Mantzavinos, D. "Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UVA/TiO₂ photocatalysis". *Journal of Environmental Management* 98 (2012) 168-174.
- [25] Rodríguez, E.M.; Fernández, G.; Álvarez, P.M.; Beltrán, F.J. "TiO₂ and Fe(III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water". *Water Research* 46 (2012) 152-166.
- [26] Dimitrakopoulou, D.; Rethemiotaki, I.; Frontistis, Z.; Xekoukoulotakis, N.P.; Venieri, D.; Mantzavinos, D. "Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UVA/TiO₂ photocatalysis". *Journal of Environmental Management* 98 (2012) 168-174.
- [27] Adan, C. "Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar". Tesis Doctoral, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), 2008.
- [28] Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O.O.; Li, D.; Abe, R. "What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2010) 179-182.
- [29] <http://epa.gov/oppt/nano/submissions.htm> (Documento N-08-0032; consultada en noviembre de 2012).
- [30] Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends". *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59.
- [31] Bielski, B.H.J.; Cabelli, D.E.; Arudi, R.L.; Ross, A.B. "Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 14 (1985) 1041-1100.

- [32] Hernández-Alonso, M.D.; Coronado, J.M.; Maira, A.J.; Soria, J.; Loddo, V.; Augugliaro, V. "Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions". *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 257-267.
- [33] Marci, G.; García-López, E.; Palmisano, L. "Mechanistic aspects of oxalic acid oxidation by photocatalysis and ozonation". *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008) 1029-1033.
- [34] Bahnemann, D.; Hart, E.J. "Rate constants of the reaction of the hydrated electron and hydroxyl radical with ozone in aqueous solution". *Journal of Physical Chemistry* 86 (1982) 252-255.
- [35] Rasburn, E.J.; Michaels, H.B. "On the reaction of hydrated electrons with oxygen". *Radiation Physics and Chemistry* 10 (1977) 289-290.
- [36] Hoffman, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chemical Review* 95 (1995) 69-96.
- [37] Piera, E.; Calpe, J.C.; Brillas, E.; Domenech, X.; Peral, J. "2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems". *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 169-177.
- [38] Peyton, G.R.; Glaze, W.H. "Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. Photolysis of aqueous ozone". *Environmental Science and Technology* 22 (1988) 761-767.
- [39] Goldstein, S.; Aschengrau, D.; Diamant, Y.; Rabani, J. "Photolysis of aqueous H₂O₂: Quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors". *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 7486-7490.
- [40] Chu, L.; Anastasio, C. "Formation of hydroxyl radical from the photolysis of hydrogen peroxide in ice". *Journal of Physical Chemistry A* 109 (2005) 6264-6271.
- [41] Staehelin, S.; Hoigné, J. "Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide". *Environmental Science and Technology* 16 (1982) 666-681.
- [42] Balzani, V.; Carassiti, V. "Photochemistry of coordination compounds". Academic Press, London, Cap 10 (1970) 145-192.
- [43] Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J.; Cater, S. "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water". *Water Research* 31 (1997) 787-798.

- [44] Real, F.J.; Acero, J.L.; Benítez, F.J.; Roldán, G.; Fernández, L.C. "Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: Kinetics and elimination from water systems". *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 72-78.
- [45] Sakore, S., Choudhari, S.; Chakraborty, B. "Biowaiver monograph for immediate release solid oral dosage forms: Ofloxacin". *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 2 (2010) 156-161.
- [46] Wammer, K.H.; Korte, A.R.; Lundeen, R.A.; Sundberg, J.E.; McNeill, K.; Arnold W.A. "Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: Norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin". *Water Research* 47 (2013) 439-448.
- [47] DeRosa, M.C., Crutchley, R.J. "Photosensitized singlet oxygen and its applications". *Coordination Chemistry Review* 233-234 (2002) 351-371.
- [48] Umezawa, N.; Arakane, K.; Ryu, A.; Mashiko, S.; Hirobe, M.; Nagano, T. "Participation of reactive oxygen species in phototoxicity induced by quinolone antibacterial agents." *Archives of Biochemistry and Biophysics* 342 (1997) 275-281.
- [49] Cuquerella, M.C.; Bosca, F.; Miranda, M.A.; Belvedere, A.; Catalfo, A.; de Guidi, G. "Photochemical properties of ofloxacin involved in oxidative DNA damage: A comparison with rufloxacin". *Chemical Research in Toxicology* 16 (2003) 562-570.
- [50] Ryan, C.C.; Tan, D.T.; Arnold, W.A. "Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent". *Water Research* 45 (2011) 1280-1286.
- [51] <http://corporate.evonik.de/en/products/industry-teams/solar-power/products-applications/Pages/aeroxide.aspx> (consultada en noviembre de 2012).
- [52] Tong, T.; Binh, C.T.; Kelly, J.J.; Gaillard, J.F.; Gray, K.A. "Cytotoxicity of commercial nano-TiO₂ to *Escherichia coli* assessed by high-throughput screening: Effects of environmental factors". *Water Research* 47 (2013) 2352-2362.
- [53] Bakardjieva, S.; Subrta, J.; Stengl, V.; Dianez, M.J.; Sayagues, M.J. "Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase". *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 193-202.
- [54] Kirchnerova, J.; Herrera Cohen, M.-L.; Guy, C.; Klvana, D. "Photocatalytic oxidation of *n*-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO₂ (Hombicat UV100 and Aeroxide P25)". *Applied Catalysis A: General* 282 (2005) 321-332.

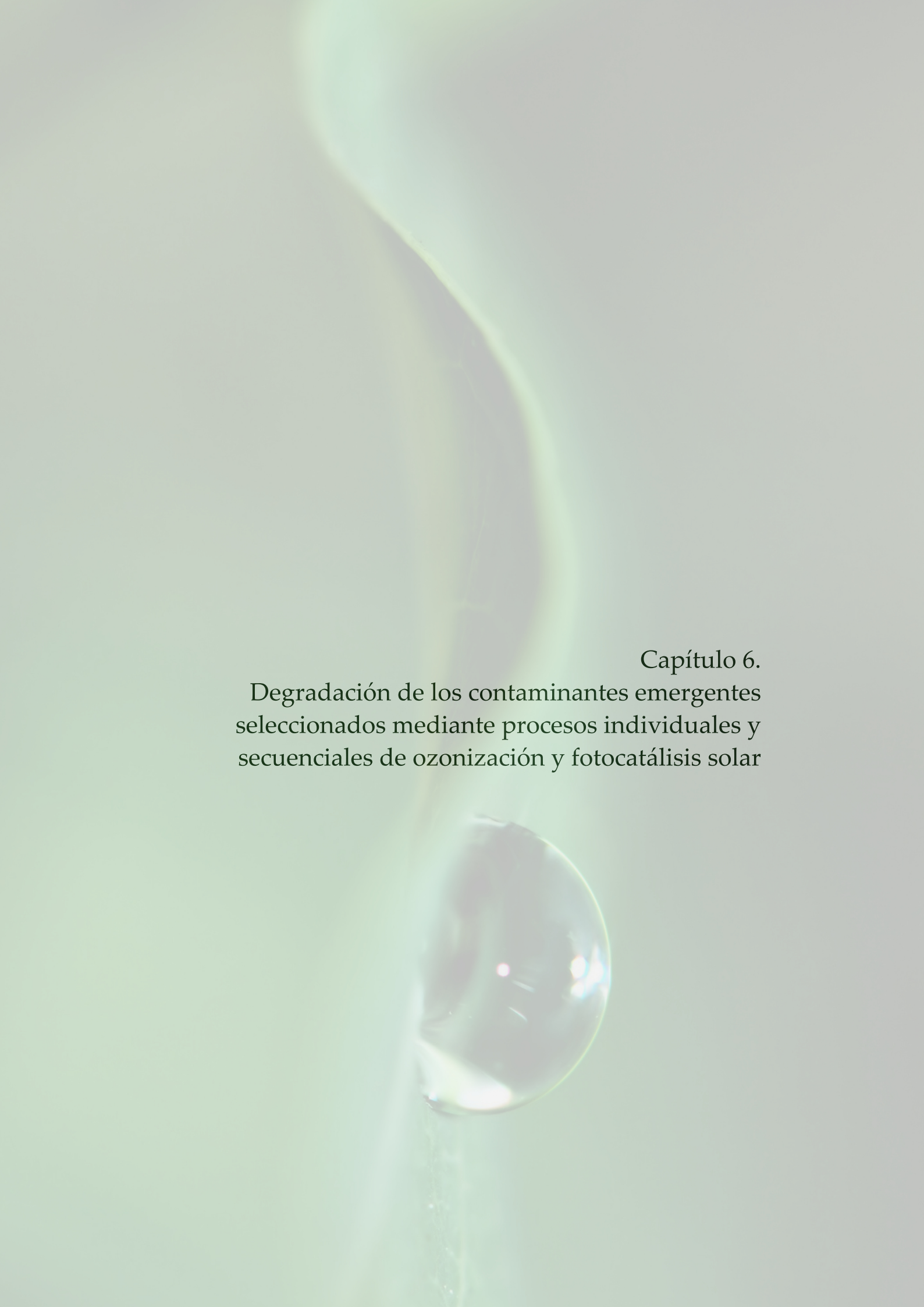
- [55] Rosal, R., Rodríguez, A., Gonzalo, M.S., García-Calvo, E. "Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide". *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 48-57.
- [56] Kosmulski, M. "pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach". *Journal of Colloid and Interface Science* 337 (2009) 439-448.
- [57] Vijayabalan, A.; Selvam, K.; Velmurugan, R.; Swaminathan, M. "Photocatalytic activity of surface fluorinated TiO₂-P25 in the degradation of Reactive Orange 4". *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 914-921.
- [58] Doll, T.E.; Frimmel, F.H. "Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibrac acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials. Determination of intermediates and reaction pathways". *Water Research* 38 (2004) 955-964.
- [59] Molinari, R.; Pirillo, F.; Loddo, V.; Palmesano, L. "Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor". *Catalysis Today* 118 (2006) 205-213.
- [60] Thomas, A.G.; Syres, K.L. "Adsorption of organic molecules on rutile TiO₂ and anatase TiO₂ single crystal surfaces". *Chemical Society Review* 41 (2012) 4207-4217.
- [61] Sirtori, C.; Agüera, A.; Gernjak, W.; Malato, S. "Effect of water-matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways". *Water Research* 44 (2010) 2735-2744.
- [62] Canonica, S., Jans, U., Stemmler, K., Hoigné, J. "Transformation kinetics of phenols in water: Photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones". *Environmental Science and Technology* 29 (1995) 1822-1831.
- [63] Bergh, J.J., Breytenbach, J.C., Wessels, P.L. "Degradation of trimethoprim". *Journal of Pharmaceutical Science* 78 (1989) 348-350.
- [64] Kosmulski, M. "Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature". *Advances in Colloid and Interface Science* 152 (2009) 14-25.
- [65] Benner, J.; Salhi, E.; Ternes, T.; von Gunten, U. "Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation." *Water Research* 42 (2008) 3003-3012.
- [66] Jeong, J.; Yoon, J. "Dual roles of CO₂⁻ for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system". *Water Research* 38 (2004) 3531-3540.
- [67] http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN04_005.pdf (consultada en noviembre de 2012).

- [68] Armerding, W.; Comes, F.J.; Schulke, B. "O(¹D) quantum yields of ozone photolysis in the UV from 300 nm to its threshold and at 355 nm". *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 3137-3143.
- [69] Radjenovic, J.; Godehardt, M.; Petrovic, M.; Hein, A.; Farré, M.; Jekel, M.; Barceló, D. "Evidencing generation of persistent ozonation products of antibiotics roxithromycin and trimethoprim". *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 6808-6815.
- [70] Masschelein, W.; Denis, M.; Ledent, R. "Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide". *Water & Sewage Works* (1977) 69-72.
- [71] Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/[•]O) in aqueous solution". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 14 (1988) 513-886.
- [72] Alam, M.S.; Rao, B.S.M.; Janata, E. "OH reactions with aliphatic alcohols: Evaluation of kinetics by direct optical absorption measurement. A pulse radiolysis study". *Radiation Physics and Chemistry* 67 (2003) 723-728.
- [73] Carrizosa, I.; Munuera, G. "Study of the interaction of aliphatic alcohols with TiO₂. I. Decomposition of ethanol, 2-propanol, and *tert*-butanol on anatase. *Journal of catalisis* 49 (1977) 174-188.
- [74] Serpone, N.; Texier, I.; Emeline, A.V.; Pichat, P.; Hidaka, H.; Zhao, J. "Post-irradiation effect and reductive dechlorination of chlorophenols at oxygen-free TiO₂/water interfaces in the presence of prominent hole scavengers". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136 (2000) 145-155.
- [75] Li, G.; Ciston, S.; Saponjic, Z.V.; Chen, L.; Dimitrijevic, N.M.; Rajh, T.; Gray, K.A. "Synthesizing mixed-phase TiO₂ nanocomposites using hydrothermal method for photo-oxidation and photoreduction applications". *Journal of Catalysis* 253 (2008) 105-110.
- [76] Chen, Y.; Yang, S.; Wang, K.; Lou, L. "Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172 (2004) 47-54.
- [77] Zhang, L.S.; Wong, K.H.; Zhang, D.Q.; Hu, C.; Yu, J.C.; Chan, C.Y.; Wong, P.K. "Zn:In(OH)_yS_z solid solution nanoplates: Synthesis, characterization and photocatalytic mechanism". *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 7883-7888.

- [78] Taghipour, F.; Evans, G.J. "Modeling of iodine radiation chemistry in the presence of organic compounds". *Radiation Physics and Chemistry* 64 (2002) 203-213.
- [79] Schmidt, E.; Heiman, P. "Determination of the thermodynamic properties, K_{eq} , ΔH° and ΔS° , for the equilibrium formation of triiodide using UV-Visible absorbance spectroscopy". *Journal of Physical Chemistry Lab.* 9 (2005) 37-41.
- [80] Conklin, A.R.; Kessinger, A. "Demonstration of the catalytic decomposition of hydrogen peroxide". *Journal of Chemical Education* 73 (1996) 838.
- [81] Waldner, G.; Gómez, R.; Neumann-Spallart, M. "Using photoelectrochemical measurements between direct and indirect hole transfer processes on anatase: Case of oxalic acid". *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2634-2639.
- [82] Ershov, B.G.; Janata, E.; Alam, M.S.; Gordeev, A.V. "A pulse radiolysis study of the reactions of the hydrated electron and hydroxyl radical with the oxalate ion in neutral aqueous solution". *High Energy Chemistry* 42 (2008) 1-6.
- [83] Van Doorslaer, X.; Heyndericks, P.M.; Demeestere, K.; Debevere, K.; Van Langenhove, H.; Dewulf, J. "TiO₂ mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study". *Applied Catalysis B: Environmental* 111 (2012) 150-156.
- [84] Zhao, D.; Chen, C.; Wang, Y.; Ji, H.; Ma, W.; Zang, L.; Zhao, J. "Surface modification of TiO₂ by phosphate: Effect on photocatalytic activity and mechanism implication". *The Journal of Physical Chemistry* (2008) 5993-6001.
- [85] Styliidi, M.; Kondarides, D.I.; Verykios, X.E. "Visible light-induced degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions". *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 189-201.
- [86] Xu, Z.; Jing, C.; Li, F.; Meng, X. "Mechanisms of photocatalytic degradation of monomethylarsonic and dimethylarsinic acids using nanocrystalline titanium dioxide". *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 2349-2354.
- [87] Rao, Y.F.; Chu, W. "Reaction mechanism of linuron degradation in TiO₂ suspension under visible light irradiation with the assistance of H₂O₂". *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 6183-6189.
- [88] Maldotti, A.; Amadelli, R.; Carassiti, V. "An electron spin resonance spin trapping investigation of azide oxidation on TiO₂ powder suspensions". *Canadian Journal of Chemistry* 66 (1988) 76-80.

- [89] Tachikawa, T.; Majima, T. "Single-molecule fluorescence imaging of TiO₂ photocatalytic reactions". *Langmuir* 25 (2009) 7791-7802.
- [90] An, T.; Yang, H.; Li, G.; Song, W.; Cooper, W.J.; Nie, X. "Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water". *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 288-294.
- [91] Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.K.; Saint, C. "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review". *Water Research* 44 (2010) 2997-3027.
- [92] An, T.; Yang, H.; Song, W.; Li, G.; Luo, H.; Cooper, W.J. "Mechanistic considerations for the advanced oxidation treatment of fluoroquinolone pharmaceutical compounds using TiO₂ heterogeneous catalysis". *Journal of Physical Chemistry-A* 114 (2010) 2569-2575.
- [93] Navaratnam, S.; Claridge, J. "Primary photophysical properties of ofloxacin". *Photochemistry and Photobiology* 72 (2000) 283-290.
- [94] Greenstock, C.L.; Miller, R.W. "The oxidation of tiron by superoxide anion. Kinetics of the reaction on aqueous solution and in chloroplasts". *Biochimica et Biophysica Acta* 396 (1975) 11-16.
- [95] Bors, W.; Saran, M.; Michel, C. "Pulse-radiolytic investigations of catechols and catecholamines. II. Reactions of tiron with oxygen radical species". *Biochimica et Biophysica Acta* 582 (1979) 537-542.
- [96] Palominos, R.; Freer, J.; Mondaca, M.A.; Mansilla, H.D. "Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193 (2008) 139-145.
- [97] Rao, P.S.; Hayon, E. "Redox potentials of free radicals. IV. Superoxide and hydroperoxide radicals O₂⁻ and HO₂[·]". *The Journal of Physical Chemistry* 79 (1975) 397-402.
- [98] Garg, S.; Rose, A.L.; Waite, T.D. "Production of reactive oxygen species on photolysis of dilute aqueous quinone solutions". *Photochemistry and Photobiology* 83 (2007) 904-913.
- [99] Anbar, M.; Neta, P. "A compilation of specific bimolecular rate constants for the reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds in aqueous solution". *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 18 (1967) 493-523.

- [100] Schuchmann, M.N.; Bothe, E.; von Sonntag, J.; von Sonntag, C. "Reaction of OH radicals with benzoquinone in aqueous solutions. A pulse radiolysis study". *Journal Chemistry Society, Perkin Trans 2* (1998) 791-796.
- [101] Alegría, A.E.; Ferrer, A.; Santiago, G.; Sepúlveda, E.; Flores, W. "Photochemistry of water-soluble quinones. Production of the hydroxyl radical, singlet oxygen and the superoxide ion". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 127 (1999) 57-65.
- [102] Cuendet, P.; Grätzel, M. "Direct photoconversion of pyruvate to lactate in aqueous TiO₂ dispersions". *The Journal of Physical Chemistry* 91 (1987) 654-657.
- [103] Hart, E.J.; Gordon, S.; Thomas, J.K. "Rate constants of hydrated electron reactions with organic compounds". *The Journal of Physical Chemistry* 68 (1964) 1271-1274.
- [104] Paul, T.; Miller, P.L.; Strathmann, T.J. "Visible-light-mediated TiO₂ photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents". *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 4720-4727.
- [105] Paul, T.; Dodd, M.C.; Strathmann, T.J. "Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity". *Water Research* 44 (2010) 3121-3132.
- [106] Zhou, Z.X.; Qian, S.P.; Yao, S.D.; Zhang, Z.Y. "Photosensitization of a colloidal semiconductor system with hypocrellin B". *Dyes and Pigments* 51 (2001) 137-144.
- [107] Kathiravan, A.; Chandramohan, M.; Renganathan, R.; Sekar, S. "Cyanobacterial chlorophyll as a sensitizer for colloidal TiO₂". *Spectrochimica Acta Part A* 71 (2009) 1783-1787.



Capítulo 6.
Degradación de los contaminantes emergentes
seleccionados mediante procesos individuales y
secuenciales de ozonización y fotocátalisis solar

6.1. INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 4 se ha mostrado, a través de estudios recogidos en la bibliografía o determinaciones experimentales efectuadas en esta Tesis, que los compuestos farmacéuticos atenolol (ATN), hidroclorotiazida (HCT), ofloxacina (OFX) y trimetoprima (TMP) presentan una alta reactividad con ozono molecular bajo condiciones neutras y básicas ($k_{O_3-B} = 1,7 \times 10^3 - 5,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y que la velocidad de reacción con el radical hidroxilo, HO \cdot , especie que puede generarse por descomposición del ozono en medio acuoso, es también elevada ($k_{HO-B} = 2,1 \times 10^9 - 8,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por otra parte, de acuerdo con los resultados mostrados en el Capítulo 5, se conoce que la mineralización de estos productos farmacéuticos durante la ozonización es relativamente baja, siendo necesarias altas dosis de ozono para lograr conversiones de carbono orgánico total (COT) significativas. Asimismo, en ese mismo capítulo, se ha comprobado que la degradación fotocatalítica de los productos farmacéuticos mencionados, a excepción de OFX, mediante el sistema luz negra/TiO $_2$ Aeroxide P25 se produce de forma mucho más lenta que mediante ozonización, requiriéndose tiempos prolongados de tratamiento para conseguir una reducción importante en la concentración de los mismos. Además, los resultados indican que la degradación fotocatalítica de ATN, HCT y TMP ocurre principalmente por la intervención del radical hidroxilo, mientras que en la degradación de OFX son el ión radical superóxido (O $_2^{\cdot-}$, y, con ello los e^-) y, en menor medida, los huecos positivos (h^+) y el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$), las principales especies involucradas. Más aún, los resultados indican que la presencia de OFX inhibe la producción de radicales HO \cdot , ralentizando de ese modo la eliminación del resto de contaminantes presentes en una disolución multicomponente.

En el presente capítulo se estudia, a escala piloto, la ozonización, fotocátalisis solar (luz solar/TiO $_2$ Aeroxide P25) y la combinación secuencial de ambos procesos para degradar una mezcla de los cuatro productos farmacéuticos mencionados en el párrafo anterior. En el sistema secuencial, la etapa previa de ozonización persigue eliminar los compuestos farmacéuticos mientras que la posterior fotocátalisis solar estaría enfocada a la mineralización de los subproductos de la ozonización.

La parte experimental de este capítulo se realizó en la Plataforma Solar de Almería (PSA) gracias a una beca del Programa de Acceso Nacional a la PSA (referencia ICTS-2009-36). La PSA, perteneciente al Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), es el mayor centro de investigación, desarrollo y ensayos de Europa dedicados a las tecnologías solares de concentración. Dado que uno de los objetivos del CIEMAT es fomentar el conocimiento acerca de las energías renovables en la sociedad española, éste pone a disposición

de la comunidad científica las instalaciones de la PSA a través del “Subprograma de diseño, viabilidad, acceso y mejora de instalaciones científicas y técnicas singulares (ICTS)”.

6.1.1. Tecnologías de detoxificación solar para el tratamiento de aguas

Desde que en la década de los 60 del siglo XX se realizaran las primeras aplicaciones del proceso foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales [1] o desde que en el año 1976 Carey y col. publicaran los resultados sobre la degradación fotocatalítica de policlorobifenilos (PCBs) en presencia de TiO_2 en suspensión acuosa [2], el número de publicaciones sobre la degradación de contaminantes presentes en el medio acuoso mediante procesos fotocatalíticos ha aumentado extraordinariamente. En muchos de estos trabajos se ha empleado como fuente de radiación luz solar, obteniéndose resultados muy prometedores [3].

A continuación se realiza una breve presentación de las tecnologías empleadas en la detoxificación solar de aguas y de algunas investigaciones encaminadas específicamente a la degradación de compuestos farmacéuticos mediante fotocatalisis solar empleando TiO_2 .

a) Reactores de detoxificación solar

Como se ha indicado anteriormente, la posibilidad de emplear la radiación del sol en procesos fotocatalíticos de tratamiento de aguas ha despertado un gran interés en investigación y transferencia de tecnología en las dos últimas décadas. De la radiación que emite el sol, a la capa de la atmósfera en contacto con la superficie terrestre y en la que se desarrolla la vida (troposfera), sólo llega una fracción de radiación ultravioleta (UV) y toda la radiación visible (Vis) e infrarroja (IR), siendo el resto filtrada por la atmósfera tal como se muestra en la Figura 6.1.

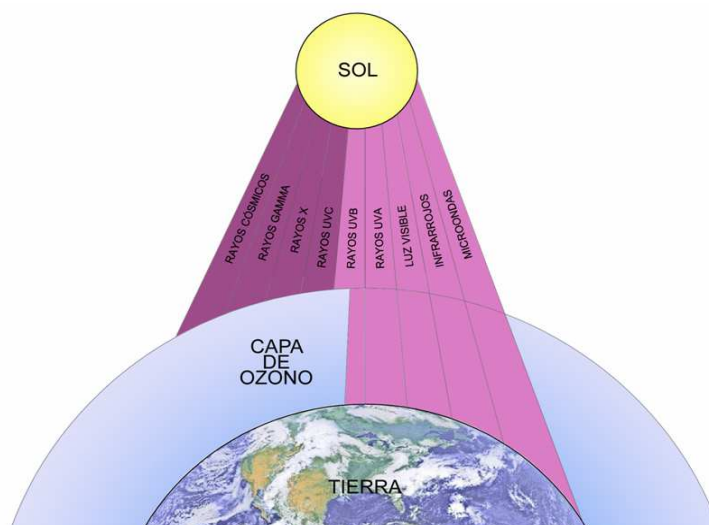


Figura 6.1. Esquema de la distribución de la radiación solar que llega a la superficie terrestre.

La radiación UV se compone de tres bandas espectrales: UVC (100-280 nm), UVB (280-320 nm) y UVA (320-400 nm). De dichas bandas, la radiación UVC, letal para todas las formas de vida, es absorbida en su totalidad en la parte alta de la atmósfera, mientras que la UVB, menos peligrosa que la anterior, es absorbida en gran medida por el ozono presente en la estratosfera. Por tanto, a la troposfera llega radiación UV compuesta por radiación UVA y una pequeña fracción de UVB.

A su vez, tal como se muestra en Figura 6.2, en la troposfera se desarrollan fenómenos de absorción, dispersión o de reflexión, entre otros, que hacen disminuir la cantidad de radiación que llega a la superficie y que descomponen dicha en radiación directa, difusa y reflejada, siendo las dos primeras las que poseen una mayor importancia en el proceso fotocatalítico.

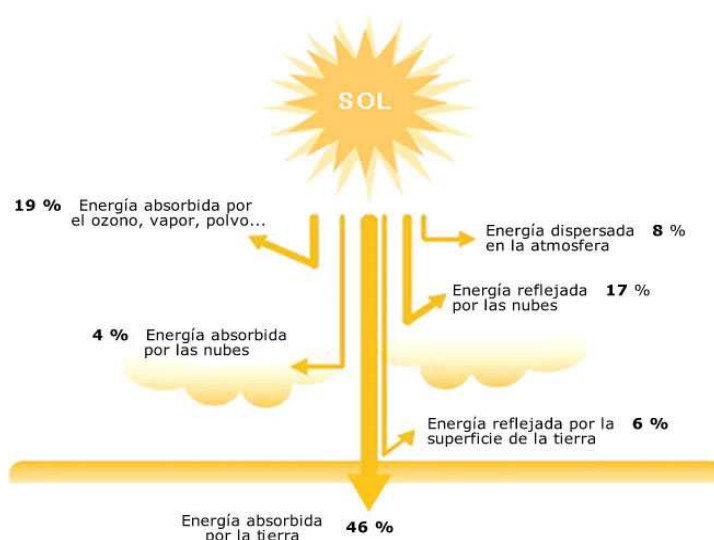


Figura 6.2. Esquema de los procesos implicados en la atenuación de la radiación solar.

La radiación solar UV constituye sólo un 4-6% de la energía total del espectro de la luz solar global terrestre, siendo del 2-3% si sólo se tiene en cuenta la radiación solar directa. Por tanto, para lograr que un proceso tecnológico de detoxificación de aguas sea eficiente, se hace necesario concentrar la radiación para aprovechar tanto la radiación directa como difusa. Con este fin se utilizan reactores solares con sistemas ópticos reflectores, cuyo diseño es de extrema importancia para obtener una conversión eficiente de los fotones incidentes en especies reactivas.

El diseño de fotorreactores solares para detoxificación de aguas ha estado marcado por la tecnología empleada en aplicaciones solares térmicas, pero teniendo en cuenta que: i) el agua a tratar debe estar expuesta a los fotones solares, de manera que el tubo por el que circula debe ser transparente; y ii) la temperatura no juega un papel fundamental, razón por la cual no es necesario un aislamiento térmico. Atendiendo a ambas consideraciones, los primeros fotorreactores solares, diseñados a finales de la década de los 80 del pasado siglo, se basaron fundamentalmente en el diseño de captadores cilíndricos parabólicos (PTC), tradicionalmente usados en aplicaciones termosolares. En líneas generales están constituidos por una parábola que refleja y concentra la luz solar sobre un foco en el que se sitúa el reactor tubular de vidrio (ver Figura 6.3) y pueden tener mecanismos de seguimiento solar en uno o dos ejes. Debido a esta última característica se necesitan estructuras complejas y reforzadas, que conducen a una mayor complejidad, coste y necesidades de mantenimiento. Otros inconvenientes que presentan los PTC son la imposibilidad de aprovechar correctamente la radiación difusa y el sobrecalentamiento del fluido.

Debido a estos inconvenientes, en la década de los 90 del pasado siglo, se impulsó el diseño de fotorreactores estáticos basados en sistemas sin concentración, capaces de emplear no sólo radiación solar directa sino también difusa. Se trata, por lo general, de sistemas estáticos de placa plana sin mecanismo de seguimiento solar que se sitúan orientados hacia el ecuador a una inclinación específica en función de la latitud del lugar. Debido a sus características, el coste de fabricación, instalación y mantenimiento es menor que el de los reactores PTC. El esfuerzo por desarrollar y ensayar estos reactores sin concentración ha dado lugar a diferentes prototipos. Entre ellos está el mostrado en la Figura 6.3, denominado sistema de un sol (factor de concentración F.C., definido como el cociente entre la apertura del captador y el perímetro del absorbedor, igual a 1). Estos sistemas presentan algunas desventajas como son la necesidad de un mayor área de colectores, el tener que soportar presiones relativamente altas o la contaminación de reactivos si se trata de un reactor abierto [4].

Los colectores compuestos parabólicos o colectores cilindro-parabólico-compuestos (CPC), son un tipo de colectores de baja concentración (diseñados para F.C. = 1) empleados en aplicaciones térmicas, que combinan las características de los sistemas descritos en los apartados anteriores, es decir, concentran la radiación solar con un factor de 1 y aprovechan la radiación directa y difusa, razones por las cuales parecen ser una de las opciones más interesantes en la aplicación de procesos de detoxificación solar. Los CPC, esquematizados en la Figura 6.3, son captadores estáticos constituidos por una superficie reflectante formada por dos espejos parabólicos conectados y por un tubo cilíndrico absorbedor en el eje.

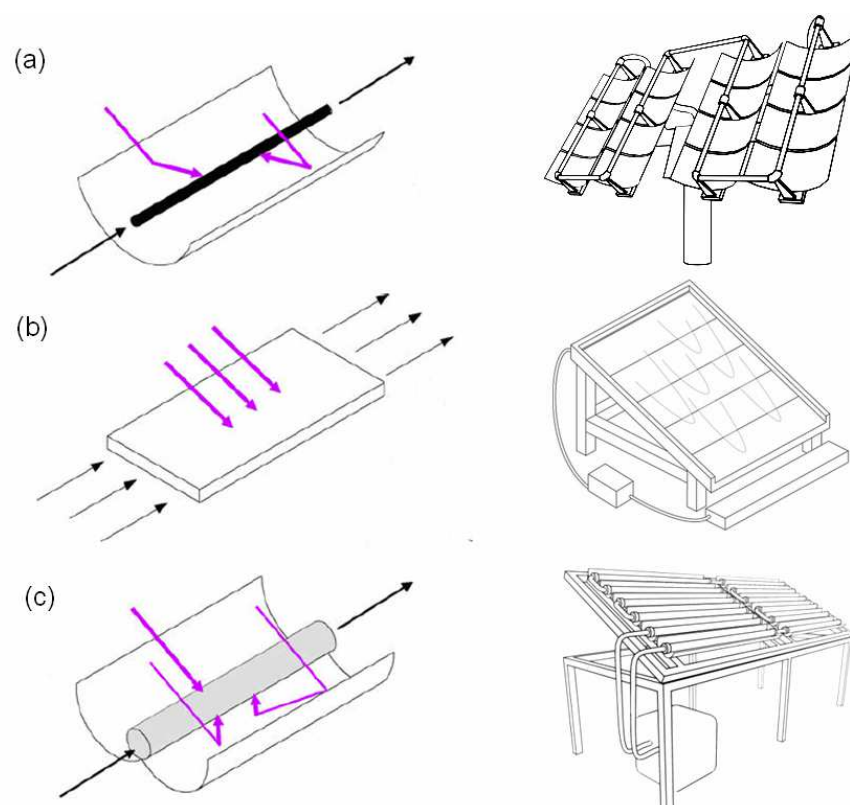


Figura 6.3. Conceptos de diseño para reactores fotocatalíticos solares utilizados en el tratamiento de aguas (adaptado de [3] y [5]): **(a)** con concentración (cilíndrico-parabólico, PTC); **(b)** sin concentración y **(c)** captador parabólico compuesto (CPC).

El hecho de que los reactores de óptica CPC posean un factor de concentración de 1, significa que la totalidad de la radiación UV que llega al colector CPC (radiación directa y difusa) es reflejada hacia el reactor. La explicación a este hecho se encuentra esquematizada en la Figura 6.4 en la que puede observarse cómo, debido al diseño de la superficie reflectora de un CPC, se aprovecha la mayor parte de la radiación incidente, y la luz reflejada por el captador se distribuye por la parte posterior de la superficie del tubo, de manera que se consigue la iluminación casi completa del tubo por el cual circula el fluido a tratar. Para alcanzar la eficiencia máxima se debe utilizar un ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento.

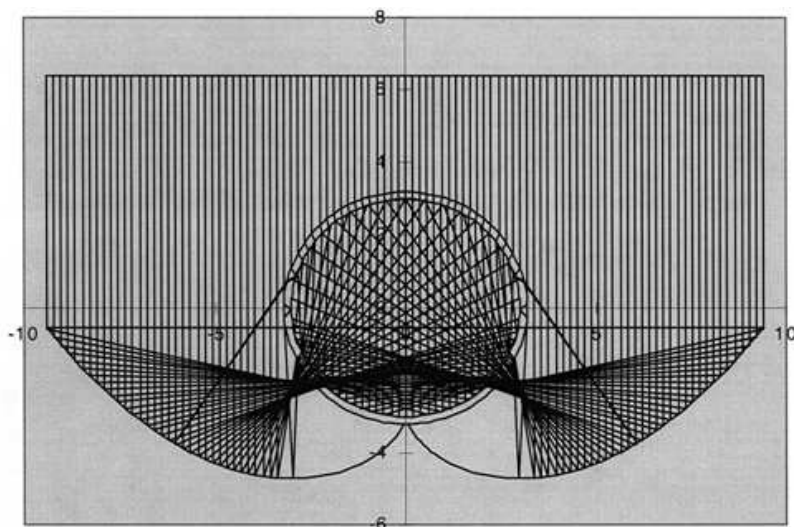


Figura 6.5. Recorrido de los fotones en un colector CPC con un semi-ángulo de aceptación de 90° , estando el sol situado en el cenit [6].

En cuanto a los materiales de construcción de los tubos absorbedores, deben ser materiales transparentes a la luz UV solar, no fotodegradables, que no reaccionen con los catalizadores y/o reactivos empleados y/u otros agentes presentes en el agua, y que permitan que la operación se desarrolle en un amplio rango de pH. Los fluoropolímeros, polímeros acrílicos y algunos tipos de vidrio cumplen estos requisitos. De entre estos materiales, el vidrio borosilicatado de bajo contenido en hierro es el más adecuado, por sus buenas propiedades de transmitancia (deja pasar, en mayor o menor grado, longitudes de ondas inferiores a 285 nm), su resistencia y su coste moderado. En lo que respecta a los materiales de los captadores, el aluminio es la mejor opción debido a su alta reflectividad (cociente entre la radiación reflejada y la radiación incidente) de la radiación UV solar terrestre, superior al 90% para longitudes de onda de 280-385 nm. Sin embargo, estas superficies presentan el inconveniente de ser frágiles y necesitan ser protegidas contra la erosión y la abrasión. De las superficies de aluminio disponibles, las más adecuadas para los propósitos mencionados son el aluminio anodizado electropulido y las películas de plástico orgánico aluminizado que, a su vez, disminuyen en cierto grado la reflectancia. Así por ejemplo, en la Figura 6.6 se muestra la reflectancia del material utilizado en la fabricación del captador de los fotorreactores empleados en este trabajo, aluminio 320G (datos facilitados por Ecosystem Environmental Services S.A).

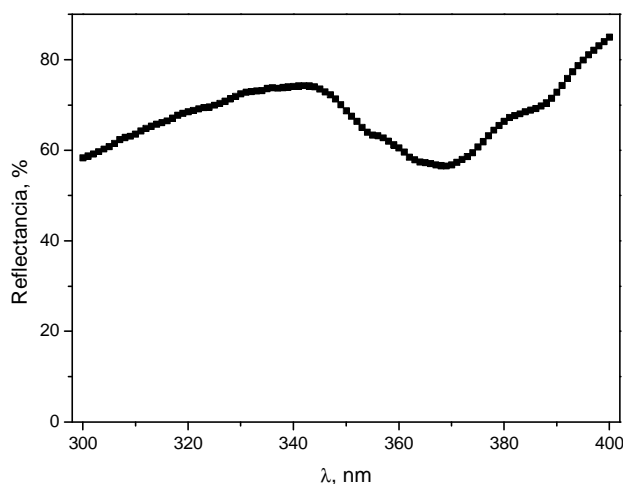


Figura 6.6. Reflectancia del aluminio 320G en la zona UV del espectro solar terrestre (datos facilitados por Ecosystem Environmental Services S.A).

Además de las ya mencionadas, estos sistemas de óptica CPC tienen otras ventajas, entre las que cabe citar: i) la forma de los tubos absorbedores por los que circula el agua a tratar evita la vaporización de compuestos volátiles y permite mantener el flujo turbulento en el sistema, minimizando los problemas de transferencia de materia y simplificando la parte hidráulica de la instalación; ii) su sistema de baja concentración hace posible, por una parte una alta eficiencia óptica y cuántica, ya que la densidad óptica de pares e/h^+ son menores que en sistemas con concentración y, por tanto, la recombinación es también menor; y por otra, que no se produzca un sobrecalentamiento del fluido [4]; y iii) son sistemas de relativo bajo coste y fáciles de manejar.

En la actualidad, diferentes grupos de investigación utilizan estos fotorreactores con éxito, aplicándose en algunos casos esta tecnología a escala industrial. Este es el caso de la planta situada en el Laboratorio Nacional Lawrence Livermore (EEUU), compuesta por 158 m² de CPC, en la que se emplea el sistema de fotocátalisis solar con TiO₂ en el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con tricloroetileno [7]; o la instalada en Roquetas del Mar (Almería) perteneciente a la empresa Albaida Residuos S.L. para eliminar plaguicidas mediante el sistema foto-Fenton, la cual está constituida por un campo de CPC con 150 m² de área iluminada [8].

b) Procesos de detoxificación solar

El interés por el aprovechamiento de la radiación solar en procesos de detoxificación solar ha dado lugar al desarrollo de diferentes PAO en los que interviene esta radiación natural. En la

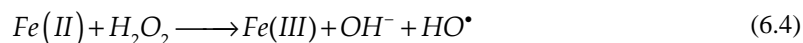
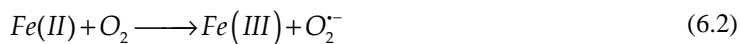
Tabla 6.1 se resumen los principales procesos de detoxificación solar investigados hasta el momento para el tratamiento de aguas. En la misma se puede diferenciar entre sistemas homogéneos (catalizador en disolución) y heterogéneos (catalizador sólido).

Tabla 6.1. Procesos de detoxificación solar.	
Sistemas de detoxificación solar homogéneos	Luz solar/Fe(III)
	Luz solar/Fe(III)/ácidos carboxílicos
	Foto-Fenton
	Electro-foto-Fenton
Sistemas de detoxificación solar heterogéneos	Luz solar/TiO ₂ (en suspensión o soportado; dopado, modificado, acoplado a otro semiconductor o con iones metálicos; en presencia de aceptores de electrones tales como Fe(III), H ₂ O ₂ , peroxodisulfato, etc.)
	Luz solar/(Fe _x O _y)
	Luz solar/ZnO
	Luz solar/CdS
	Luz solar/ ZnS

Entre los procesos fototacalíticos homogéneos, el sistema luz solar/Fe(III) se basa en la formación del radical HO• por fotorreducción del acuocomplejo Fe(OH)²⁺, cuya banda de transferencia de carga solapa fuertemente la zona UV del espectro solar (290-400 nm), produciéndose la fotólisis del mismo según la reacción (6.1).



En este proceso pueden desarrollarse además otras vías de generación de radicales HO•. Así el Fe(II) formado en (6.1) puede dar lugar a la generación del anión superóxido a través de la reacción (6.2) que, a su vez, se recombina dando lugar a la formación de H₂O₂ (ecuación (6.3)). El peróxido de hidrógeno formado podría reaccionar con el Fe(II) remanente y generar radicales HO• a través de la reacción Fenton (ecuación (6.4), [9]).



La presencia de ciertos compuestos orgánicos en disolución, entre los que se encuentran algunos ácidos carboxílicos, puede dar lugar a la formación de complejos de Fe(III) que presenten una alta capacidad para absorber radiación UVA y visible. Su fotólisis desencadena un proceso de oxidación-reducción intramolecular que conduce a una mayor generación de radicales hidroxilo [10].

De los sistemas de detoxificación solar homogéneos investigados hasta el momento, el sistema foto-Fenton es al que se ha dedicado mayor atención y con el que se han logrado los mejores resultados en cuanto a degradación de contaminantes. Así, el número de trabajos resultante de la búsqueda "solar photo-Fenton" en la base de datos Scopus, a fecha de 23 de octubre de 2012, ha sido de 107. En el proceso foto-Fenton la capacidad de generar radicales HO \cdot (ecuación (6.4)) se ve incrementada por la presencia de luz UV, que permite que el Fe(III) formado en dicha reacción fotorreduzca a través de (6.1) generando HO \cdot y Fe(II). De este modo y de forma sucesiva, mientras exista H $_2$ O $_2$ en el medio se generarán radicales HO \cdot a través de las reacciones (6.4) y (6.1). Este proceso ha sido aplicado con éxito en la degradación de pesticidas, compuestos fenólicos, compuestos farmacéuticos y aguas residuales con cargas orgánicas comprendidas entre 10 y 25 mgL $^{-1}$ [3].

La bibliografía recoge diversos trabajos en los que se ha aplicado el sistema luz solar/Fe(III) empleando, en lugar de una sal soluble de Fe(III), óxidos de hierro (Fe $_x$ O $_y$) ([11]). Si bien, estrictamente, se trata de un sistema de detoxificación solar heterogéneo al emplearse un sólido para catalizar el proceso, en algunas ocasiones la actividad de este sistema puede atribuirse principalmente a la fotodisolución de Fe(III) y posterior fotorreducción, siendo por tanto un proceso foto-Fenton.

Los sistemas de detoxificación solar heterogéneos se basan en el uso de la radiación UV del espectro solar, un semiconductor que pueda ser fotoexcitado por la misma y la presencia de oxígeno, que evita la recombinación e/h^+ . Como se indicó en el Capítulo 5, pueden emplearse diferentes semiconductores (TiO $_2$, ZnO, Fe $_2$ O $_3$, CdS y ZnS), siendo el de mayor aplicación el TiO $_2$. El número de investigaciones dedicadas a la fotocatalisis solar con TiO $_2$ ha aumentado de forma considerable en los últimos años. Así, en la búsqueda realizada en octubre de 2012 en la base de datos Scopus de trabajos que respondieran a las claves de búsqueda "solar" AND "photocatalysis" AND "TiO $_2$ ", el número de trabajos fue superior a 650.

El mecanismo del proceso, mostrado con detalle en el apartado 5.1.2 del Capítulo 5, se basa en la absorción de un fotón de energía mayor a la energía de banda prohibida del semiconductor generándose pares e/h^+ , capaces de migrar hacia la superficie del catalizador en la que se pueden desarrollar reacciones de oxidación-reducción que conducen a la formación de radicales libres, principalmente radicales hidroxilo.

c) Combinación de procesos de fotocatalisis solar con otros métodos de tratamiento de aguas

Los procesos de fotocatalisis solar se pueden combinar con otros procesos de tratamiento de aguas (biológicos, físico y/o químicos), de forma secuencial o simultánea, para mejorar la eficacia del proceso en términos cinéticos (alcanzar una mayor velocidad de degradación de contaminantes o aumento en la flexibilidad para adaptarse a los cambios en la intensidad de la radiación) y/o económicos (menores costes energéticos, recuperación de un catalizador para su posterior reutilización, etc.).

En el caso de la fotocatalisis homogénea, el sistema foto-Fenton se ha aplicado como etapa previa al tratamiento biológico mediante fangos activos, con el objetivo de transformar compuestos biorrecalcitrantes o bactericidas en sustancias biodegradables, aumentando así la eficacia del proceso biológico ([12], [13], [14], [15]). También se han desarrollado trabajos de investigación centrados en la combinación del sistema foto-Fenton con otros procesos de oxidación, como es el caso de las combinaciones foto-Fenton/TiO₂ ([16], [17]) y foto-Fenton/ultrasonidos [18]. Otra combinación estudiada por Rodríguez y col. es la del sistema foto-Fenton con el ozono, si bien en dicho estudio se empleaba como radiación UV luz negra [19]. En la actualidad, la aplicación del sistema O₃/Fenton/luz solar en la degradación de compuestos farmacéuticos presentes en efluentes de EDAR es una línea de trabajo abierta dentro del proyecto de investigación en el que se encuadra esta tesis. Finalmente, indicar que en los últimos años se está trabajando en la introducción de la electroquímica al sistema foto-Fenton, dando lugar al proceso denominado foto-electro-Fenton, cuya principal ventaja es la continua electrogeneración y/o regeneración de los reactivos (H₂O₂ y Fe(II)) en el medio [20].

De forma similar a los procesos de fotocatalisis homogénea, la eficacia del proceso luz solar/TiO₂ puede incrementarse mediante la combinación secuencial o simultánea con otras operaciones físicas o químicas de tratamiento de aguas, pudiéndose producir un cambio en el mecanismo de reacción del proceso fotocatalítico. Este es el caso de la combinación simultánea o secuencial con sistemas como la sonólisis ([21], [22]), el proceso foto-Fenton [23], la ozonización ([24], [25]), la oxidación húmeda [26] o tratamientos electroquímicos [27]. En otras ocasiones, la combinación puede realizarse con tratamientos que, sin afectar al sistema fotocatalítico, mejoran el rendimiento global del proceso, como es el caso de los tratamientos biológicos. Así, la fotocatalisis heterogénea ha mostrado beneficios en la reducción del carácter biorrecalcitrante o tóxico de un efluente a niveles que permitan aplicar un tratamiento biológico posterior ([28], [29], [30]), o aplicada tras un tratamiento biológico para conseguir un mayor grado de depuración [31]. Otras posibilidades son la combinación con tratamientos de membranas como

la microfiltración, que permite la separación del TiO_2 ([32], [33]); con procesos de adsorción empleando sílice, zeolitas o carbón activado [34]; o con una etapa previa de floculación [35].

Una de los objetivos de este capítulo es el estudio de la degradación de los compuestos farmacéuticos seleccionados (ATN, HCT, OFX y TMP) mediante la combinación secuencial ozono-fotocatálisis solar con TiO_2 . Esta secuencia ya ha sido investigada anteriormente por otros autores. Así, en 1996 Tanaka y col. determinaron que una etapa previa de ozonización conducía a una mayor mineralización en la etapa posterior de fotocátalisis con TiO_2 de aguas contaminadas [36]. Por otra parte, Sánchez y col. evaluaron la degradación de anilina en agua mediante fotocátalisis con TiO_2 , encontrando que la velocidad de reducción del carbono orgánico total aumentaba con una etapa previa de ozonización [37].

d) Antecedentes de la degradación de compuestos farmacéuticos mediante fotocátalisis solar con TiO_2

Dado el problema de la presencia de compuestos farmacéuticos en diferentes efluentes acuosos y el avance de los procesos de fotocátalisis en las últimas décadas, recientemente se han publicado diversos trabajos en los que se aplica el proceso de fotocátalisis con TiO_2 para la degradación de estos contaminantes. En la Tabla 6.2 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 6.2. Recopilación de trabajos bibliográficos de degradación de compuestos farmacéuticos mediante el sistema luz solar / TiO_2 .

Fármaco en estudio y concentración inicial en el tratamiento (C_{B0})	Principales resultados	Ref.
Acetaminofeno $C_{B0} = 10 \text{ mgL}^{-1}$	Empleando una concentración de TiO_2 P25 de $0,2 \text{ gL}^{-1}$, el compuesto presente en agua destilada se degradó en 24 minutos de irradiación, y tras 72 min se alcanzó una mineralización del 21%. Al trabajar con un efluente secundario de EDAR sintético, el tiempo necesario para degradar el compuesto fue de 79 min y la mineralización alcanzada se redujo al 11%.	[38]
Atenolol $C_{B0} = 10 \text{ mgL}^{-1}$	Utilizando una concentración de TiO_2 P25 de $0,2 \text{ gL}^{-1}$, el compuesto presente en agua destilada se degradó en 33 min de irradiación, y tras 120 min se alcanzó una mineralización del 40%. Al trabajar con un efluente secundario de EDAR sintético, el compuesto se degradó en un 90% tras 72 min, alcanzándose en dicho instante una mineralización del 13%.	[38]
Diclofenaco $C_{B0} = 50 \text{ mgL}^{-1}$	La degradación fotocatalítica de 50 mgL^{-1} de diclofenaco empleando una concentración de catalizador de $0,2 \text{ gL}^{-1}$ se alcanzó tras un $t_{30W} = 200$ minutos, momento en el que la mineralización fue del 50%.	[39]

Nomenclatura: t_{30W} = tiempo de iluminación normalizado para un valor de intensidad de radiación UV solar de 30 Wm^{-2} , valor típico en las horas centrales de un día con cielos despejados.

Tabla 6.2 (continuación). Recopilación de trabajos bibliográficos de degradación de compuestos farmacéuticos mediante el sistema luz solar /TiO₂.

Fármaco en estudio y concentración inicial en el tratamiento (C _{B0})	Principales resultados	Ref.
Lorazepam C _{B0} = 2 mgL ⁻¹	La energía UV acumulada necesaria para eliminar 2 mgL ⁻¹ de lorazepam presente en un efluente secundario de EDAR, empleando una concentración de TiO ₂ P25 de 0,2 gL ⁻¹ , fue mayor de 32 kJL ⁻¹ . Con 40 kJL ⁻¹ la mineralización fue del 50%. Sin embargo, de este porcentaje un 37% correspondió a la adsorción de COT sobre el catalizador.	[40]
Oxitetraciclina C _{B0} = 20 mgL ⁻¹	Empleando una concentración de TiO ₂ P25 de 0,5 gL ⁻¹ , la energía UV acumulada necesaria para degradar 20 mgL ⁻¹ de compuesto fue de 1,8 kJL ⁻¹ . Con 11,3 kJL ⁻¹ se consiguió una mineralización del 80%.	[41]
Propranolol C _{B0} = 50 mgL ⁻¹	Tras 240 minutos de tratamiento empleando una concentración de catalizador de 0,4gL ⁻¹ de TiO ₂ P25, la degradación del compuesto fue del 81% y se alcanzó una mineralización del 30%.	[42]
Ranitidina C _{B0} = 10 mgL ⁻¹	Empleando una concentración de TiO ₂ P25 de 0,2 gL ⁻¹ , la desaparición del compuesto fue completa a los 22 min de irradiación, mineralizándose en un 37% tras 73 minutos de tratamiento. La matriz de un efluente secundario de EDAR no ejerció un efecto significativo en el tiempo necesario para la degradación del fármaco, si bien tan sólo se consiguió una mineralización del 8% tras 55 min.	[43]
Trimetoprima C _{B0} = 20 mgL ⁻¹	Empleando una concentración de catalizador de 0,2 gL ⁻¹ la desaparición del compuesto fue completa tras 29 minutos de irradiación, alcanzándose una mineralización del 64% tras 107 min de tratamiento.	[44]
Dipirona C _{B0} = 50 mgL ⁻¹	Tras la rápida hidrólisis de la dipirona a 4-metil amino antipirina (4-MAA), aproximadamente 35 mgL ⁻¹ de 4-MAA se degradaron con un t _{30W} de aproximadamente 60 min. Tras un t _{30W} de 130 min, la mineralización alcanzada fue del 90%. La concentración de catalizador empleada fue de 0,2 gL ⁻¹ .	[45]
Acetaminofeno, antipirina, diclofenaco, progesterona, triclosán, sulfametoxazol y otros tres contaminantes emergentes. C _{B0} = 100 µgL ⁻¹	Se necesitaron 200 minutos de tratamiento para la total desaparición de los compuestos empleando 5 mgL ⁻¹ de TiO ₂ Aeroxide P25.	[46]

Nomenclatura: t_{30W} = tiempo de iluminación normalizado para un valor de intensidad de radiación UV solar de 30 Wm⁻², valor típico en las horas centrales de un día con cielos despejados.

Tabla 6.2 (continuación). Recopilación de trabajos bibliográficos de degradación de compuestos farmacéuticos mediante el sistema luz solar /TiO₂.

Fármaco en estudio y concentración inicial en el tratamiento (C _{B0})	Principales resultados	Ref.
40 fármacos como ibuprofeno, hidroclorotiazida, atenolol, diclofenaco, ofloxacina, naproxeno, trimetoprima, sulfametoxazol, junto a otros 12 contaminantes emergentes más.	La degradación del 90% de los contaminantes presentes en un efluente de EDAR se alcanzó tras 300 min de tratamiento empleando una concentración de TiO ₂ P25 de 20 mgL ⁻¹ . El porcentaje y tiempo de eliminación variaron en función de la geometría del reactor.	[47]
C _{B0} = 17-4425 ngL ⁻¹		
Trimetoprima, ofloxacina, enrofloxacin, claritromicina, acetaminofeno, diclofenaco, cafeína, tiabendazol y carbamazepina	La concentración de los contaminantes emergentes presentes en un efluente de EDAR secundario se redujo, tras 6 horas de tratamiento fotocatalítico empleando 0,2 gL ⁻¹ de TiO ₂ Aeroxide P25, hasta concentraciones inferiores a 0,01 µgL ⁻¹ para la mayoría de los compuestos. A los 100 min se alcanzó una mineralización máxima del 60%.	[48]
C _{B0} = 0,03 – 0,87 µgL ⁻¹		
Fluoxetina, paroxetina, diclofenaco, clotrimazol, fluoxetina, azitromicina, lorazepam, propanolol, furosemida, hidroclorotiazida, carbamazepina, bisoprolol, fenofibrato, ofloxacina, losartan, ketoprofeno, norfloxacin, carvedilol, fluconazol, ciprofloxacina, gemfibrozil, alprazolam, terbinafina y 4 contaminantes emergentes más.	Los compuestos presentes en un efluente secundario de EDAR desaparecieron en su totalidad, empleando una concentración de TiO ₂ Aeroxide P25 de 0,2 gL ⁻¹ , al alcanzar una energía UV acumulada de 32 kJL ⁻¹ , a excepción de ciprofloxacina (35%), ketoprofeno (61%) y bisoprolol (77%). La reducción de COT alcanzada fue del 59%, del cual el 47% correspondió a su adsorción sobre el catalizador.	[40]
C _{B0} = 12-24.256 ngL ⁻¹		
Acetaminofeno, carbamazepina, triclosán, flumequina, ibuprofeno, ketorolaco, progesterona, antipirina, ofloxacina, sulfametoxazol, diclofenaco y 4 contaminantes emergentes más.	Empleando TiO ₂ soportado sobre esferas de vidrio, los 15 compuestos presentes añadidos a un efluente secundario de EDAR real se degradaron tras t _{30W} de 150 min, reduciéndose el COT un 38%.	[49]
C _{B0} = 100 µgL ⁻¹		
Nomenclatura: t _{30W} = tiempo de iluminación normalizado para un valor de intensidad de radiación UV solar de 30 Wm ⁻² , valor típico en las horas centrales de un día con cielos despejados.		

Un aspecto general observado en los trabajos recogidos en la Tabla 6.2, es que la velocidad de eliminación de los compuestos farmacéuticos mediante el sistema luz solar/TiO₂ es lenta. Además, cuando los compuestos farmacéuticos se encuentran presentes en un efluente secundario de EDAR en vez de en agua destilada o agua ultrapura, el tiempo necesario para su eliminación aumenta. A pesar de ello, los porcentajes de mineralización alcanzados se pueden considerar elevados. Por último debe indicarse que en varios trabajos de los indicados en la Tabla 6.2 se ha demostrado que el proceso de fotocatalisis solar ayuda a reducir la ecotoxicidad del agua contaminada con compuestos farmacéuticos.

A diferencia del sistema fotocatalítico simple, el número de trabajos en los que se ha empleado la fotocatalisis solar heterogénea combinada con un sistema físico, biológico o químico para degradar compuestos farmacéuticos presentes en efluentes acuosos es bajo. Destacar el trabajo desarrollado por Augugliaro y col. sobre la degradación del ansiolítico lincomicina mediante un sistema híbrido constituido por un reactor solar CPC acoplado a membranas de nanofiltración, con el que se consiguió la separación del catalizador tras la degradación fotocatalítica del fármaco [33]. En otros trabajos se ha estudiado el tratamiento de fármacos en agua mediante sistemas en los que se combina la fotocatalisis con sales de hierro o con el sistema Fenton ([50], [51]) o mediante el sistema luz solar/TiO₂/H₂O₂ ([52], [53]).

Finalmente, indicar que no se ha encontrado ningún trabajo sobre degradación de fármacos mediante la combinación ozonización-TiO₂/luz solar. Sin embargo, teniendo en cuenta las características de ambos procesos, así como los resultados obtenidos hasta el momento tanto en este trabajo como en bibliografía con ambos sistemas, la aplicación de una etapa de ozonización para degradar los compuestos y la posterior aplicación de una etapa fotocatalítica podría suponer un sistema adecuado con vistas a conseguir la degradación de los compuestos en un periodo corto de tiempo y un alto grado de mineralización.

En los siguientes párrafos se expone, brevemente, algunos de los resultados obtenidos en trabajos de degradación fotocatalítica solar empleando TiO₂ de los compuestos farmacéuticos seleccionados en esta Tesis: ATN, HCT, OFX y TMP. Debe indicarse que la mayoría de estos estudios se han publicado recientemente, de forma paralela a este trabajo de investigación.

- Antecedentes de la degradación de ATN mediante fotocatalisis solar con TiO₂

La degradación fotocatalítica de ATN con TiO₂ Aeroxide P25 y luz solar fue estudiada por primera vez por Radjenovic y col. en el año 2009 [38], empleando como matriz agua destilada y un efluente de EDAR sintético. En agua destilada, la desaparición de 10 mgL⁻¹ de ATN fue completa tras 33 minutos de irradiación, alcanzándose tras 120 minutos una mineralización del 40%. En el efluente secundario de EDAR sintético, el compuesto se degradó en un 90% tras 72

minutos de exposición, momento en el que la mineralización fue del 13%. Los autores lograron identificar la formación de 6 intermedios de reacción de forma simultánea, a partir de lo cual proponen que en el mecanismo de la degradación fotocatalítica de ATN se desarrollan reacciones de hidroxilación, dealquilación, deaminación, oxidación por radicales HO y por el O₂, y de reducción por reacción con los electrones de la banda de conducción.

La degradación fotocatalítica con TiO₂ de ATN también ha sido estudiada por Ioannou y col. en el año 2011, si bien en este caso los ensayos se realizaron en un simulador de luz solar [54]. En este trabajo, además de estudiar el efecto de la matriz acuosa en la degradación del compuesto, se determinó la influencia de la concentración y tipo de TiO₂, la concentración inicial de compuesto, el pH y la adición de H₂O₂. Se observó que la degradación de ATN se ve favorecida por una baja concentración inicial de fármaco, pH neutro y la ausencia de otros compuestos competidores. Asimismo, se concluyó que la adición de H₂O₂ no acelera la cinética de desaparición de ATN. Una de los aspectos más importantes del trabajo fue el estudio de la ecotoxicidad frente a la *Daphnia magna* de los intermedios generados en el proceso fotocatalítico, observándose un aumento de toxicidad durante los primeros minutos de tratamiento que desciende tras eliminarse por completo tanto ATN como sus principales intermedios de reacción. Estos resultados confirman los obtenidos en la investigación desarrollada por Haspeshi y col. en el año 2010 durante la degradación fotocatalítica de ATN empleando luz negra [55].

- Antecedentes de la degradación de HCT mediante fotocátalisis solar con TiO₂

La búsqueda bibliográfica acerca de trabajos de degradación fotocatalítica de HCT mediante fotocátalisis solar heterogénea ha dado lugar a un bajo número de resultados. Los trabajos se centran en la degradación de HCT presente, a baja concentración, en efluentes de EDAR secundario, al que se le aplica un tratamiento terciario basado en el sistema luz solar/TiO₂. Este es el caso del trabajo publicado recientemente por Prieto-Rodríguez y col., identificando la presencia de HCT en una concentración de 780 ngL⁻¹ junto a otros 51 contaminantes emergentes más. El compuesto fue degradado completamente tras un t_{30w} de aproximadamente 180 minutos empleando una concentración de TiO₂ P25 de 20 mgL⁻¹ [47]. En el trabajo publicado por Sousa y col, también en un efluente secundario, la concentración inicial de HCT fue de 3051 ngL⁻¹, degradándose hasta niveles inferiores al límite de detección tras alcanzar una energía UV acumulada de 30 kJL⁻¹ y empleando una concentración de TiO₂ P25 de 0,4 gL⁻¹ [40]. No se han encontrado trabajos en los que se haya estudiado la degradación individual de HCT o se haya establecido un mecanismo de degradación de este diurético.

- Antecedentes de la degradación de OFX mediante fotocatalisis solar con TiO₂

La influencia de los parámetros operacionales durante la degradación fotocatalítica de OFX empleando TiO₂ en un simulador solar fue estudiada por Michael y col. en el año 2011 [56]. En este trabajo, se consiguió reducir en un 60% la concentración inicial de OFX (10 mgL⁻¹) y una mineralización del 10%, tras 2 horas de tratamiento empleando 3 gL⁻¹ de TiO₂ Aeroxide P25. Estos porcentajes se vieron afectados por el pH (la degradación se favorecía a pH ácido), la concentración de compuesto (mayor porcentaje cuanto menor fue la concentración de compuesto para un mismo tiempo de tratamiento) y la dosis de catalizador empleada (estudiada en el rango de 0,25-4 gL⁻¹ y encontrando una dosis óptima de 3 gL⁻¹). Además en el estudio se determinó la existencia de cierta toxicidad frente a *Daphnia magna* de los primeros intermedios generados durante la degradación fotocatalítica de OFX en agua destilada, resultado similar al obtenido en un trabajo de degradación fotocatalítica con TiO₂ empleando luz negra [55], si bien dicha toxicidad descendía para tiempos de tratamientos más avanzados.

En el trabajo desarrollado por Li y col. [57], sobre la degradación fotocatalítica con TiO₂ Aeroxide P25 de OFX junto a otras 3 fluoroquinolonas más trabajando con luz solar natural, la eliminación completa de las mismas se obtuvo tras 90 min de irradiación empleando 0,5 gL⁻¹ de TiO₂ y 82,5 mgL⁻¹ de H₂O₂, desapareciendo completamente la actividad antibacteriana de las 4 fluoroquinolonas.

La degradación de OFX presente en efluente de EDAR secundario mediante el sistema TiO₂/luz solar ha sido estudiado por varios autores. Este es el caso del trabajo desarrollado por Bernabeu y col. empleando un efluente de EDAR en el que se analizaron 11 fármacos. Tras 6 horas de tratamiento la OFX aún estaba presente en una concentración de 0,045 µgL⁻¹ [48]. Resultados similares han sido obtenidos recientemente por Sousa y col. y por Prieto-Rodríguez y col. ([40], [47]).

- Antecedentes de la degradación de TMP mediante fotocatalisis solar con TiO₂

La degradación fotocatalítica de TMP empleando luz solar y TiO₂ Aeroxide P25 fue estudiada por Sirtori y col. en el año 2010, centrándose el trabajo en la influencia de la matriz acuosa (agua destilada o agua del mar) y en la determinación de los intermedios generados en el proceso [44]. En el trabajo, la desaparición de 20 mgL⁻¹ de TMP en agua destilada fue completa a los 29 minutos, alcanzándose una mineralización del 64% tras 107 minutos de tratamiento. Al emplear como matriz agua de mar el tiempo necesario para degradar el compuesto se triplicó y disminuyó considerablemente la velocidad de mineralización. Los autores identificaron como principal intermedio trimetoxibenzoilpirimidina, un derivado cetona que, a su vez, actúa como fotosensibilizador de la degradación de TMP.

Anteriormente, en el año 2009, Abellán y col. ya estudiaron la degradación fotocatalítica de TMP con TiO₂ Aeroxide P25 en un simulador solar. Utilizando una concentración de catalizador de 0,5 gL⁻¹ consiguieron degradar el 95% de la TMP inicial (100 mgL⁻¹) tras 6 horas de tratamiento. Empleando concentraciones de TiO₂ superiores, para el mismo tiempo de tratamiento la eliminación de los compuestos fue total y se alcanzó una mineralización del 50%, observándose durante las 3 primeras horas un aumento de la aromaticidad [58].

6.1.3. Objetivos del capítulo

Teniendo en cuenta los resultados presentados en los capítulos 4 y 5 y los argumentos y antecedentes expuestos en los apartados anteriores, los objetivos de este capítulo son:

- Presentar los resultados obtenidos al aplicar la ozonización a escala piloto en la degradación de una mezcla de productos farmacéuticos (ATN, HCT, OFX y TMP), tanto en agua destilada como en un efluente secundario de EDAR (sintético). Se persigue con ello: i) explicar la reactividad relativa de los productos farmacéuticos con ozono; ii) conocer la dosis de ozono necesaria para la eliminación de los productos farmacéuticos y reducción de COT; iii) estudiar el efecto del tratamiento sobre la toxicidad y acumulación de subproductos (polifenoles, ácidos carboxílicos e iones inorgánicos).
- Exponer los resultados obtenidos al aplicar la fotocatalisis solar con TiO₂ a escala piloto en la degradación los contaminantes seleccionados tanto en agua destilada como en un efluente de EDAR (sintético). Se persigue conocer: i) dosis de radiación necesaria para la eliminación de los productos farmacéuticos y reducción de COT alcanzada; ii) efecto del tratamiento sobre la biodegradabilidad, toxicidad y acumulación de subproductos (polifenoles, ácidos carboxílicos e iones inorgánicos).
- Mostrar y discutir los resultados observados al aplicar un proceso secuencial ozono-fotocatalisis solar con TiO₂ a escala piloto en la degradación los contaminantes seleccionados tanto en agua destilada como en un efluente secundario de EDAR (sintético). Comparar la eficacia del sistema secuencial con la correspondiente a los procesos individuales en: i) grado y velocidad de mineralización; ii) acumulación de subproductos (polifenoles, ácidos carboxílicos e iones inorgánicos); iii) reducción de toxicidad.

6.2. METODOS EXPERIMENTALES

6.2.1. Preparación del efluente secundario de EDAR (sintético)

Para el estudio llevado a cabo en este capítulo se preparó una disolución con una composición similar a la que presenta un efluente secundario de EDAR [59]. Esta disolución se preparaba diariamente añadiendo a agua destilada (conductividad = 0,054 μScm^{-1} , C_{Cl^-} = 0,7-0,8

mgL⁻¹; C_{NO₃} = 0,5 mgL⁻¹; COT < 0,5 mgL⁻¹) las sustancias recogidas en la Tabla 6.3, en las cantidades que se indican. La disolución resultante presentaba un contenido en COT de ~20 mgL⁻¹ y un pH próximo a 7.

Tabla 6.3. Composición del efluente de EDAR sintético [59].

Componente	mgL ⁻¹
Na ₂ SO ₄	81
CaSO ₄ ·2H ₂ O	60
MgSO ₄	60
KCl	4
Peptona	32
Extracto de carne	22
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2
NaCl	7
CH ₄ N ₂ O	6
K ₂ HPO ₄	28
CaCl ₂ ·2H ₂ O	4

COT ~ 20 mgL⁻¹; pH ~ 7.

6.2.2. Método experimental para los ensayos de ozonización

Los experimentos de ozonización se desarrollaron en la instalación a escala piloto descrita en el apartado 3.2.4.a del Capítulo 3 (ver Figura 3.6). Una vez preparada la disolución de los compuestos individuales o de la mezcla de compuestos farmacéuticos, en agua destilada o en efluente de EDAR, en el caso de los ensayos en agua destilada se ajustaba el pH de la misma al valor deseado (pH 4 ó 7) mediante la adición de H₂SO₄ y/o NaOH. A continuación se cargaba el reactor con 50 L de la disolución con ayuda de una bomba peristáltica y, al mismo tiempo, se encendía el sistema de generación de ozono y se regulaba para obtener la concentración deseada para cada ensayo (~ 6 ó ~12 mgL⁻¹), ajustando además el caudal de gas al valor de trabajo (100 ó 200 Lh⁻¹). El sistema se mantenía bajo estas condiciones sin hacer circular la corriente gaseosa por el reactor durante aproximadamente 15 minutos, tiempo suficiente para asegurar el régimen estacionario de la producción de ozono. Transcurrido ese periodo, se hacía pasar la mezcla gaseosa oxidante a través de la columna y se consideraba ese momento como el inicio del experimento. A intervalos regulares de tiempo se extraían muestras líquidas del reactor para el análisis de las concentraciones de productos farmacéuticos, COT, PT, ácidos carboxílicos, algunos iones inorgánicos, absorbancia a 254 nm, ecotoxicidad, biodegradabilidad y ozono disuelto. A excepción de las muestras destinadas al análisis del ozono disuelto, tras extraer las muestras se burbujeaba nitrógeno sobre la disolución para eliminar el posible ozono residual por arrastre y paralizar así las reacciones de oxidación. A lo largo de las experiencias se

analizaba continuamente la concentración de ozono en el gas efluente del reactor. La duración de los ensayos fue de 2-3 horas.

6.2.3. Método experimental para los ensayos de fotocatalisis solar con TiO₂

Los ensayos de fotocatalisis se llevaron a cabo en la planta piloto solar descrita en el apartado 3.2.4.b del Capítulo 3 (ver Figura 3.7). En cada experiencia, con la instalación cubierta con una lona para evitar el paso de la luz, se cargaba el tanque del fotorreactor con 35 L de disolución (empleando como matriz agua destilada o efluente de EDAR sintético) y se ajustaba el pH al valor deseado. Tras recircular la mezcla durante 15 minutos en la oscuridad a través de la instalación, se tomaba una muestra inicial y se añadía la cantidad de catalizador (TiO₂ Aeroxide P25) necesaria para alcanzar una concentración de 0,2 gL⁻¹, manteniendo la recirculación en la oscuridad durante otros 25-30 minutos al objeto de homogeneizar la mezcla. Transcurrido este tiempo, se tomaba una muestra para evaluar la posible adsorción de los compuestos sobre el catalizador y finalmente, se retiraba la cubierta y se exponía la instalación a la luz del sol, considerándose ese instante como el inicio del tratamiento fotocatalítico. A intervalos regulares de tiempo se extraían muestras del reactor para el análisis de la concentración de los productos farmacéuticos, COT, PT, concentración de ácidos carboxílicos, de algunos iones inorgánicos, de ecotoxicidad frente a la bacteria *Vibrio fischeri* y para ensayos de respirometría. Además, se anotaba la temperatura, el pH y la radiación UV solar incidente puntual y acumulada desde el inicio del ensayo. La duración de estos ensayos varió de 3 a 5 horas, en función de la intensidad de radiación UV del día de trabajo.

6.2.4. Método experimental para los ensayos de tratamiento secuencial ozono-fotocatalisis solar con TiO₂

Los ensayos de tratamiento secuencial de ozonización y fotocatalisis solar con TiO₂ se realizaron en las instalaciones descritas anteriormente y esquematizadas en las Figuras 3.6 y 3.7.

En primer lugar, se procedía a ozonizar la mezcla acuosa según se ha descrito en el apartado 6.2.2, trabajando con un caudal de gas de 200 Lh⁻¹ y una concentración de ozono en el gas de 12 mgL⁻¹, aplicando el tratamiento durante el tiempo suficiente para, o bien eliminar por completo los compuestos farmacéuticos de partida, o bien reducir en un porcentaje determinado el contenido en COT. La mezcla acuosa resultante del tratamiento con ozono se aireaba para eliminar por arrastre el posible ozono disuelto y trasvasaba al fotorreactor CPC, en el que se aplicaba el proceso fotocatalítico de la forma descrita en el apartado 6.2.3.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSION

6.3.1. Ozonización de una mezcla de los compuestos farmacéuticos

En primer lugar se realizaron ensayos de ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos siguiendo el procedimiento experimental mostrado en el apartado 6.2.2 del presente capítulo. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los capítulos 4 y 5 sobre la degradación de la mezcla empleando ozono, se decidió realizar experimentos de ozonización heterogénea de la mezcla de compuestos en agua destilada a pH 7 variando el caudal másico de ozono alimentado al reactor (ensayos OZ-1 y OZ-2), con el objetivo de evaluar el efecto de esta variable sobre: i) la contribución de las vías directa e indirecta de reacción a la degradación de los productos; ii) las características químicas y toxicológicas de los subproductos generados en el proceso.

En relación a este último aspecto, para poder determinar la existencia o no de efectos sinérgicos entre los distintos compuestos y/o intermedios de reacción en términos de toxicidad, se realizaron ensayos de ozonización de cada compuesto en agua destilada (ensayos OZ-3 a OZ-6) a pH 4, condiciones en las que la degradación de los compuestos transcurre fundamentalmente a través de su reacción directa con el ozono molecular. Finalmente, para evaluar el efecto de la matriz se llevaron a cabo los ensayos OZ-7 y OZ-8, trabajando con el efluente secundario de EDAR fortificado con los cuatro contaminantes. Las condiciones de operación de todas estas experiencias se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Ensayos de ozonización de los compuestos farmacéuticos a escala piloto.

Ensayo	C _{ATN0} , mgL ⁻¹	C _{HCT0} , mgL ⁻¹	C _{OFX0} , mgL ⁻¹	C _{TMP0} , mgL ⁻¹	C _{CO3ge} , mgL ⁻¹	Q _o , Lh ⁻¹	pH	Matriz
OZ-1	10	10	10	10	~ 6	100	7	agua destilada
OZ-2	10	10	10	10	~ 12	200	7	agua destilada
OZ-3	10	-	-	-	~ 6	100	4	agua destilada
OZ-4	-	10	-	-	~ 6	100	4	agua destilada
OZ-5	-	-	10	-	~ 6	100	4	agua destilada
OZ-6	-	-	-	10	~ 6	100	4	agua destilada
OZ-7	0,1	0,1	0,1	0,1	~ 12	200	7	efluente EDAR sintético
OZ-8	1	1	1	1	~ 12	200	7	efluente EDAR sintético

Condiciones experimentales: V = 50 L; T = 22-24 °C.

a) Ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada

Se realizaron dos experiencias en las que se sometió a ozonización una disolución acuosa que contenía 10 mgL^{-1} de ATN, HCT, OFX y TMP a pH 7, aplicando caudales máscicos de ozono de $0,6 \text{ gh}^{-1}$ (OZ-1) y $2,4 \text{ gh}^{-1}$ (OZ-2). Las condiciones experimentales de dichos ensayos se muestran en la Tabla 6.4. La evolución experimental de la concentración remanente normalizada de los distintos contaminantes a lo largo del tiempo de tratamiento de ambos ensayos se muestra en la Figura 6.7 (símbolos).

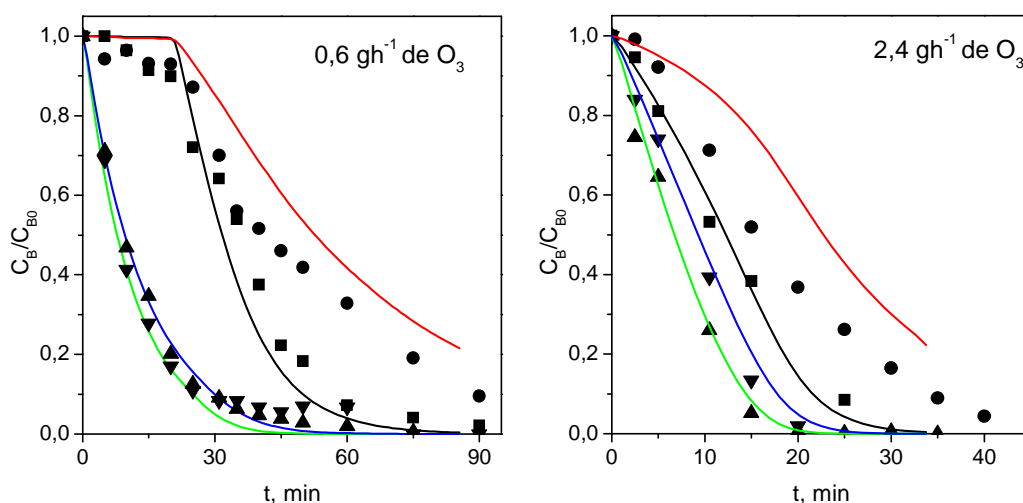


Figura 6.7. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos durante la ozonización de la mezcla en agua destilada (ensayos OZ-1 y OZ-2). Símbolos (resultados experimentales): ■ ATN; ● HCT; ▲ OFX; ▼ TMP. Líneas (simulación): — ATN; — HCT; — OFX; — TMP. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

De los resultados mostrados en la Figura 6.7 se deduce la influencia positiva del caudal máscico de ozono alimentado, traducida en un aumento de la velocidad de eliminación de los productos farmacéuticos. Así, mientras que en el ensayo realizado con un caudal máscico de $0,6 \text{ gL}^{-1}$ de O_3 , el tiempo necesario para la eliminación completa de los compuestos farmacéuticos fue de aproximadamente 105 minutos, en el caso del ensayo efectuado con un caudal máscico de $2,4 \text{ gL}^{-1}$ de O_3 , dicho tiempo se redujo a 50 minutos aproximadamente, es decir, se redujo a aproximadamente la mitad.

En lo que respecta al orden de reactividad de los cuatro compuestos farmacéuticos con ozono, en la Figura 6.7 se observa que éste fue: $\text{HCT} < \text{ATN} < \text{TMP} < \text{OFX}$, coincidente con el orden esperado de acuerdo con los valores de las constantes cinéticas de las reacciones directas del ozono (Tabla 6.5). Esto sugiere que la eliminación de los productos farmacéuticos transcurre

principalmente por reacción directa con ozono, si bien es de esperar también cierta contribución de la vía indirecta de ozonización (a través de radicales libres), especialmente para la eliminación de HCT y ATN, al ser éstos más refractarios a la acción directa de ozono.

Tabla 6.5. Constantes cinéticas de reacción de ozono y radical hidroxilo con los compuestos farmacéuticos a pH 7.

Compuesto	k_{O_3-B} ($M^{-1}s^{-1}$)	k_{HO-B} ($M^{-1}s^{-1}$)
ATN	$1,7 \times 10^3$ ^a	8×10^9 ^{a*} ; $7,05 \times 10^9$ ^{b*}
HCT	$3,8 \times 10^3$ ^c	$2,0 \times 10^9$ ^d
OFX	$2,0 \times 10^6$ ^d	$4,2 \times 10^9$ ^d
TMP	$1,3 \times 10^6$ ^d	$6,9 \times 10^9$ ^{d*}

^a [60]; ^b [61]; ^c [62]; ^d determinadas en este estudio; ^d [63]; * válida para todos los pH.

Los resultados experimentales presentados en la Figura 6.7 se intentaron justificar mediante un modelo cinético que considerase las reacciones de los compuestos farmacéuticos con ozono y con el radical hidroxilo, así como el mecanismo de descomposición de ozono en agua. En la Tabla 6.6 se incluyen las reacciones consideradas [64], donde B se refiere a cada uno de los compuestos farmacéuticos presentes en la mezcla (ATN, HCT, OFX y TMP).

Debe tenerse en cuenta que la reacción entre los productos farmacéuticos y el ozono (o con el radical hidroxilo u otra especie generada en la descomposición de ozono en agua o como subproducto de la ozonización de los propios productos farmacéuticos), da lugar a intermedios orgánicos de reacción (Ir) que, a su vez, pueden consumir ozono en su degradación. Para tener en cuenta el consumo de ozono por parte de estos intermedios de reacción se ha considerado la reacción genérica (6.8).

El modelo cinético se ha construido aplicando los balances de materia para un reactor semicontinuo agitado donde la fase acuosa y la fase gas están perfectamente mezcladas. El balance de materia aplicado al ozono en la fase líquida, viene dado por la ecuación (6.29):

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = N_{O_3} + r_{O_3} \quad (6.5)$$

donde C_{O_3} es la concentración de ozono en la fase acuosa; N_{O_3} representa la velocidad de absorción de ozono desde la fase gas a la acuosa; y r_{O_3} es la velocidad de desaparición de ozono en disolución debido a las reacciones con los diferentes compuestos presentes en el medio (compuestos farmacéuticos iniciales, intermedios orgánicos, peróxido de hidrógeno, etc.).

Tabla 6.6. Mecanismo de reacciones considerado para la simulación de la eliminación de ATN, HCT, OFX y TMP mediante ozonización [64].

Reacción	k	Nº reacción
$B + z_B O_3 \rightarrow Ir$	k_{O_3-B} recogidas en Tabla 6.5.	(6.6)
$B + HO^\bullet \rightarrow Ir$	k_{HO-B} recogidas en Tabla 6.5.	(6.7)
$Ir + O_3 \rightarrow P$	k_{O_3-Ir} desconocida	(6.8)
$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^{\bullet-} + O_2^\bullet$	$k_{II} = 70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.9)
$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^{\bullet-}$	$k_{I2} = 2,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.10)
$O_3 + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_3^{\bullet-} + O_2$	$k_{P1} = 1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.11)
$HO_3^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2$	$k_{P1} = 1,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.12)
$O_3 + HO^\bullet \rightarrow HO_4^\bullet$	$k_{P3} = 3,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.13)
$HO_4^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$	$k_{P4} = 2,8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	(6.14)
$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k_{P5} = 2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.15)
$HO_2^- + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	$k_{P6} = 7,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.16)
$HO_4^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow O_3 + O_2 + H_2O$	$k_{T1} = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.17)
$HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$k_{T2} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.18)
$HO^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + O_2$	$k_{T3} = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.19)
$HO^\bullet + HO_3^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{T4} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.20)
$HO_3^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO^- + 2O_2$	$k_{T5} = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.21)
$HO_3^\bullet + HO_3^\bullet \rightarrow H_2O_2 + 2O_2$	$k_{T6} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.22)
$HO_4^\bullet + HO_4^\bullet \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$	$k_{T7} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.23)
$HO_4^\bullet + HO_3^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 + O_3$	$k_{T8} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.24)
$HO_4^\bullet + \bullet OH \rightarrow H_2O_2 + O_3$	$k_{T9} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.25)
$HO_4^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO^- + O_2 + O_3$	$k_{T10} = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6.26)
$HO_2^\bullet \rightleftharpoons H^+ + O_2^{\bullet-}$	$pK_{14} = 4,8$	(6.27)
$HO_3^\bullet \rightleftharpoons H^+ + O_3^{\bullet-}$	$pK_{15} = 8,2$	(6.28)
$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$	$pK_{16} = 11,7$	(6.29)

La expresión para determinar la velocidad de absorción de ozono (N_{O_3}) depende del régimen cinético en el que se desarrolle el proceso, el cual es dependiente, a su vez, de la importancia relativa de las etapas de transferencia de materia y de reacción química. Para conocer el régimen cinético en el que se desarrolla el proceso se utilizan el número de Hatta (Ha) y el factor de reacción instantáneo (E_i), ya definidos en el apartado 4.3.2 del Capítulo 4 (expresiones (4.20) y (4.21)).

De acuerdo con la teoría de la película [65], con carácter general, pueden darse las siguientes situaciones o regímenes cinéticos que cumplen las condiciones mostradas en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7. Condiciones para determinar el régimen cinético de ozonización [66].

Régimen cinético	Condiciones
Lento o muy lento	$Ha < 0,3$; $C_{O3d} \neq 0$
Moderado	$0,3 < Ha < 3$; $C_{O3d} = 0$
Rápido	$Ha > 3$; $C_{O3d} = 0$
Rápido de pseudo primer orden	$3 < Ha < E_i/2$; $C_{O3d} = 0$
Instantáneo	$Ha < nE_i^*$; $C_{O3d} = 0$

* El valor de n depende de la magnitud de Ha .

Para las condiciones experimentales ensayadas en OZ-1 y OZ-2 y asumiendo un valor del coeficiente de transferencia de materia (k_L) de $8 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$, los valores de Ha se encuentran por debajo de 0,3 para casi todo el periodo de reacción. En base a ello, se consideró que las reacciones se desarrollaban en un régimen cinético lento o muy lento, de manera que la velocidad de absorción de ozono puede determinarse mediante la expresión (6.30):

$$N_{O_3} = k_L a \left(\frac{C_{O_{3g}} RT}{He} - C_{O_3} \right) \quad (6.30)$$

donde $k_L a$ es el coeficiente volumétrico de transferencia de materia en el seno de la fase líquida, que toma en este caso un valor de $0,01 \text{ s}^{-1}$, $C_{O_{3g}}$ es la concentración de ozono en el gas de entrada, R es la constante de la ley de los gases perfectos, He es la constante de Henry y T es la temperatura absoluta.

Combinando las ecuaciones (6.29) y (6.30) se obtiene la ecuación (6.31):

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a \left(\frac{C_{O_{3g}} RT}{He} - C_{O_3} \right) + r_{O_3} \quad (6.31)$$

Considerando el conjunto de reacciones de la Tabla 6.6, la velocidad neta de generación de ozono, r_{O_3} , puede expresarse mediante la siguiente ley cinética:

$$\begin{aligned} r_{O_3} = & -\sum_B z_B k_{O_3-B} C_{O_3} C_B - k_{O_3-I} C_{O_3} C_I - k_{I1} C_{O_3} C_{HO^-} \\ & - k_{I2} C_{O_3} C_{HO_2^-} - k_{P1} C_{O_3} C_{O_2^-} - k_{P3} C_{O_3} C_{HO^\bullet} + k_{T1} C_{HO_4^\bullet} C_{HO_2^\bullet} + 2k_{T7} C_{HO_4^\bullet} C_{HO_4^\bullet} \\ & + k_{T8} C_{HO_4^\bullet} C_{HO_3^\bullet} + k_{T9} C_{HO_4^\bullet} C_{HO^\bullet} + k_{T10} C_{HO_4^\bullet} C_{O_2^-} \end{aligned} \quad (6.32)$$

donde C_r representa la concentración de intermedios orgánicos generados en la ozonización de los compuestos farmacéuticos (B). Cuando no existe mineralización o esta es muy baja, esta concentración se puede estimarse, de forma genérica, como:

$$C_r = \sum_B C_{B0} - C_B \quad (6.33)$$

Por otra parte, el balance de ozono en la fase gas, de nuevo para un reactor agitado, viene dado por la expresión:

$$V_g \frac{dC_{O_3g}}{dt} = Q_g (C_{O_3ge} - C_{O_3g}) - k_L a \left(\frac{C_{O_3g} RT}{He} - C_{O_3} \right) V \quad (6.34)$$

siendo V_g el volumen que ocupan las burbujas de gas en el reactor (5% del volumen total) y V el volumen total de la reacción.

Para cada uno de los compuestos farmacéuticos (ATN, HCT, OFX y TMP) y para otras especies moleculares que intervienen en el mecanismo indicado en la Tabla 6.6, se consideraron las ecuaciones diferenciales de los balances de materia en régimen estacionario. Por otra parte, para los radicales libres se asumió la hipótesis de estado pseudo-estacionario, obteniéndose las expresiones algebraicas correspondientes que relacionan su concentración con las de las especies moleculares. Así, se construyó un modelo cinético complejo formado por ecuaciones diferenciales y algebraicas que se resolvió mediante un programa informático en lenguaje Fortran, que utilizaba el método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales. El programa permite calcular los perfiles de concentración de cada una de las especies moleculares e iónicas implicadas en el proceso durante el transcurso de un ensayo semicontinuo de ozonización en unas condiciones experimentales dadas (concentración inicial de productos farmacéuticos, pH, volumen de reacción, caudal de gas, concentración de ozono en el gas, etc.). Aplicando el programa a las condiciones experimentales de los ensayos OZ-1 y OZ-2 se obtuvieron los perfiles mostrados en las líneas continuas de los gráficos de la Figura 6.7. Debe indicarse que, dado que la constante cinética k_{O_3-tr} (reacción (6.8)) no era conocida, se empleó un método iterativo de ensayo y error para estimar el valor de la misma que diese lugar a la máxima concordancia entre los valores experimentales y calculados.

Según se puede ver en la Figura 6.7 existe una concordancia aceptable entre los resultados experimentales y simulados, excepto para el caso de HCT. Para éste el modelo predice una eliminación más lenta de la que ocurre experimentalmente, lo que podría estar relacionado con la reactividad de los intermedios con ozono. Así, mientras que el modelo cinético considera una misma reactividad de todos los subproductos de ozonización de los compuestos farmacéuticos ($k_{O_3-tr} \sim 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), es conocido que éstos van siendo más refractarios a la acción del ozono a medida que transcurre el proceso. Para tiempos elevados de reacción, el consumo de ozono por los intermedios generados debe ser menor que al principio, cuando se forman los primeros intermedios. De esta forma, el modelo matemático predice una concentración de ozono disuelto en el medio de reacción inferior a la experimental para tiempos avanzados de reacción, cuando se produce la mayor eliminación de HCT.

El modelo matemático desarrollado ha permitido también estimar las contribuciones de las vías directa e indirecta a la ozonización de los productos farmacéuticos. Así, para cualquiera de los cuatro productos, estas contribuciones se pueden determinar mediante las ecuaciones (6.35) y (6.36), respectivamente:

$$\% \text{ vía directa} = \frac{\int_0^t \frac{1}{z_B} k_{O_3-B} C_{O_3d} C_B dt}{C_{B0} - C_B} \quad (6.35)$$

$$\% \text{ vía indirecta} = \frac{\int_0^t k_{HO-B} C_{HO} C_B dt}{C_{B0} - C_B} \quad (6.36)$$

En la Tabla 6.8 se indican los porcentajes de contribución de la vía directa en la ozonización de los cuatro productos farmacéuticos para alcanzar una eliminación total de cada uno de ellos del 99%.

Tabla 6.8. Contribuciones de la vía directa a la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos ($C_{B0} = 10 \text{ mgL}^{-1}$) en agua destilada para una eliminación del compuesto del 99%.

	0,6 gh ⁻¹ de O ₃ (ensayo OZ-1)	2,4 gh ⁻¹ de O ₃ (ensayo OZ-2)
ATN	34%	40%
HCT	43%	53%
OFX	98%	96%
TMP	97%	94%

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

Los datos de la Tabla 6.8 reflejan un predominio de las reacciones directas, especialmente para OFX y TMP. Éstas, según predice el modelo cinético, se eliminarían en más de un 90% por reacción con el ozono molecular. Por otra parte para HCT y ATN la vía indirecta de ozonización cobra gran importancia. Así, la eliminación observada de ATN sería debida en más de un 60% a su reacción con el radical hidroxilo.

La velocidad y grado de mineralización alcanzado en los ensayos de ozonización se siguió mediante el análisis del COT. En la Figura 6.8 se muestra la evolución del COT durante los ensayos OZ-1 y OZ-2.

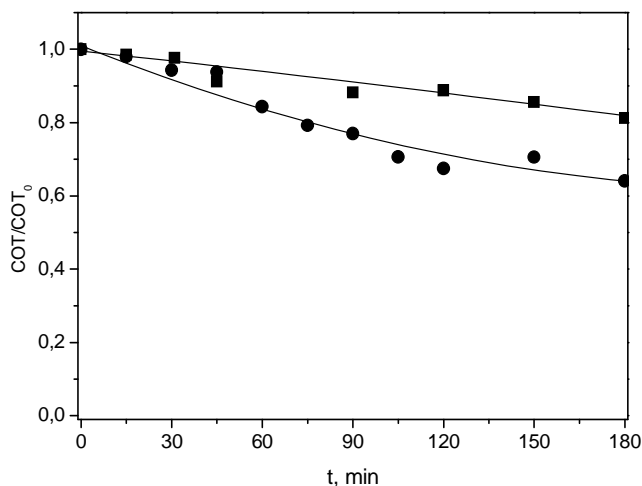


Figura 6.8. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de COT durante la ozonización de la mezcla de productos farmacéuticos en agua destilada. Símbolos: ■ $m_{O_3} = 0,6 \text{ gh}^{-1}$ (ensayo OZ-1); ● $m_{O_3} = 2,4 \text{ gh}^{-1}$ (ensayo OZ-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

Si se compara la escala del tiempo (eje de abscisas) de esta figura y la Figura 6.7, se observa que la eliminación de COT es mucho más lenta que la de los productos farmacéuticos de partida. Así, mientras que en el experimento OZ-2 la eliminación de los cuatro productos farmacéuticos fue completa a los 50 minutos, la reducción de COT a este tiempo fue inferior al 20%. En cualquier caso, se observó un efecto positivo de la dosis de ozono sobre el grado de mineralización: tras 180 minutos de tratamiento la aplicación de dosis de ozono de 0,6 y 2,4 gh^{-1} condujo a reducciones del contenido en COT del 19 y 36%, respectivamente.

Se estimó oportuno determinar el consumo específico de ozono para lograr la total desaparición de los compuestos farmacéuticos (η_B , mol de ozono por mol de B), es decir, la estequiometría aparente de degradación de los compuestos; y el consumo específico de ozono para alcanzar un determinado porcentaje de mineralización (η_{COT} , mol de ozono por mol de átomos de carbono) o estequiometría de mineralización. Para ello se emplearon las expresiones (6.37) y (6.38).

$$\eta_B = \frac{\left[\int_0^t C_{O_3g^e} dt - \int_0^t C_{O_3g^s} dt \right] Q_g - C_{O_3d,t=t} V}{\left[\Sigma C_{Bt=0} - \Sigma C_{Bt=t} \right] V} \quad (6.37)$$

$$\eta_{COT} = \frac{\left[\int_0^t C_{O_3g^e} dt - \int_0^t C_{O_3g^s} dt \right] Q_g - C_{O_3d,t=t} V}{\left[COT_{t=0} - COT_{t=t} \right] V} \quad (6.38)$$

La evolución de η_B y η_{COT} a lo largo de los ensayos OZ-1 y OZ-2 se muestra en la Figura 6.9. Asimismo, en la Tabla 6.9 se indican los valores de η_B para degradar los compuestos hasta concentraciones por debajo del límite de detección y de η_{COT} necesarios para alcanzar un grado de mineralización del 15 y 30% durante ambos ensayos.

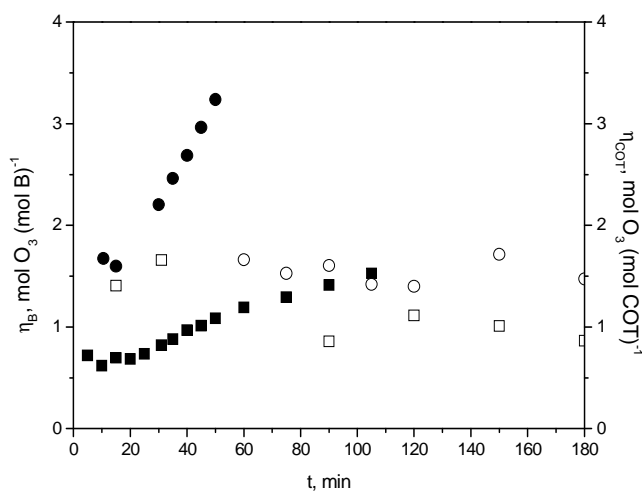


Figura 6.9. Consumo de ozono en la degradación de compuestos (η_B , símbolos rellenos) y en la mineralización (η_{COT} , símbolos huecos) durante la ozonización de la mezcla de productos farmacéuticos en agua destilada. Símbolos: ■ $m_{O_3} = 0,6 \text{ gh}^{-1}$ (ensayo OZ-1); ● $m_{O_3} = 2,4 \text{ gh}^{-1}$ (ensayo OZ-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

Tabla 6.9. Consumo de ozono durante la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada en función del caudal másico de ozono.

Ensayo	η_B , mol O ₃ (mol B) ⁻¹		η_{COT} , mol O ₃ (mol COT) ⁻¹	
	> 99% eliminación	15 % eliminación	15 % eliminación	30 % eliminación
OZ-1	1,87	1,36	-	-
OZ-2	3,23	1,66	1,41	-

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

A la vista de la Figura 6.9 y la Tabla 6.9, se deduce que el consumo de ozono necesario para alcanzar un objetivo determinado fue mayor en el ensayo OZ-2 ($2,4 \text{ gh}^{-1}$ de O_3) que en el ensayo OZ-1 ($0,6 \text{ gh}^{-1}$ de O_3). Más aún, el valor de η_B a lo largo del ensayo OZ-1 fue inferior a la estequiometría de la reacción ozono-compuesto farmacéutico (reacción (6.5), $z_B \sim 2$), lo que indica claramente que, en estas condiciones, a la degradación de los compuestos contribuyen otras especies distintas del ozono y, más concretamente, a la desaparición de ATN y HCT, dado el elevado porcentaje de participación de los radicales HO deducido para ambos compuestos (ver Tabla 6.8).

Con el objetivo de determinar la naturaleza de los subproductos generados en la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos, se siguió la evolución durante el desarrollo de las reacciones OZ-1 y OZ-2 del contenido en polifenoles totales (PT), la concentración de algunos ácidos carboxílicos y la de algunos iones inorgánicos en el medio de reacción. Además, se evaluó la toxicidad de la mezcla frente a la bacteria salina *Vibrio fischeri*.

La evolución de PT a lo largo de dichos ensayos se muestra en la Figura 6.10, observándose en ambos casos un aumento hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual el contenido en PT disminuye progresivamente. Además, el aumento en la dosis de ozono empleada condujo a una menor acumulación de estos intermedios, que estarían siendo degradados rápidamente. Así, las concentraciones máximas de PT fueron de ~ 27 y 17 mgL^{-1} equivalentes de OFX al trabajar con caudales máxicos de ozono de $0,6$ y $2,4$ gh^{-1} , respectivamente.

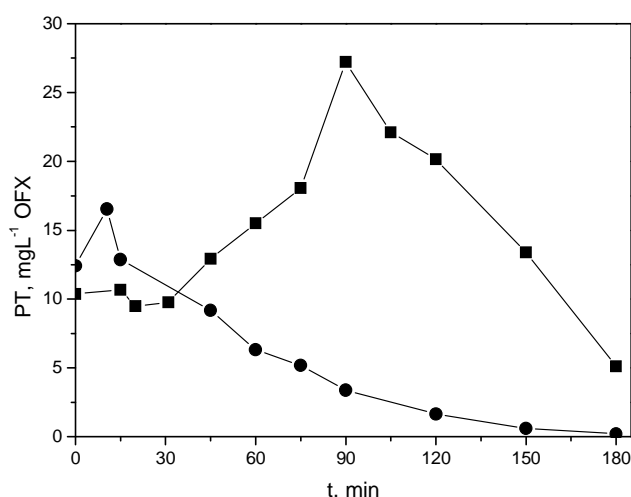


Figura 6.10. Evolución con el tiempo del contenido en PT durante la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada. Símbolos: ■ $m_{\text{O}_3} = 0,6 \text{ gh}^{-1}$ (ensayo OZ-1); ● $m_{\text{O}_3} = 2,4 \text{ gh}^{-1}$ (ensayo OZ-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

La formación de polifenoles como resultado de la ozonización de compuestos orgánicos que presentan anillos aromáticos está ampliamente descrita en la bibliografía [67]. En el caso de ATN y TMP, los mecanismos propuestos por Soo Tay y col. para la ozonización de ATN [68] y el determinado por Radjenovic y col. para la ozonización de TMP [69], indican que la degradación de ambos compuestos mediante este proceso de oxidación conduce a la generación de diversos intermedios fenólicos. En el caso de OFX, si bien dicho antibiótico no presenta una estructura fenólica y, de acuerdo con el mecanismo de degradación de OFX mediante ozono propuesto por De Witte y col. [70], no es de esperar la aparición de intermedios polifenólicos,

algunos autores indican que las quinolonas son compuestos con capacidad antioxidante susceptibles de reducir, al igual que los polifenoles, al reactivo de Folin-Ciocalteu [71]. Por lo tanto, OFX y los subproductos de su oxidación que mantengan el anillo quinolónico, dan positivo en dicho test. Por último indicar que no existen referencias bibliográficas con respecto al mecanismo de degradación de la HCT mediante ozonización.

En lo que respecta a ácidos carboxílicos generados durante la ozonización, en la Figura 6.11 se muestra, a modo de ejemplo, la evolución de la concentración de los ácidos carboxílicos que ha podido ser identificados y cuantificados a lo largo del ensayo OZ-1. Estos fueron los ácidos acético, propiónico, fórmico, oxálico y pirúvico, cuya concentración en el medio aumentó durante el periodo de reacción considerado.

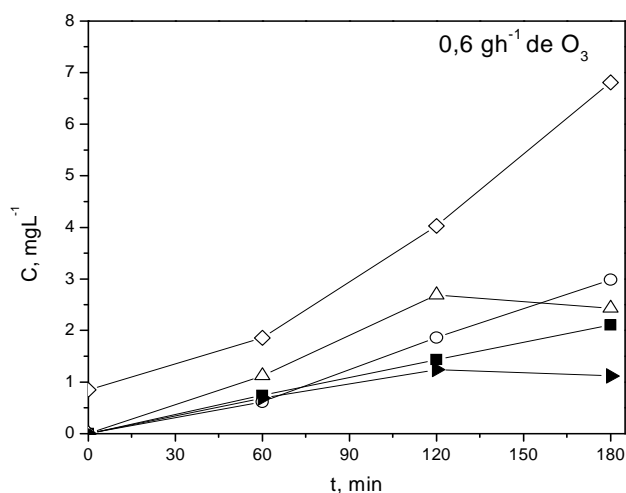


Figura 6.11. Evolución con el tiempo de la concentración de ácidos carboxílicos durante la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada (ensayos OZ-1). Símbolos: ■ ácido acético; ○ ácido propiónico; △ ácido fórmico; ◇ ácido oxálico; ▶ ácido pirúvico. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

En la Figura 6.12 se muestra la evolución la concentración de los ácidos carboxílicos cuantificados durante los ensayos OZ-1 ($0,6 \text{ gL}^{-1}$ de O_3) y OZ-2 ($2,4 \text{ gL}^{-1}$ de O_3) en términos de COT equivalente, junto con la evolución de COT global. Como se puede observar, la contribución de los ácidos carboxílicos al COT total es baja, lo que indica que en el medio existen otros intermedios orgánicos, distintos a los ácidos carboxílicos, que se acumulan en el medio de reacción. Así, a partir de los resultados mostrados en la Figura 6.12 se ha determinado que tras 180 min de tratamiento, los ácidos carboxílicos contribuían únicamente en un 29% y un 14 % al COT remanente en los ensayos OZ-1 y OZ-2.

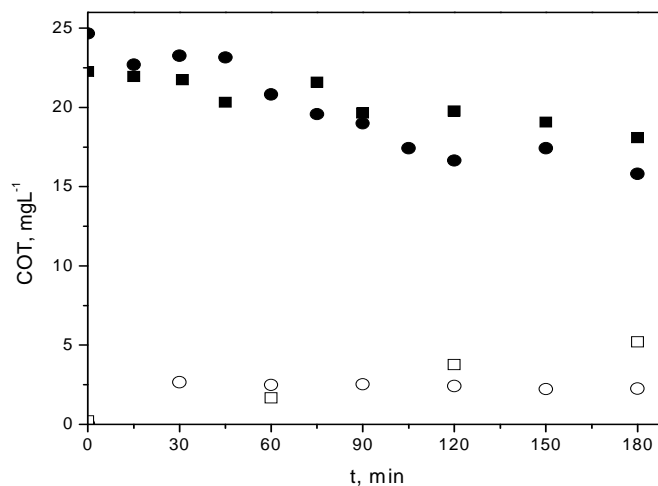


Figura 6.12. Evolución con el tiempo del COT aportado por los ácidos carboxílicos (símbolos huecos) y COT global (símbolos rellenos) durante la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada. Símbolos: ■ $m_{O_3} = 0,6 \text{ gh}^{-1}$ (ensayo OZ-1); ● $m_{O_3} = 2,4 \text{ gh}^{-1}$ (ensayo OZ-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

Por otra parte, en la Figura 6.13 se muestra la evolución de la concentración de los iones inorgánicos identificados y cuantificados (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} y F^-) a lo largo de los ensayos OZ-1 y OZ-2. En ella se observa un claro efecto positivo de la dosis de ozono en la velocidad de aparición de los distintos iones en el medio, ya que los mismos proceden de reacciones de degradación de los contaminantes de partida (ver estructuras en las Tablas 4.1 a 4.4 del Capítulo 4). Así, por ejemplo, si bien en las condiciones ensayadas ambas dosis de ozono condujeron, al cabo de tres horas, a una concentración de azufre en forma de iones SO_4^{2-} en disolución que coincidía con la existente al inicio en forma de HCT, el tiempo necesario para la liberación total del azufre fue inversamente proporcional a la dosis de ozono aplicada. Algo similar ocurre con el resto de heteroátomos, observándose en algunos casos, como por ejemplo los iones F^- y Cl^- , que la experiencia con menor dosis de ozono no condujo a la liberación total de los iones a la disolución tras tres horas de tratamiento. Por otra parte, la concentración total de nitrógeno en disolución (en forma de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+) al cabo de tres horas fue, con independencia de la dosis de ozono aplicada, inferior a la presente inicialmente en los compuestos, lo que indicaría la aparición de intermedios orgánicos de reacción nitrogenados.

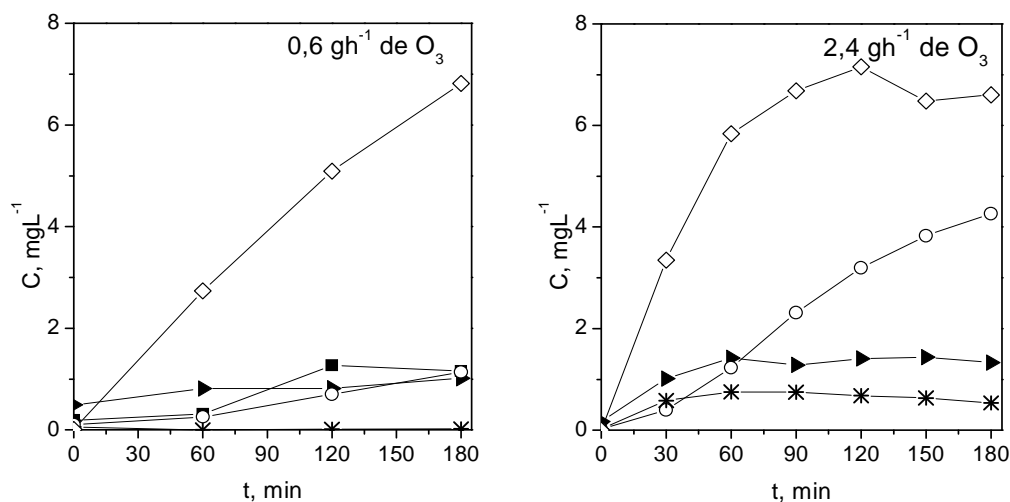


Figura 6.13. Evolución con el tiempo de la concentración de iones inorgánicos durante la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada (ensayos OZ-1 y OZ-2). Símbolos: ■ NH₄⁺; ○ NO₃⁻; ▲ NO₂⁻; ▴ Cl⁻; ◇ SO₄²⁻; * F⁻. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

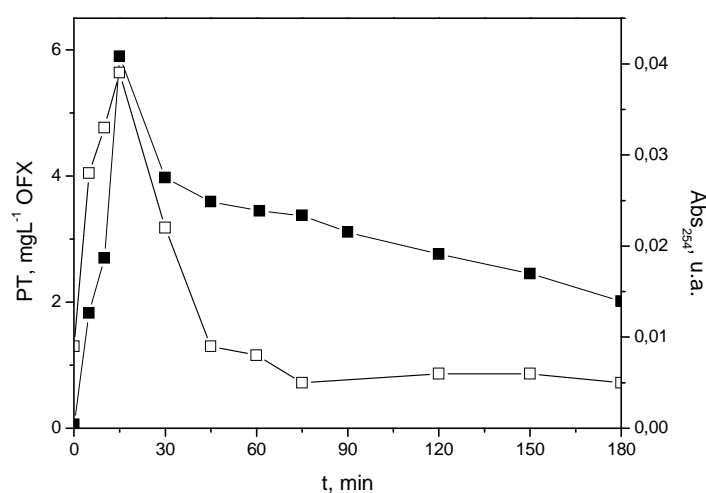
Uno de los principales problemas que pueden surgir tras el tratamiento de contaminantes emergentes en aguas es que, si la mineralización de los mismos no es completa, aparezcan subproductos cuya toxicidad sea incluso superior a la del compuesto de partida, efecto que se ha observado en la ozonización de diversos contaminantes orgánicos ([68], [69], [72]). Por ello, dada la baja mineralización conseguida durante el tratamiento, se consideró conveniente analizar la toxicidad de la mezcla inicial y la evolución de la misma a lo largo de los primeros 45 minutos de reacción del ensayo OZ-2 (periodo de tiempo necesario para la desaparición completa de los compuestos iniciales y en el que existe una mayor concentración en intermedios fenólicos, ver Figura 6.7 y Figura 6.10). Para ello se analizó la inhibición que causaban las muestras en la capacidad luminiscente de la bacteria *Vibrio fischeri*. Los resultados se muestran en la Tabla 6.10. Además, puesto que se ha demostrado que a la degradación de algunos de los compuestos a pH 7 contribuyen en cierta medida los radicales HO[•] se consideró conveniente realizar ensayos de ozonización de cada compuesto de forma individual a pH 4 (ensayos O-3 a OZ-6), condiciones en las que es de esperar que la degradación de los mismos transcurra fundamentalmente a través de su reacción con el ozono molecular. En apartados posteriores se mostrará la toxicidad resultante de la degradación fotocatalítica de los compuestos individuales, que transcurre mayoritariamente por reacción con los radicales HO[•] generados en el fotoproceso.

Tabla 6.10. Evolución de la toxicidad frente a la bacteria *Vibrio fischeri* durante la ozonización de la mezcla y de ATN, HCT, OFX y TMP en agua destilada.

Ozonización de la mezcla (OZ-2)		Ozonización de ATN (OZ-3)		Ozonización de HCT (OZ-4)		Ozonización de OFX (OZ-5)		Ozonización de TMP (OZ-6)	
t, min	Inh _{30min} , %	t, min	Inh _{30min} , %	t, min	Inh _{30min} , %	t, min	Inh _{30min} , %	t, min	Inh _{30min} , %
0	25	0	7	0	7	0	17	0	11
30	46	15	20	15	12	15	15	15	4
45	36	30	62	30	2	30	16	30	1
-	-	90	9	90	10	90	17	90	2

Condiciones experimentales mostradas en la Tabla 6.4.

Observando en primer lugar la evolución de la toxicidad durante la ozonización de los compuestos individuales, en líneas generales se puede concluir que tanto las muestras iniciales como las muestras de reacción no resultaron especialmente tóxicas, a excepción de ATN. Así, aunque en una concentración de 10 mgL^{-1} este compuesto apenas resultó tóxico frente a la bacteria *Vibrio fischeri*, los primeros intermedios generados durante su ozonización indujeron una fuerte toxicidad que, posteriormente, disminuyó con el tiempo de tratamiento hasta ser prácticamente despreciable. A la vista de la evolución del contenido en PT y de la absorbancia a 254 nm durante la ozonización de ATN, mostradas en la Figura 6.14, parece existir una relación directa entre ambos parámetros y la toxicidad observada.

**Figura 6.14.** Evolución con el tiempo del contenido en PT y A₂₅₄ durante la ozonización de ATN en agua destilada (ensayo OZ-3). Símbolos: ■ PT; □ Abs₂₅₄. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

Este aumento de toxicidad debido a los primeros intermedios de reacción apenas fue observado para HCT cuyos subproductos, al igual que en el caso de OFX, presentan una toxicidad baja y similar a la del compuesto de partida. En el caso de TMP, la ozonización condujo a la aparición de los subproductos incluso menos tóxicos que el compuesto de partida, por lo que parece ser un tratamiento eficaz en la desactivación biológica de compuestos antibacterianos, tal como se ha demostrado previamente en un trabajo realizado por Dodd y col. en el año 2009, en el que se estudió la ozonización de diferentes fármacos bactericidas entre los que se encuentra TMP [73].

En lo que respecta a la mezcla de 10 mgL^{-1} de cada contaminante (ensayo OZ-2), la toxicidad inicial de la misma fue baja e inferior a la correspondiente a la suma de las toxicidades de cada compuesto por separado, lo que puede achacarse a la propia sensibilidad del método. Conforme progresa la ozonización, los intermedios generados en los primeros minutos de tratamiento inducen una toxicidad considerable que disminuye lentamente durante el periodo de tiempo evaluado. Teniendo en cuenta la evolución del contenido en PT mostrado en la Figura 6.10, este incremento de toxicidad podría estar asociado, al menos en parte, a la aparición de intermedios de naturaleza fenólica en el seno de reacción. Si bien, de acuerdo con estos resultados, sería necesario un mayor tiempo de reacción para eliminar la toxicidad debida a los intermedios, se debe tener en cuenta que la concentración de los fármacos en el medio hídrico es varios órdenes de magnitud inferior a la empleada en los ensayos OZ-1 a OZ-6. En cualquier caso, considerando los resultados de toxicidad obtenidos para los compuestos de forma individual y para la mezcla antes de aplicar el proceso de ozonización, todo parece indicar que no se producen efectos sinérgicos desde un punto de vista toxicológico, esto es, la toxicidad de la mezcla no fue superior a la suma de la toxicidad asociada a cada compuesto y algo similar parece intuirse para los intermedios de reacción.

Para obtener más información acerca de la biodegradabilidad tanto de la mezcla inicial (disolución acuosa de los cuatro productos farmacéuticos) como de la mezcla tratada con ozono (ensayo OZ-2) durante 45 minutos, se llevaron a cabo análisis de respirometría de ambas muestras. Mientras que la mezcla inicial producía una inhibición de la actividad microbiológica de los lodos activos del 5%, la muestra correspondiente a los 45 min de reacción no ocasionó inhibición alguna. Se deduce, por tanto, que a tiempos elevados de tratamiento (> 30 minutos) los subproductos generados en la ozonización no resultan tóxicos frente a los microorganismos presentes en los lodos activos.

b) Ozonización de mezclas de los compuestos farmacéuticos en un efluente de EDAR sintético

Con el objetivo de evaluar la aplicabilidad de la ozonización en la eliminación de compuestos emergentes como tratamiento terciario en una EDAR, se realizaron ensayos a nivel de planta piloto empleando como matriz acuosa un efluente de EDAR sintético reforzado con 0,1 ó 1 mgL⁻¹ de cada compuesto farmacéutico. Esta matriz acuosa (ver composición en la Tabla 6.3), con un contenido en COT de ~ 20 mgL⁻¹, contiene una variedad de sustancias en disolución que pueden afectar a la velocidad de degradación de los contaminantes farmacéuticos, ya sea por su reacción directa con el ozono molecular o por su posible actuación como iniciadores, promotores o inhibidores del proceso de descomposición de ozono en agua.

Para realizar el estudio se llevaron a cabo los experimentos OZ-7 y OZ-8, realizados en idénticas condiciones de operación (ver Tabla 6.4) y en los que la concentración inicial de cada producto farmacéutico fue de 0,1 y 1 mgL⁻¹, respectivamente.

Tras 10 minutos de tratamiento la concentración de los compuestos fue, en ambos casos, inferior al límite de detección del método, lo que indica que, si bien en la matriz pueden existir compuestos que compitan por el ozono, su presencia no inhibe la degradación de los contaminantes. Además, el orden de reactividad fue HCT ~ ATN < OFX ~ TMP, es decir, fue idéntico al observado en la degradación de la mezcla en agua destilada. De acuerdo con estos resultados, la ozonización resulta un método de tratamiento efectivo para degradar los contaminantes presentes a baja concentración en este tipo de matriz.

En lo que respecta al grado de mineralización alcanzado en estas experiencias, en la Figura 6.15 se muestra la evolución de COT a lo largo de ambos ensayos junto al ensayo OZ-2, correspondiente a la ozonización de una mezcla de 10 mgL⁻¹ de cada compuesto en agua destilada, realizado en iguales condiciones de trabajo y con idéntico COT inicial (~20 mgL⁻¹). En ella se observa que, si bien la mineralización conseguida al cabo de 2 horas fue baja en todos los casos, en el efluente de EDAR sintético fue inferior a la obtenida en agua destilada (10% frente al 25%). Este hecho, ya observado por otros autores, podría deberse a una baja reactividad del ozono con las especies orgánicas presentes en el efluente de EDAR sintético y/o a la presencia de sustancias inhibidoras de los radicales hidroxilo como es el caso de los cloruros ([56], [74]).

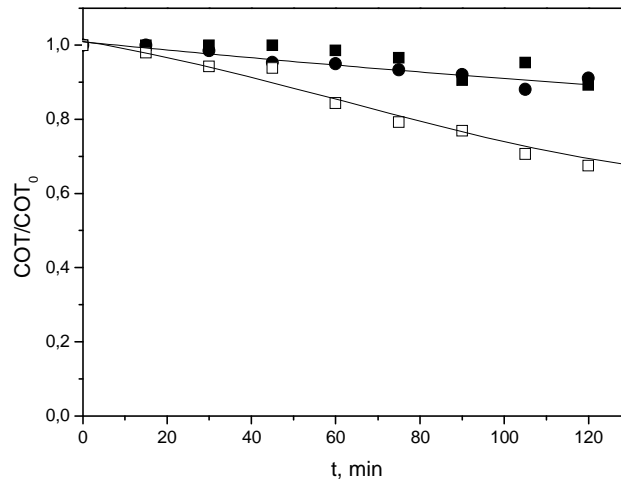


Figura 6.15. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de COT durante la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR sintético. Símbolos: ■ $C_{B_0} = 0,1 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo OZ-7); ● $C_{B_0} = 1 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo OZ-8); □ $C_{B_0} = 10 \text{ mgL}^{-1}$ (en agua destilada, ensayo OZ-2) Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

Por otra parte, la evolución del contenido en polifenoles totales a lo largo de los ensayos OZ-7 y OZ-8 se muestra en la Figura 6.16.

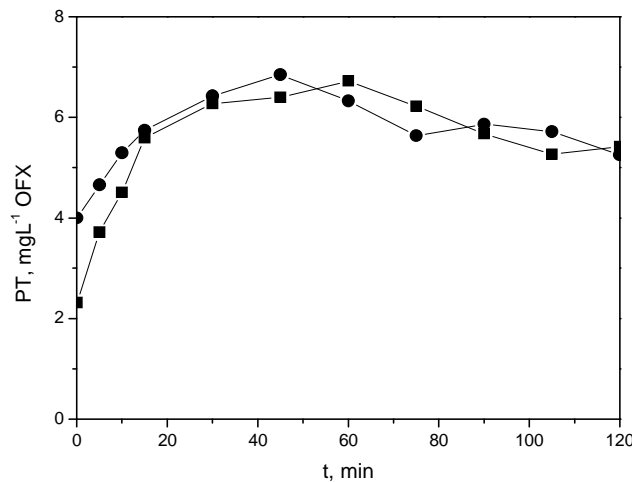


Figura 6.16. Evolución con el tiempo del contenido en PT durante la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR sintético. Símbolos: ■ $C_{B_0} = 0,1 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo OZ-7); ● $C_{B_0} = 1 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo OZ-8). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.4.

En la misma se observa que el contenido en PT de las mezclas iniciales resulta ser claramente superior al correspondiente a los compuestos farmacéuticos, lo que indica que en la matriz sintética existen compuestos, entre los que se podrían encontrar peptona, extracto de carne y/o urea (ver Tabla 6.3), que dan positivo en el test de Folin-Ciocalteu. Más aún, el aumento en el contenido en PT conforme progresa la ozonización indicaría que los intermedios formados también darían positivo en el test, por lo que los resultados de la aplicación de este método de análisis de contenido en PT en este tipo de matrices deben tomarse con cierta cautela.

Finalmente, en la Figura 6.17 se muestra la evolución a lo largo del periodo de ozonización de la concentración de los distintos ácidos carboxílicos identificados. De los ácidos analizados sólo se detectó la presencia de los ácidos propiónico, oxálico y fórmico, siendo el mayoritario el ácido propiónico en la experiencia realizada con $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ de cada contaminante, y el ácido oxálico en la experiencia con 1 mgL^{-1} de contaminante.

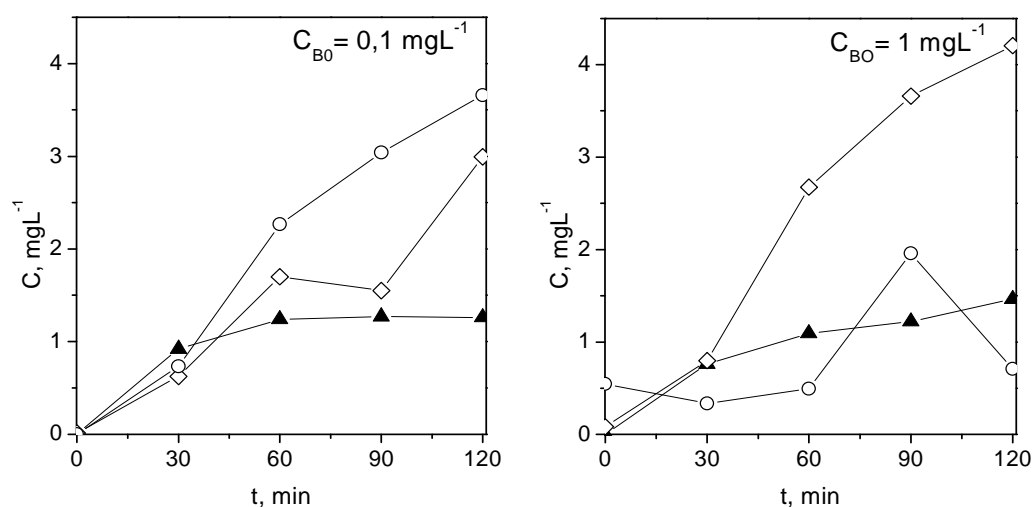


Figura 6.17. Evolución con el tiempo de la concentración de ácidos carboxílicos durante la ozonización de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR sintético (ensayos OZ-7 y OZ-8). Símbolos: ○ ácido propiónico; ◇ ácido oxálico; ▲ ácido fórmico. Condiciones experimentales mostradas en la Tabla 6.4.

Teniendo en cuenta el COT correspondiente a los ácidos identificados y el COT total en disolución, tras 2 horas de tratamiento dichos ácidos aportaron el 16% y el 9% del COT, para los ensayos con concentraciones iniciales de cada compuesto de $0,1$ y 1 mgL^{-1} , respectivamente, lo que significa que, en las condiciones ensayadas y al igual que se ha observado al trabajar con agua destilada, la ozonización del efluente sintético conduce a la aparición de una gran cantidad de subproductos de degradación distintos de los ácidos carboxílicos.

6.3.2. Degradación mediante fotocátalisis solar de los compuestos farmacéuticos

En este apartado de la Memoria se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la degradación de los compuestos farmacéuticos, tanto en agua destilada como en el efluente secundario de EDAR sintético, mediante fotocátalisis solar empleando como catalizador TiO₂ a nivel de planta piloto. Los experimentos se llevaron a cabo en la instalación descrita en el apartado 3.2.4.b del Capítulo 3, siguiendo el procedimiento experimental expuesto en el apartado 6.2.3. Las condiciones experimentales de esta serie de ensayos, mostradas en la Tabla 6.11, fueron seleccionadas de acuerdo con los resultados de estudios anteriores según los cuales, atendiendo a la geometría del reactor y las condiciones de operación, la dosis óptima de catalizador resulta ser de 0,2 gL⁻¹ [75].

Tabla 6.11. Ensayos de fotocátalisis solar de compuestos farmacéuticos a escala piloto.

Ensayo	C _{CATNO} , mgL ⁻¹	C _{CHCTO} , mgL ⁻¹	C _{COFXO} , mgL ⁻¹	C _{CTMPO} , mgL ⁻¹	C _{CTIO2} , gL ⁻¹	pH	Matriz
FC-1	10	10	10	10	0,2	7	agua destilada
FC-2	1	1	1	1	0,2	7	agua destilada
FC-3	10	-	-	-	0,2	7	agua destilada
FC-4	-	10	-	-	0,2	7	agua destilada
FC-5	-	-	10	-	0,2	7	agua destilada
FC-6	-	-	-	10	0,2	7	agua destilada
FC-7	1	1	1	1	0,2	7	efluente EDAR sintético
FC-8	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	7	efluente EDAR sintético

Condiciones experimentales y nomenclatura: V = 35 L; V_{i,T} = 18,3 L; T = 22-42 °C.

En estas experiencias se ha considerado conveniente expresar los resultados, no en función del tiempo de exposición, sino en función de la energía UVA acumulada en la superficie del reactor (kJL⁻¹). Este parámetro es función del flujo de radiación que llega al reactor, la geometría del mismo y el tiempo de exposición. Así, la energía UVA acumulada en la superficie desde el inicio, Q_{UVA}, puede determinarse a partir de la expresión (6.39):

$$Q_{UVA_n} = Q_{UVA_{n-1}} + \Delta t_n \frac{\overline{UV_{Gn}} A_{i,T}}{1000V} \quad (6.39)$$

donde $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$ (siendo t_n el tiempo en segundos en el que se toma la muestra n); $\overline{UV_{Gn}}$ el valor medio de radiación solar durante dicho periodo (Wm⁻²); A_{i,T} el área iluminada del CPC (2,57 m²); y V el volumen total de mezcla de reacción (35 L).

a) Degradación mediante fotocálisis solar de mezclas de compuestos farmacéuticos en agua destilada

En este apartado se muestran y discuten los resultados obtenidos en la degradación mediante fotocálisis solar de mezclas de 10 mgL^{-1} y 1 mgL^{-1} de cada compuesto (ensayos FC-1 y FC-2, respectivamente) en agua destilada a pH 7. Además, con el objetivo de determinar el efecto de la mezcla en la degradación fotocatalítica de los compuestos y en la evolución de la toxicidad, se realizaron ensayos de degradación de los compuestos individuales en agua destilada a pH 7 (10 mgL^{-1} ; ensayos FC-3 a FC-6). Las condiciones de trabajo en las que se realizaron todas estas experiencias se recogen en la Tabla 6.11. La evolución del perfil de concentración de los contaminantes a lo largo de todas estas experiencias se muestra en la Figura 6.18.

Tal como se observa en dicha figura, al trabajar con una mezcla de 1 mgL^{-1} de cada compuesto (ensayo FC-2) se produjo una cierta adsorción de OFX y TMP sobre el catalizador (5 y 3 %, respectivamente) en la etapa previa de adsorción en la oscuridad. En lo que respecta a la etapa de degradación fotocatalítica, la conversión de los compuestos fue rápida y completa para valores de energía UV acumulada, Q_{UVA} , inferiores a 2 kJL^{-1} . Estos resultados son similares a los obtenidos al trabajar con una concentración de 10 mgL^{-1} de cada compuesto de forma individual (ensayos FC-3 a FC-6), si bien en el caso de ATN y HCT fue necesario alcanzar un valor de Q_{UVA} de $\sim 4 \text{ kJL}^{-1}$ para lograr su conversión total.

En la experiencia realizada con una mezcla de 10 mgL^{-1} de cada contaminante (ensayo FC-1), el porcentaje de desaparición de ATN, HCT y TMP por adsorción durante el periodo de homogeneización fue despreciable, mientras que en el caso de OFX se produjo una reducción del 3% en la concentración de este compuesto en disolución. En el tratamiento fotocatalítico posterior, fue necesario alcanzar un valor de Q_{UVA} de $\sim 11 \text{ kJL}^{-1}$ (75 min de fotoexposición) para conseguir la desaparición completa de todos los contaminantes. Durante dicha etapa, la velocidad de conversión de OFX fue mucho mayor que la del resto de compuestos, de manera que su desaparición fue completa para valores de Q_{UVA} de $\sim 2 \text{ kJL}^{-1}$ frente a los $\sim 11 \text{ kJL}^{-1}$ necesarios para los otros tres contaminantes. Más aún, de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 6.18, la velocidad de conversión de OFX resulta prácticamente independiente de su concentración inicial en el medio y de que se encuentre solo o en mezcla. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos en el Capítulo 5 al trabajar con luz negra (ver a modo de ejemplo la Figura 5.11) y, tal como se determinó en el apartado 5.3.6, se explican en base al mecanismo a través del cual transcurre la degradación fotocatalítica de este antibiótico, en el que, a diferencia del resto de compuestos, los radicales $\text{HO}\cdot$ no parecen desempeñar un papel

importante y sí otras especies como el ión radical O_2^- y los h^+ junto con su propia fotoexcitación, ya que el espectro de absorción de este compuesto solapa parcialmente con el de emisión solar terrestre, tal como se deduce de la Figura 6.19.

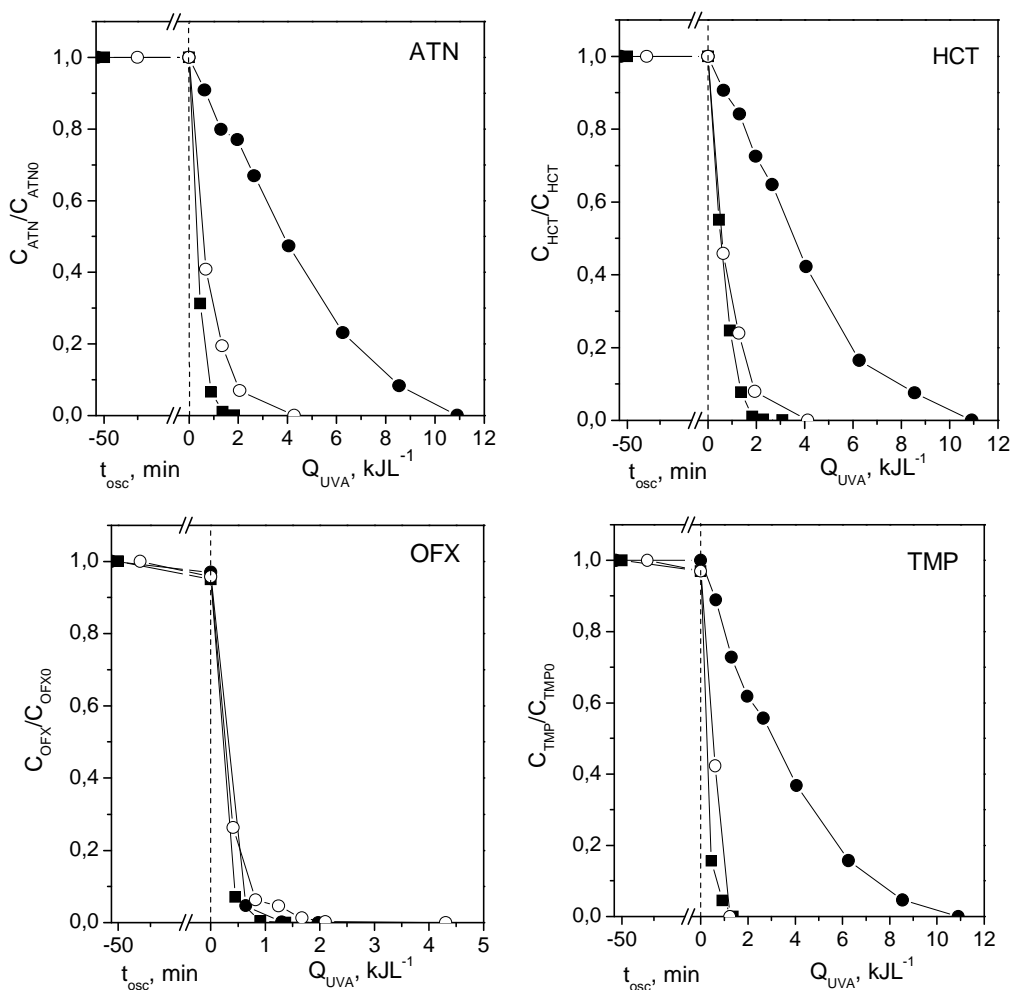


Figura 6.18. Evolución de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos durante la fotocatalisis solar de la mezcla de compuestos (símbolos rellenos) y de los compuestos individuales (símbolos huecos) en agua destilada. Símbolos: ■ $C_{B0} = 1 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo FC-2); ● $C_{B0} = 10 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayos FC-1 y FC-3 a FC-6). Condiciones experimentales mostradas en la Tabla 6.11.

De acuerdo con dicha figura, también HCT es susceptible de fotolizar al ser irradiado con luz solar, aspecto que se discute en profundidad en el Capítulo 7 de esta Tesis. En este sentido, a la vista de la Figura 6.18 se deduce que la velocidad de eliminación de ATN, HCT y TMP fue prácticamente idéntica. Teniendo en cuenta los valores de la constante de reacción entre cada uno de estos compuestos y el radical HO a pH 7 ($7-8 \times 10^9$, $2,1 \times 10^9$ y $6,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, para ATN, HCT y TMP, respectivamente; ver Tabla 6.5), en el caso de que la degradación fotocatalítica de HCT transcurriera únicamente a través de su reacción con el radical hidroxilo su velocidad de

eliminación sería inferior a la observada para ATN y TMP, lo cual no ocurre. Estos resultados, junto con los espectros mostrados en la Figura 6.19, refuerzan la idea de la participación de la fotólisis directa en la degradación de HCT mediante fotocátalisis solar.

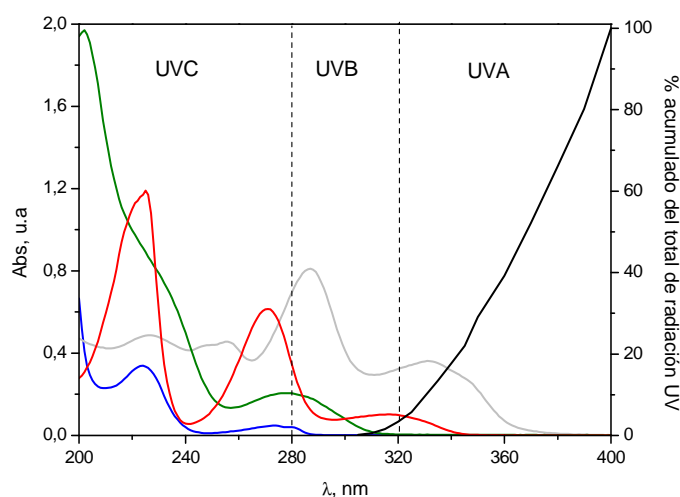


Figura 6.19. Espectro de absorción de los compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q y de emisión solar. Líneas: -- ATN; -- HCT; -- OFX; -- TMP; -- radiación solar. Condiciones experimentales: $C_{B_0} = 10 \text{ mgL}^{-1}$; pH ~ 7 ; matriz: agua ultrapura Milli-Q.

En lo que respecta a la mineralización, en la Figura 6.20 se muestra la evolución de concentración de COT remanente a lo largo de los ensayos de fotocátalisis solar FC-1 (mezcla de 10 mgL^{-1} de cada compuesto) y FC-2 (mezcla de 1 mgL^{-1} de cada compuesto). De acuerdo con dicha figura y de forma similar a lo observado para los compuestos de partida, la velocidad de conversión de COT se vio favorecida por una baja concentración de los compuestos, aunque no de forma proporcional, siendo necesarios valores de Q_{UVA} de 15 y 25 kJL^{-1} (tiempos de ~ 90 y 150 min, respectivamente), para eliminar el 90% del COT inicial presente en la mezcla de 1 y 10 mgL^{-1} de cada compuesto, respectivamente.

Si se comparan, en términos de mineralización, los resultados correspondientes al ensayo de tratamiento mediante fotocátalisis solar de la mezcla de 10 mgL^{-1} de cada contaminante en agua destilada (FC-1) con los obtenidos en la ozonización de dicha mezcla (OZ-1 y OZ-2, Figura 6.8), se deduce la mayor eficacia del proceso fotocatalítico. Así, mientras que tras 3 horas de tratamiento la fotocátalisis condujo a una reducción de COT de aproximadamente el 90%, tras un periodo idéntico la mineralización conseguida mediante ozonización fue del 19% y 36% al trabajar con caudales máxicos de O_3 de $0,6$ y $2,4 \text{ gh}^{-1}$, respectivamente.

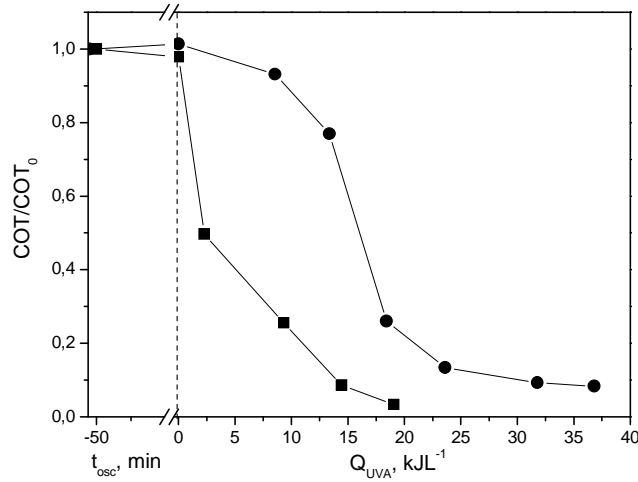


Figura 6.20. Evolución de la concentración remanente normalizada de COT durante la fotocátalisis solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada. Símbolos: ■ $C_{B0} = 1$ mgL⁻¹ (ensayo FC-2); ● $C_{B0} = 10$ mgL⁻¹ (ensayo FC-1). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11.

Al igual que la ozonización, la degradación fotocatalítica solar de la mezcla transcurre en sus inicios con formación de intermedios polifenólicos. Además, tal como se observa en la Figura 6.21, el perfil resulta ser muy similar al observado en la ozonización (ver Figura 6.10), con independencia de la concentración inicial de compuestos en la mezcla: aumento hasta alcanzar un máximo para luego disminuir hasta desaparecer.

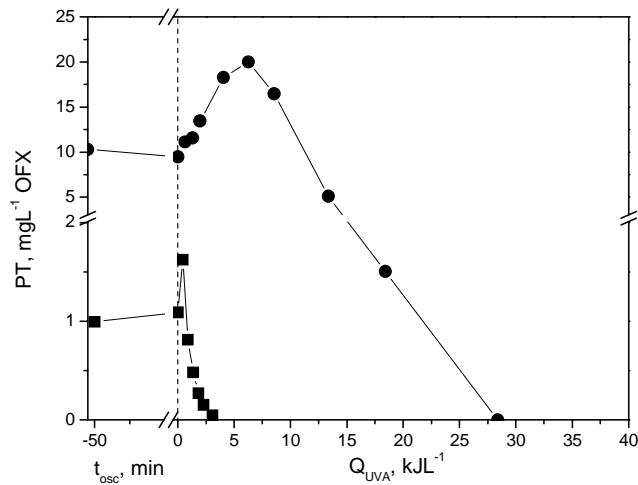


Figura 6.21. Evolución del contenido en PT durante la fotocátalisis solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada. Símbolos: ■ $C_{B0} = 1$ mgL⁻¹ (ensayo FC-2); ● $C_{B0} = 10$ mgL⁻¹ (ensayo FC-1). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11.

La formación de intermedios fenólicos ya se observó durante el estudio de degradación fotocatalítica de la mezcla empleando luz negra, si bien en dichos ensayos la reducción del contenido en PT fue escasa debido a la menor intensidad de radiación UV suministrada por las lámparas en comparación con la correspondiente a la luz solar y, por tanto, la menor cantidad de especies reactivas generadas. La formación de intermedios fenólicos durante la degradación fotocatalítica de los contaminantes seleccionados ya ha sido puesta de manifiesto por distintos autores. Es el caso por ejemplo de ATN, para el cual Radjenovic y col. proponen un mecanismo en el que el radical hidroxilo generado en la superficie del catalizador produce, en primer lugar, un ataque no selectivo al anillo aromático de la molécula de ATN produciendo el intermedio fenólico 3-hidroxil-4-[2-hidroxil-3-(metiletilamino)propoxi]benzaldehido [38].

En la Figura 6.22 se muestran los perfiles de concentración de los ácidos carboxílicos analizados durante el tratamiento fotocatalítico de las mezclas de 1 y 10 mgL⁻¹ de cada contaminante.

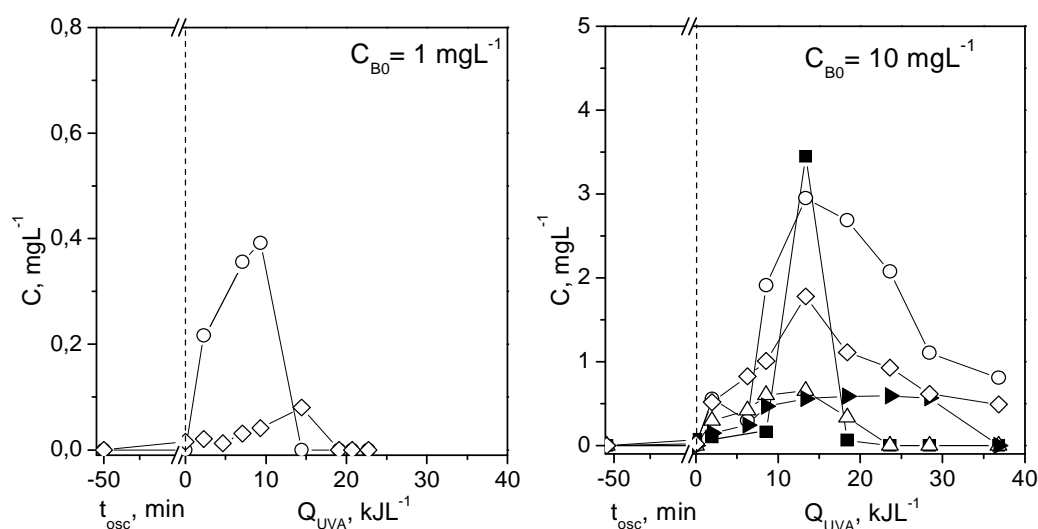


Figura 6.22. Evolución de la concentración de ácidos carboxílicos durante la fotocatalisis solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada (ensayos FC-1 y FC-2). Símbolos: ■ acético; ○ propiónico; △ fórmico; ◇ oxálico; ► pirúvico. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11.

Si bien, tal como cabía esperar, la concentración de los ácidos fue mayor cuanto mayor fue la concentración inicial de contaminantes en la mezcla, los perfiles obtenidos en ambas experiencias fueron muy similares, destacando la presencia de los ácidos propiónico y oxálico, seguida de los ácidos fórmico y pirúvico. En el caso de los tres primeros su concentración aumenta, alcanza un máximo y a continuación disminuye, mientras que el ácido pirúvico se forma lentamente y tiende a acumularse en el medio de reacción. En el caso del ácido acético, el

análisis cromatográfico indicó la aparición de un máximo de concentración coincidente en el tiempo con el correspondiente a los ácidos propiónico, oxálico y fórmico. Pese a lo anterior, dado que sólo se trató de una muestra puntual no puede deducirse de estos resultados la formación/desaparición brusca de este ácido.

En la Figura 6.23 se muestra la evolución del COT aportado por los ácidos carboxílicos determinados y del COT total en el medio de reacción. Al igual que en la ozonización (ver Figura 6.12), se observa una baja aportación de dichos ácidos al COT presente en disolución, lo cual indica la existencia de intermedios de naturaleza distinta. Con independencia de la concentración inicial de la mezcla, el aumento en la concentración de ácidos carboxílicos coincide con el periodo de desaparición de contenido en PT (ver Figura 6.21), alcanzándose el máximo a los 90 minutos de tratamiento en el ensayo FC-1 (Q_{UVA} 10,9 kJL^{-1}) y tras 60 min en el ensayo FC-2 (Q_{UVA} 9,3 kJL^{-1}). En esos momentos, los ácidos carboxílicos identificados contribuyen, aproximadamente, en un 20% (FC-1) y un 30% (FC-2) al COT remanente. En el ensayo FC-1, tras 210 minutos de tratamiento (Q_{UVA} 32 kJL^{-1}), el aporte de los ácidos analizados al contenido en COT fue del 25%.

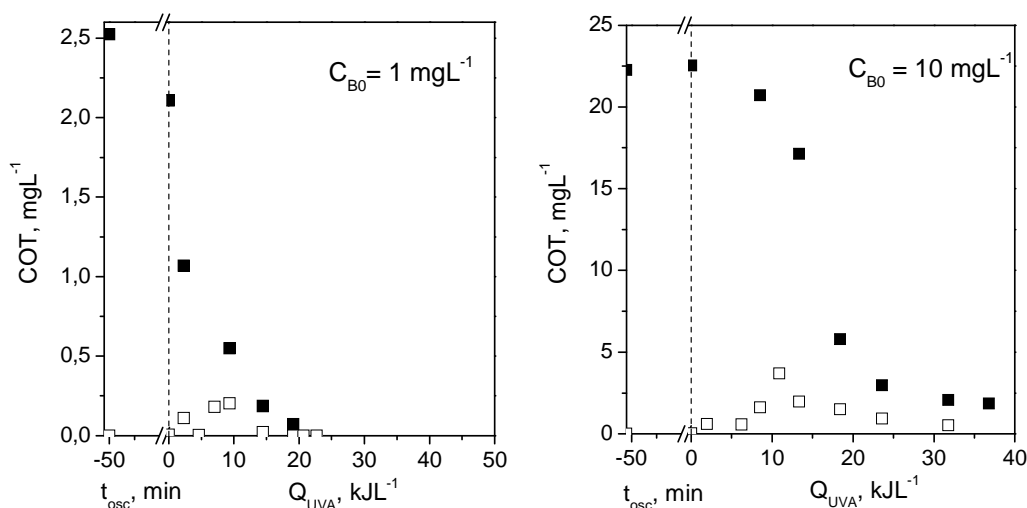


Figura 6.23. Evolución de la concentración de COT aportado por los ácidos carboxílicos (símbolos huecos) y COT global (símbolos rellenos) durante la fotocatalisis de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada (ensayos FC-2 y FC-1). Condiciones experimentales mostradas en la Tabla 6.11.

En lo que respecta a los iones inorgánicos analizados e identificados, la evolución de los mismos se muestra en la Figura 6.24. En el caso de la degradación fotocatalítica de una mezcla de 1 mgL⁻¹ de cada compuesto (FC-2), para valores de Q_{UVA} de 23 kJL^{-1} las especies nitrogenadas analizadas (NH_4^+ , NO_3^- y NO_2^-) aportaron el 100% del nitrógeno presente inicialmente en el

medio formando parte de la estructura de los distintos compuestos farmacéuticos (ver estructuras en las Tablas 4.1 a 4.4 del Capítulo 4), mientras que en el caso de la mezcla de 10 mgL⁻¹ de cada compuesto, al final del ensayo (radiación acumulada de 37 kJL⁻¹) dichas especies constituían únicamente el 60% del N inicial, lo que indica la existencia de intermediarios orgánicos nitrogenados en disolución. En cuanto al resto de las especies iónicas y con independencia de la concentración inicial de los compuestos en la mezcla, al final de proceso el azufre y cloro de HCT y el flúor de OFX se encontraban en su totalidad en disolución en forma de sulfato, cloruro y fluoruro, respectivamente.

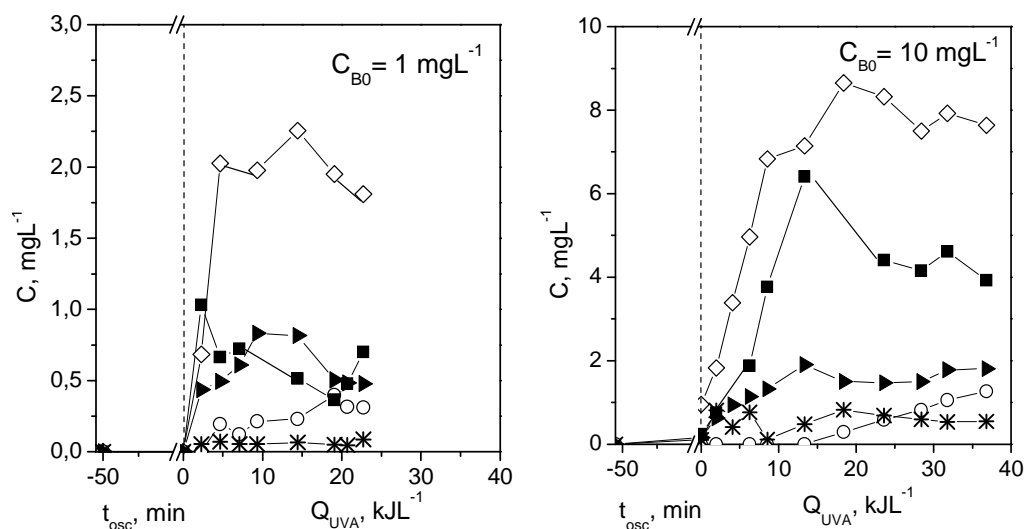


Figura 6.24. Evolución de la concentración de iones inorgánicos durante la fotocatalisis solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada (ensayos FC-1 y FC-2). Símbolos: ■ NH_4^+ ; ○ NO_3^- ; ▲ NO_2^- ; ▴ Cl^- ; ◇ SO_4^{2-} ; * F. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11.

Para finalizar el estudio, se evaluó la toxicidad frente a la bacteria *Vibrio fischeri* de las muestras iniciales y tratadas, correspondientes a los ensayos de degradación fotocatalítica de una mezcla de 10 mgL⁻¹ de cada compuesto (ensayo FC-1) y de degradación de cada uno de los compuestos por separado (ensayos FC-3 a FC-6). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 6.12.

Tabla 6.12. Evolución de la toxicidad frente a la bacteria *Vibrio fischeri* durante la fotocátalisis de la mezcla y de ATN, HCT, OFX y TMP en agua destilada.

Fotocátalisis de la mezcla (FC-1)		Fotocátalisis de ATN (FC-3)		Fotocátalisis de HCT (FC-4)		Fotocátalisis de OFX (FC-5)		Fotocátalisis de TMP (FC-6)	
t, min	Inh _{30min} , %	t, min	Inh _{30min} , %	t, min	Inh _{30min} , %	t, min	Inh _{30min} , %	t, min	Inh _{30min} , %
0	25	0	6	0	7	0	17	0	11
60	31	15	13	10	3	12	16	10	11
120	28	30	20	15	-4	30	11	15	15
180	19	90	18	30	-5	-	-	30	15
240	16	-	-	-	-	-	-	-	-

Condiciones experimentales mostradas en la Tabla 6.11.

Observando en primer lugar la evolución de la toxicidad durante la degradación fotocatalítica de los compuestos individuales, en líneas generales se puede concluir que tanto las muestras iniciales como las muestras de reacción no resultaron especialmente tóxicas. Se observa, además, que fueron los primeros intermedios de degradación de ATN los que causaron una mayor inhibición en la emisión de luz por parte de la bacteria, lo que presenta cierta similitud con lo observado durante la ozonización de este compuesto (ver Tabla 6.10). Sin embargo, a la vista de la Figura 6.25, en la que se muestra la evolución del contenido en PT a lo largo del ensayo de degradación fotocatalítica de este compuesto (FC-3), no puede asegurarse que la toxicidad esté directamente relacionada con estos intermedios, puesto que la muestra de reacción que presentó mayor toxicidad (~ 30 min) no coincide con la que contenía mayor concentración de PT (~ 7,5 min). De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 6.10 y la Tabla 6.12, la reacción directa ozono-ATN parece conducir a intermedios más tóxicos frente a *Vibrio fischeri* que los formados a través de la reacción HO-ATN.

La toxicidad de ATN y de los intermedios generados durante su degradación fotocatalítica frente a *Daphnia magna* ha sido estudiada por Iannou y col. [54]. Según dichos autores, la *Daphnia magna* resultó sensible al ATN, de manera que tras 48 horas de exposición a una concentración de 10 mgL⁻¹ de ATN la pérdida de movilidad afectó al 76 ± 11% de los individuos sobre los que se hizo el ensayo. Además de lo anterior, el tratamiento fotocatalítico condujo a la formación de intermedios tóxicos que dieron lugar a un incremento de la toxicidad a tiempos cortos, disminuyendo a tiempos prolongados de irradiación. Si bien estos resultados son similares a los mostrados en la Tabla 6.12, la bacteria *Vibrio fischeri* parece ser menos sensible a ATN que la *Daphnia magna*.

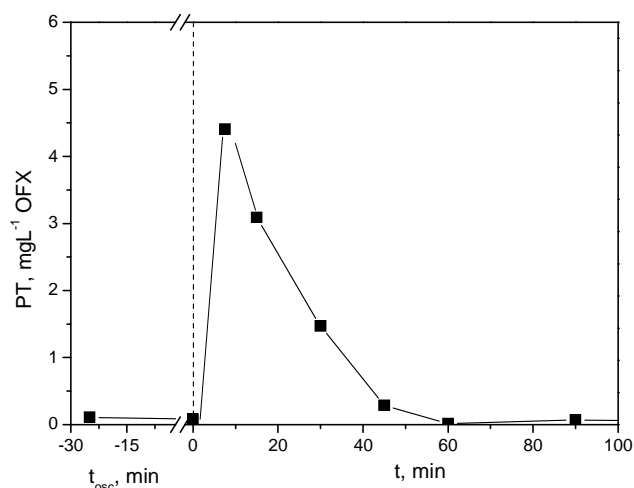


Figura 6.25. Evolución del contenido en PT durante la fotocatalisis solar de ATN en agua destilada (ensayo FC-3). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11.

Esta distinta sensibilidad también se pone de manifiesto en el caso del resto de compuestos. Así, Michael y col. determinaron la existencia de una cierta toxicidad frente a *Daphnia magna* de los primeros intermedios generados durante la degradación fotocatalítica de 10 mgL^{-1} de OFX en agua destilada [56], efecto que no se observa al emplear *Vibrio fischeri*.

Por su parte, Sirtori y col., en su estudio sobre la degradación fotocatalítica con luz solar de TMP en agua destilada, observaron un aumento de toxicidad frente a *Vibrio fischeri* en los primeros minutos de tratamiento fotocatalítico, disminuyendo hasta desaparecer al aplicar tiempos de tratamiento más prolongados [44]. Dicho efecto no se ha observado tal como se deduce de la Tabla 6.12 (ensayo FC-6), de manera que la inhibición fue muy baja y prácticamente constante durante todo el tratamiento.

En lo que respecta a la mezcla de 10 mgL^{-1} de cada compuesto (ensayo FC-1), su toxicidad inicial fue relativamente baja (25%) e inferior a la correspondiente a la suma de las toxicidades de cada compuesto por separado, lo que puede achacarse a la propia sensibilidad del método. Conforme progresa el tratamiento fotocatalítico, los intermedios generados durante una primera etapa inducen una cierta toxicidad que disminuye lentamente durante el periodo de tiempo evaluado, si bien debe tenerse en cuenta nuevamente que la concentración de los fármacos en el medio hídrico es varios órdenes de magnitud inferior a la empleada en estos ensayos. En cualquier caso, considerando los resultados de toxicidad obtenidos para los compuestos de forma individual y para la mezcla antes de aplicar el proceso fotocatalítico, todo

parece indicar que no se producen efectos sinérgicos desde un punto de vista toxicológico, esto es, la toxicidad de la mezcla no fue superior a la suma de la toxicidad asociada a cada compuesto y algo similar parece intuirse para los intermedios de reacción.

Finalmente indicar que mediante ensayos de respirometría se ha determinado que la mezcla inicial (antes del tratamiento) inhibe la actividad microbiológica de los lodos activos en un 5%, mientras que tras 120 minutos de tratamiento fotocatalítico los intermedios presentes resultaron ser inocuos para los microorganismos.

b) Degradación mediante fotocátalisis solar de mezclas de compuestos farmacéuticos en un efluente de EDAR sintético

Una vez estudiada la degradación mediante fotocátalisis solar de los cuatro productos farmacéuticos seleccionados en agua destilada, se decidió modificar la matriz acuosa para asemejarla a un efluente de EDAR y aproximar las condiciones de trabajo a las reales. Así, se llevó a cabo la degradación mediante fotocátalisis solar de mezclas de 0,1 y 1 mgL⁻¹ de cada compuesto en el efluente de EDAR sintético (ver su composición en la Tabla 6.3). Las condiciones experimentales de estos ensayos (FC-7 y FC-8) se encuentran recogidas en la Tabla 6.11. El objetivo de estas experiencias fue determinar, por una parte la influencia de la matriz en la eficacia del proceso; y por otra el efecto de la concentración inicial de compuestos en la velocidad de degradación de los mismos.

- Influencia de la matriz acuosa en la eficacia del proceso de fotocátalisis solar

En la Figura 6.26 se muestran los perfiles de concentración de los productos farmacéuticos durante la degradación fotocatalítica de una mezcla de 1 mgL⁻¹ de cada compuesto, en agua destilada y en el efluente de EDAR sintético.

Uno de los aspectos más interesantes que puede deducirse a la vista de dicha figura es cierta inhibición de la adsorción de OFX y TMP sobre el catalizador al trabajar con efluente de EDAR sintético, si bien en todos los casos la extensión de la adsorción fue inferior al 5%. De acuerdo con estos resultados, pueden existir en el efluente sintético compuestos que compitan por los centros activos del catalizador, impidiendo el acceso a los mismos de los contaminantes farmacéuticos, y/o modifiquen dicha superficie alterando la afinidad compuesto-catalizador. Así, teniendo en cuenta la composición del efluente sintético (ver Tabla 6.3), algunos iones inorgánicos tales como Cl⁻, Na⁺ y PO₄³⁻ podrían adsorberse sobre la superficie del catalizador [76].

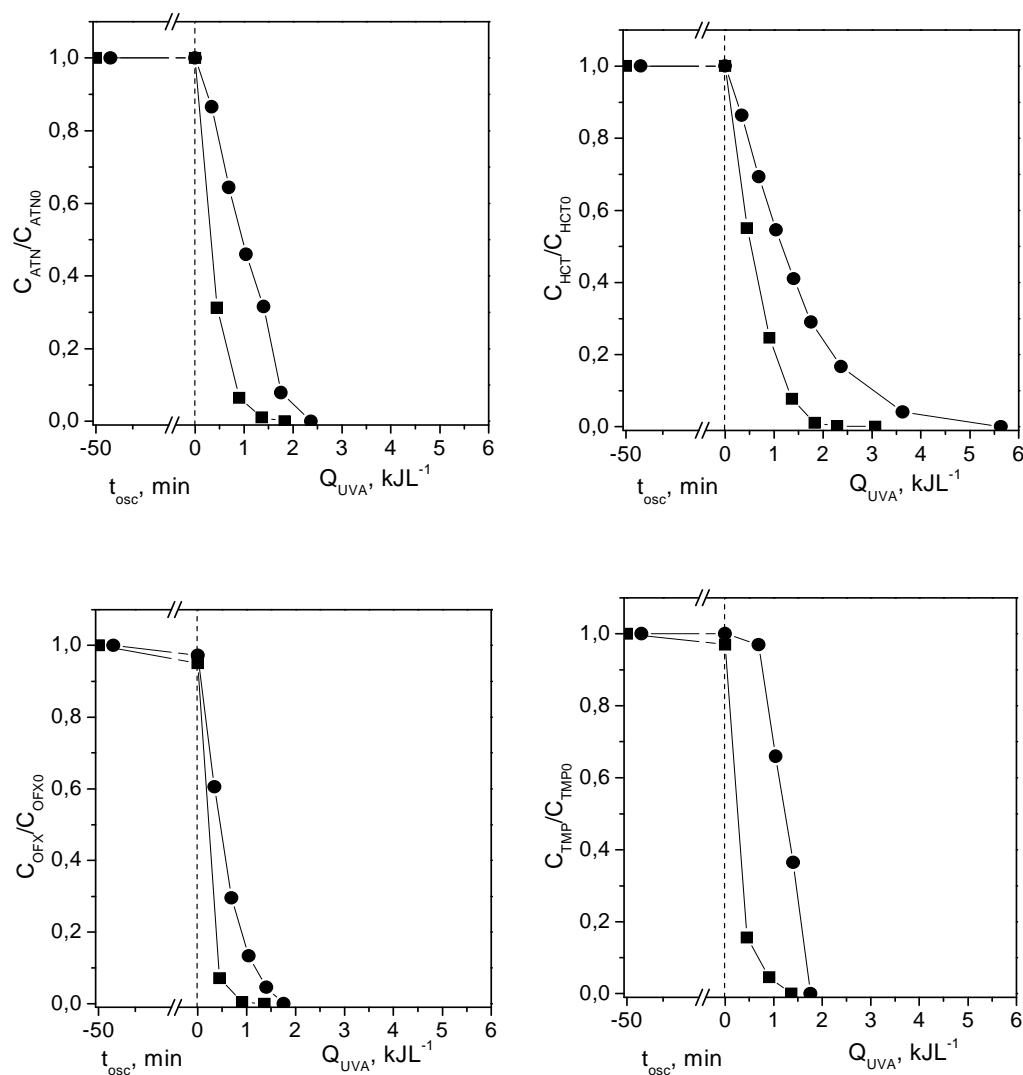


Figura 6.26. Evolución de la concentración remanente normalizada de compuestos farmacéuticos durante la fotocatalisis solar de la mezcla. Influencia de la matriz acuosa. Símbolos: ■ agua destilada (ensayo FC-2); ● efluente de EDAR (ensayo FC-7). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11.

En lo que respecta a la velocidad de degradación de los compuestos, en la Figura 6.26 se observa que la misma se ve claramente desfavorecida al emplear el efluente de EDAR sintético, siendo necesarios valores de Q_{UVA} superiores para conseguir la desaparición completa de los contaminantes. La explicación a este hecho podría encontrarse en: i) la aparición de reacciones de competición por los radicales $\text{HO}\cdot$ generados por parte de los constituyentes de la matriz sintética; ii) la presencia de sustancias en dicha matriz que pueden actuar como inhibidores de los radicales hidroxilo (reaccionan con ellos sin regenerar radicales libres que propaguen la reacción en cadena o bien generando radicales libres con bajo poder oxidante), reduciendo de

esta forma la eficacia del proceso; iii) la presencia en la matriz de sustancias que alteren la superficie del catalizador y por tanto su actividad; iv) la absorción de luz UVA por parte de la matriz sintética; v) una combinación de los aspectos anteriores.

En la Figura 6.27 se muestra el perfil del contenido en PT a lo largo del proceso de degradación fotocatalítica de la mezcla de 1 mgL^{-1} de cada compuesto en agua destilada y en efluente de EDAR sintético.

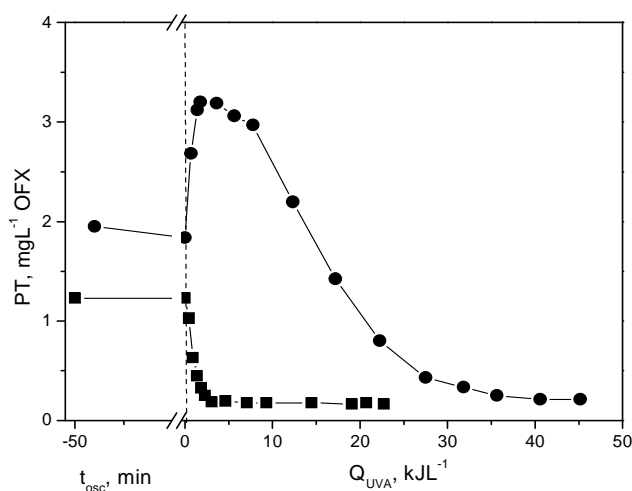


Figura 6.27. Evolución del contenido en PT durante la fotocatalisis solar de la mezcla de los compuestos farmacéuticos. Influencia de la matriz acuosa. Símbolos: ■ agua destilada (ensayo FC-2); ● efluente de EDAR (ensayo FC-7). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11.

A la vista de la misma se deduce, tal como se expuso en la discusión de los resultados de la ozonización de las mezclas en el efluente sintético (Figura 6.16), que en la formulación del mismo existen sustancias que dan positivo en el test de Folin-Ciocalteu. Igualmente, con independencia del tipo de tratamiento aplicado el perfil de concentración de compuestos polifenólicos se ve claramente influenciado por la matriz acuosa, alcanzando valores muy superiores en la matriz sintética. Por otra parte, si se compara la evolución del contenido en PT durante el tratamiento de la mezcla de 1 mgL^{-1} de cada contaminante en el efluente de EDAR sintético durante la fotocatalisis (Figura 6.27) y durante la ozonización (Figura 6.16), se observa que la fotocatalisis conduce a una menor acumulación de este tipo de compuestos en el medio y, además, a un mayor grado de reducción de los mismos.

En la Figura 6.28 se muestra la evolución de la concentración de los distintos ácidos carboxílicos analizados durante el tratamiento de la mezcla de 1 mgL^{-1} de cada compuesto en agua destilada y efluente de EDAR sintético, observándose la aparición de una elevada

concentración de ácido oxálico y, sobre todo, de ácido propiónico, durante la degradación fotocatalítica del efluente de EDAR sintético, procedentes fundamentalmente de la degradación de los compuestos orgánicos que forman parte de la matriz acuosa. La evolución de los distintos ácidos carboxílicos identificados durante el tratamiento fotocatalítico del efluente de EDAR difiere claramente de la observada durante su ozonización. Así, tal como se desprende de la Figura 6.17, durante la ozonización del efluente el oxálico fue el ácido mayoritario y, además, la máxima concentración de propiónico en el medio resultó ser 20 veces inferior a la alcanzada mediante fotocatalisis.

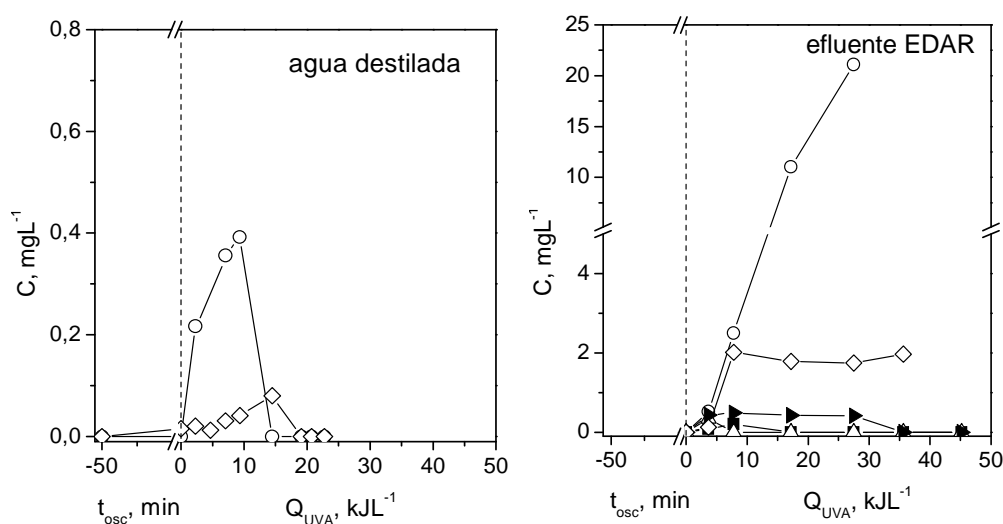


Figura 6.28. Evolución de la concentración de ácidos carboxílicos durante la fotocatalisis solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Influencia de la matriz acuosa (ensayos FC-2 y FC-7). Símbolos: ■ acético; ○ propiónico; △ fórmico; ◇ oxálico; ► pirúvico. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11.

Finalmente, al objeto de comparar la influencia de la composición de la matriz en la velocidad y grado de mineralización, en la Figura 6.29 se muestran los resultados obtenidos durante el tratamiento fotocatalítico de una mezcla de 10 mgL⁻¹ de cada contaminante en agua destilada (ensayo FC-1), junto con los correspondientes a la experiencia realizada con una mezcla de 1 mgL⁻¹ de cada compuesto en la matriz sintética (ensayo FC-7), siendo en ambos casos la concentración de COT inicial en el medio de ~ 20 mgL⁻¹. De la figura se desprende el efecto negativo de la composición del efluente de EDAR sobre la velocidad y grado de mineralización de la mezcla, de manera que la mineralización del efluente tras alcanzar un valor de Q_{UVA} de 45 kJL⁻¹ (~ 60%), fue muy inferior a la alcanzada para la mezcla en agua destilada con la mitad de radiación UVA acumulada (80% de reducción de COT para un valor de Q_{UVA} de 20 kJL⁻¹). Pese a lo anterior, la mineralización del efluente fue claramente superior al

obtenido tras su ozonización durante 2 horas aplicando un caudal másico de ozono de $2,4 \text{ gh}^{-1}$ ($\sim 10\%$, Figura 6.15), lo que pone de manifiesto, nuevamente, la mayor eficacia de la fotocátalisis solar frente a la ozonización en términos de mineralización.

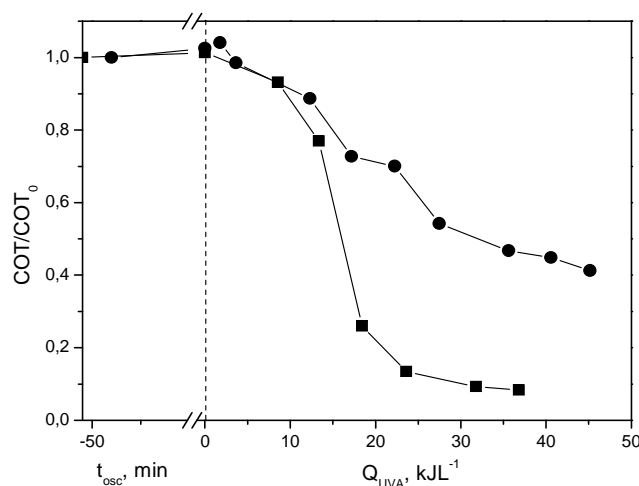


Figura 6.29. Evolución de la concentración remanente normalizada de COT durante la fotocátalisis solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos. Influencia de la matriz acuosa. Símbolos: ■ agua destilada (ensayo FC-2); ● efluente de EDAR (ensayo FC-7). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11.

- Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR en la eficacia de la fotocátalisis solar

Por último, con el objetivo de obtener un acercamiento aún mayor a las condiciones reales, se realizaron ensayos de fotocátalisis de la mezcla de compuestos en efluente de EDAR sintético añadiendo al mismo 1 mgL^{-1} (ensayo FC-7) ó $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo FC-8) de cada contaminante. En la Figura 6.30 se muestran los perfiles de concentración remanente de ATN, HCT, OFX y TMP correspondientes a ambas experiencias, de la cual se deduce, por una parte que la adsorción de los compuestos durante la etapa de homogenización en la oscuridad fue despreciable con independencia de la concentración inicial de los mismos; y por otra, que la velocidad de degradación fue tanto mayor cuanto menor fue la concentración inicial de los mismos, necesitándose tiempos de exposición menores (menores Q_{UVA}) para conseguir la desaparición completa de los contaminantes.

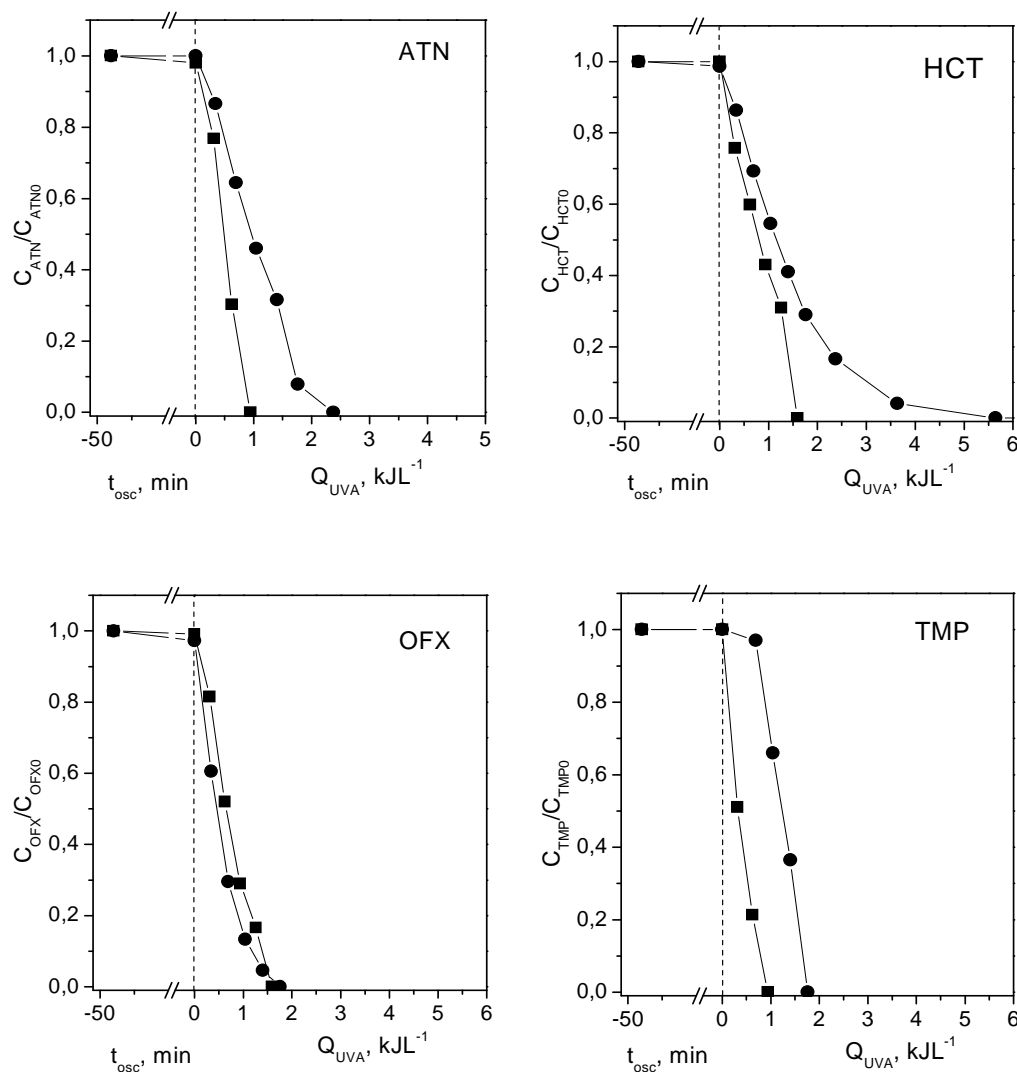


Figura 6.30. Evolución de la concentración remanente normalizada de los compuestos farmacéuticos durante la fotocatalisis solar de la mezcla en efluente de EDAR. Influencia de la concentración inicial de contaminante. Símbolos: ■ $C_{B0} = 0,1 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo FC-8); ● $C_{B0} = 1 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo FC-7). Condiciones experimentales mostradas en la Tabla 6.11.

6.3.3. Tratamiento secuencial de compuestos farmacéuticos mediante ozono y fotocatalisis solar

De los resultados mostrados en los apartados anteriores puede concluirse que, si bien el tratamiento con ozono resulta eficaz en la degradación de los compuestos farmacéuticos con independencia de la composición de la matriz acuosa, su eficacia en términos de mineralización es baja y tanto más cuanto más compleja es la matriz. Estos resultados sugieren la aparición de compuestos refractarios al ozono que, en algunos casos, parecen presentar una toxicidad algo

mayor que la de los compuestos de partida. Por su parte, el tratamiento fotocatalítico permite, con independencia de la matriz empleada, no sólo eliminar por completo los productos farmacéuticos sino también un elevado porcentaje de mineralización.

Comparando la eficacia de los distintos sistemas en las condiciones aplicadas en este trabajo, la velocidad de degradación de contaminantes expresada como concentración eliminada por unidad de tiempo resulta ser relativamente baja en el proceso fotocatalítico, de manera que mientras que la desaparición completa de los contaminantes en una mezcla conteniendo 10 mgL⁻¹ de cada compuesto en agua destilada necesitó de 75 minutos de exposición con intensidades de radiación UVA solar de ~ 30-35 Wm⁻² (típicos de estas latitudes en días soleados, con cielos despejados y en las horas centrales del día), la aplicación de un caudal másico de ozono de 2,4 gh⁻¹ consigue, en las condiciones de trabajo aplicadas, los mismos resultados en 30-45 minutos.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, se decidió estudiar la eficacia del tratamiento secuencial ozono-fotocatalisis solar en el proceso global de degradación. Para ello, se diseñaron previamente las condiciones experimentales que permitieran, por una parte que la primera etapa (ozonización) condujera únicamente a la eliminación completa de los contaminantes de partida, o bien a un cierto grado de mineralización; y por otra, establecer la influencia de la matriz en la eficacia del tratamiento secuencial. En la Tabla 6.13 se recogen las condiciones de los ensayos efectuados.

Tabla 6.13. Ensayos correspondientes al tratamiento secuencial ozono-fotocatalisis solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos.

Ensayo	C _{CATNO} , mgL ⁻¹	C _{CHCTO} , mgL ⁻¹	C _{COFXO} , mgL ⁻¹	C _{CTMPO} , mgL ⁻¹	toz, min	Matriz
OZ/FC-1	10	10	10	10	30	agua destilada
OZ/FC-2	10	10	10	10	45	agua destilada
OZ/FC-3	1	1	1	1	15	efluente EDAR sintético

Condiciones experimentales y nomenclatura: Q_g = 200 Lh⁻¹; C_{O_{3ge}} = 12 mgL⁻¹; C_{TiO₂} = 0,2 gL⁻¹; V_{OZ} (volumen empleado en el tratamiento con ozono) = 50 L; V_{FC} (volumen empleado en el tratamiento fotocatalítico) = 35 L; V_{i,T} (volumen iluminado en el tratamiento fotocatalítico) = 18,3 L; T = 22-42 °C; toz = tiempo de tratamiento con ozono.

a) Degradación de compuestos farmacéuticos en agua destilada mediante el tratamiento secuencial ozono-fotocatalisis solar. Influencia de la dosis de ozono en la eficacia del proceso global

Para realizar el estudio, las mezclas (50 L, 10 mgL⁻¹ de cada contaminante en agua destilada y pH 7) fueron ozonizadas previamente, aplicando un caudal másico de ozono de 2,4 gh⁻¹

durante distintos periodos de tiempo. De este modo, en la experiencia OZ/FC-1 la mezcla fue ozonizada durante 30 minutos (1,2 g de ozono alimentados), mientras que en la experiencia OZ/FC-2 el tiempo de ozonización fue de 45 minutos (1,8 g de ozono alimentados). Finalizada esta etapa, la mezcla resultante era aireada para eliminar el posible ozono disuelto y se trasvasaban 35 L al reactor fotocatalítico. A continuación se adicionaba una dosis de TiO_2 de $0,2 \text{ gL}^{-1}$ y se ponía en funcionamiento el sistema de recirculación al objeto de homogenizar la mezcla en la oscuridad durante 30 minutos. La duración del proceso fotocatalítico fue de 5 horas.

En la Figura 6.31 se muestra la evolución de COT obtenida a lo largo de estos ensayos junto con la observada en la experiencia de fotocátalisis solar realizada en idénticas condiciones de operación pero sin ozonización previa (FC-1).

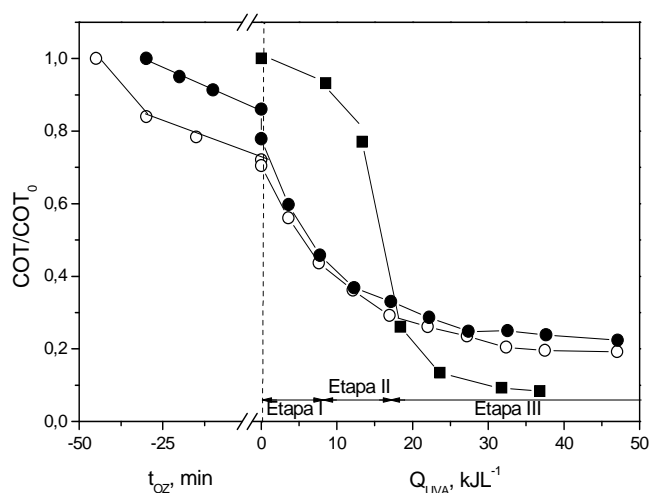


Figura 6.31. Evolución de la concentración remanente normalizada de COT durante el tratamiento de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada mediante fotocátalisis solar con/sin ozonización previa. Símbolos: ■ fotocátalisis solar (ensayo FC-1); ● 1,2 g de O_3 (30 min) seguido de fotocátalisis solar (ensayo OZ/FC-1); ○ 1,8 g de O_3 (45 min) seguido de fotocátalisis solar (ensayo OZ/FC-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11 y la Tabla 6.13.

De acuerdo con los resultados mostrados en la figura anterior, puede apreciarse cómo, con independencia de la cantidad de ozono alimentada, la aplicación de una etapa previa de ozonización no ofrece beneficios en términos de mineralización final, si bien la velocidad de eliminación de COT durante los primeros instantes del tratamiento fotocatalítico (etapa I en la Figura 6.31) sí que resulta ser sensiblemente superior a la observada en ausencia de ozonización previa, probablemente debido a la rápida mineralización de algunos de los intermedios de reacción generados en la ozonización. Así, para un valor de Q_{UV-A} de $\sim 9 \text{ kJL}^{-1}$ el porcentaje de

mineralización en estas experiencias fue del 7% (FC-1), 54% (OZ/FC-1, 1,2 g de O₃ alimentados previamente) y del 56% (OZ/FC-2, 1,8 g de O₃ alimentados previamente), lo que indica que el tratamiento con ozono conduce a la aparición de algunos intermedios fácilmente oxidables mediante fotocatalisis solar. Sin embargo, tras este tramo inicial se observa un claro aumento en la velocidad de mineralización del proceso fotocatalítico en el que no se aplicó ozono (etapa II en la Figura 6.31, hasta valores de Q_{UVA} de ~ 15 kJL⁻¹), atribuible a la aparición en la etapa I de subproductos fácilmente oxidables por los radicales HO. Por el contrario, en las experiencias en las que se aplicó previamente ozono la velocidad de mineralización en esta etapa disminuye progresivamente de manera que al acumular una energía Q_{UVA} de 15 kJL⁻¹, los porcentajes globales de mineralización alcanzados en las distintas condiciones se igualan. A partir de este momento (etapa III en la Figura 6.31), mientras que en la experiencia sin ozonización previa el contenido en COT sigue disminuyendo hasta alcanzar una reducción del 90% para valores de $Q_{UVA} > 25$ kJL⁻¹, en los ensayos en los que se aplicó ozono el contenido en COT se mantuvo prácticamente constante, no consiguiéndose reducciones superiores al 80%.

Para una interpretación más clara de estos resultados, en la Figura 6.32 se ha representado la cantidad de COT mineralizada por unidad de energía empleada (mg_{COTelim} kJ⁻¹), a lo largo del tiempo de tratamiento. En la misma se observa que durante los dos primeros tramos ya comentados la cantidad de COT eliminada por unidad de energía UVA en los ensayos en los que se aplicó ozono previamente fue superior a la observada en la experiencia en la que no se utilizó este agente. Pasados estos tramos, la cantidad de COT mineralizada por kJ de radiación UVA fue claramente superior en la experiencia en la que no se empleó ozono.

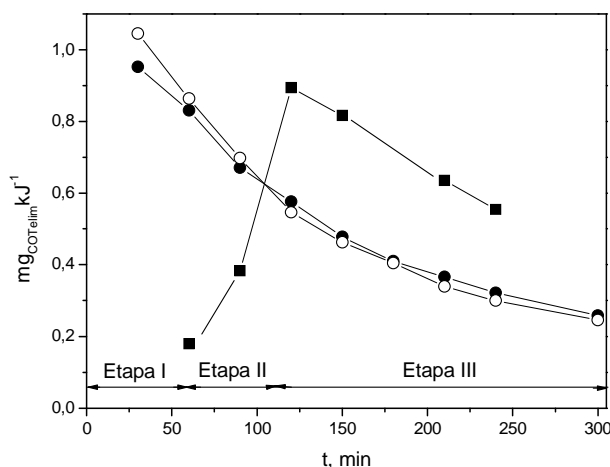


Figura 6.32. Evolución de la cantidad de COT mineralizada (mg) por unidad de energía UVA (kJ) durante el tratamiento de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada mediante fotocatalisis solar con/sin ozonización previa. Símbolos: ■ fotocatalisis solar (ensayo FC-1); ● 1,2 g de O₃ (30 min) seguido de fotocatalisis solar (ensayo OZ/FC-1); ○ 1,8 g de O₃ (45 min) seguido de fotocatalisis solar (ensayo OZ/FC-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11 y la Tabla 6.13.

Por tanto, teniendo en cuenta estos resultados, la aplicación de una etapa de ozonización conduce a una mayor velocidad de mineralización inicial en el proceso fotocatalítico posterior, pero parece tener un efecto negativo en el grado de mineralización final que puede alcanzarse. Este último aspecto debe tomarse con cierta cautela puesto que, tal como se mostrará en el siguiente capítulo correspondiente a procesos de detoxificación solar realizados en la UEx, con independencia del sistema de oxidación aplicado el máximo porcentaje de mineralización fue inferior y próximo al obtenido mediante ozonización y posterior tratamiento fotocatalítico (80-85%).

La evolución del contenido en PT en estas experiencias se muestra en la Figura 6.33. En la misma se puede observar que con independencia de la aplicación de una etapa previa de ozonización, el contenido en PT desaparece casi por completo para valores de Q_{UVA} de 20 kJL^{-1} .

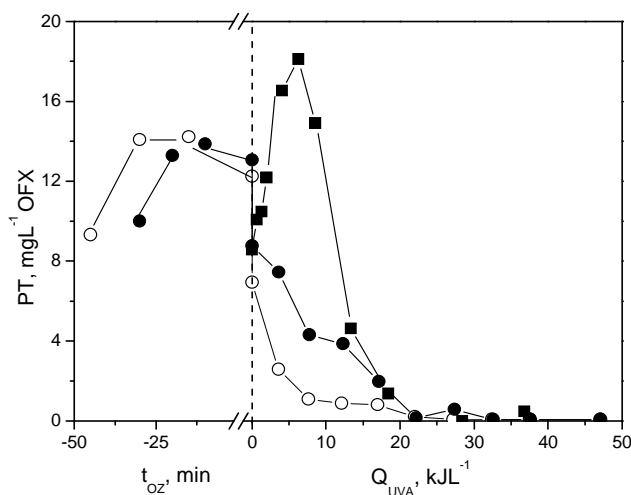


Figura 6.33. Evolución del contenido en PT durante el tratamiento de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada mediante fotocatalisis solar con/sin ozonización previa. Símbolos: ■ fotocatalisis solar (ensayo FC-1); ● 1,2 g de O_3 (30 min) seguido de fotocatalisis solar (ensayo OZ/FC-1); ○ 1,8 g de O_3 (45 min) seguido de fotocatalisis solar (ensayo OZ/FC-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11 y la Tabla 6.13.

Por otra parte, en la Figura 6.34 se muestra la evolución de la concentración de los ácidos carboxílicos analizados a lo largo de estos ensayos. En la misma destaca el hecho de que la aplicación del tratamiento secuencial da lugar a una acumulación considerable de ácido propiónico en el medio, procedente en su mayoría de la degradación fotocatalítica de los intermedios generados durante la ozonización.

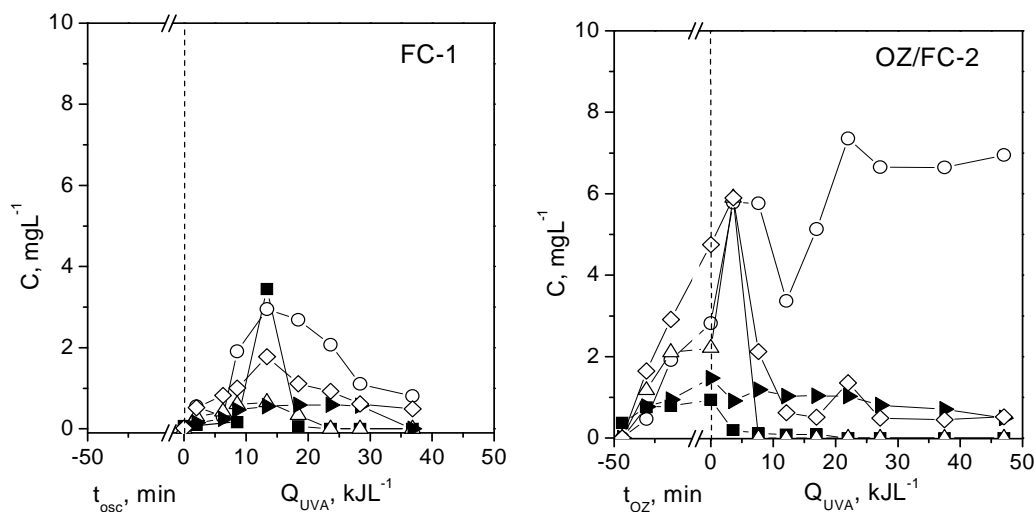


Figura 6.34. Evolución de la concentración de ácidos carboxílicos durante el tratamiento de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada mediante fotocatalisis solar con/sin ozonización previa (ensayos FC-1 y OZ/FC-2). Símbolos: ■ acético; ○ propiónico; △ fórmico; ◇ oxálico; ► pirúvico. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11 y la Tabla 6.13.

A partir de los datos mostrados en la figura anterior se ha calculado el COT en disolución correspondiente a los ácidos identificados y cuantificados, cuya evolución junto con el COT en disolución total se muestra en la Figura 6.35.

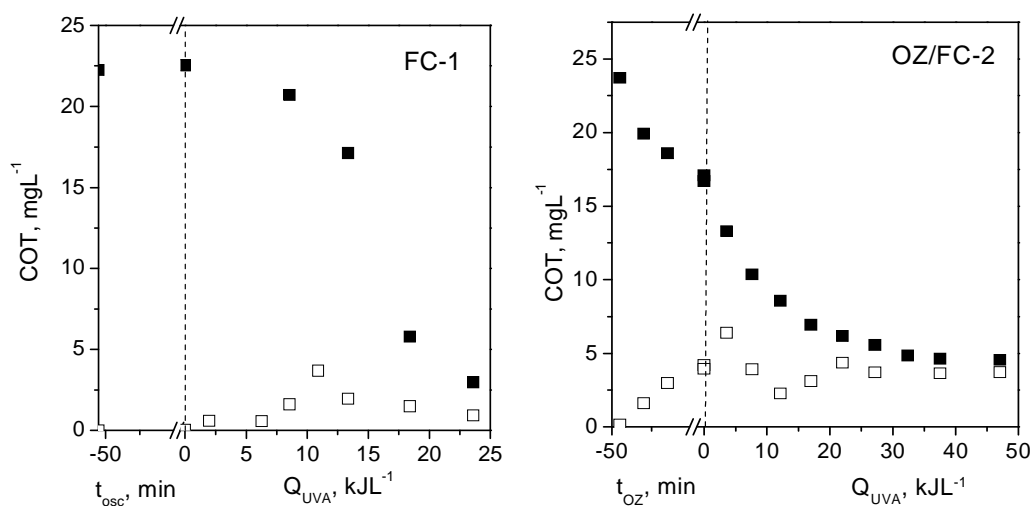


Figura 6.35. Evolución de la concentración de COT aportado por los ácidos carboxílicos (símbolos huecos) y COT global (símbolos rellenos) durante el tratamiento de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada mediante fotocatalisis solar con/sin ozonización previa (ensayo FC-1 y ensayo OZ/FC-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11 y la Tabla 6.13.

En la misma se observa que al finalizar el proceso secuencial la contribución de los mismos (principalmente el ácido propiónico) al COT remanente fue del 82%, mientras que en el proceso fotocatalítico (sin ozonización previa) ésta fue únicamente del 30%.

En lo que respecta a las especies iónicas, la evolución de la concentración de las mismas en disolución se recoge en la Figura 6.36.

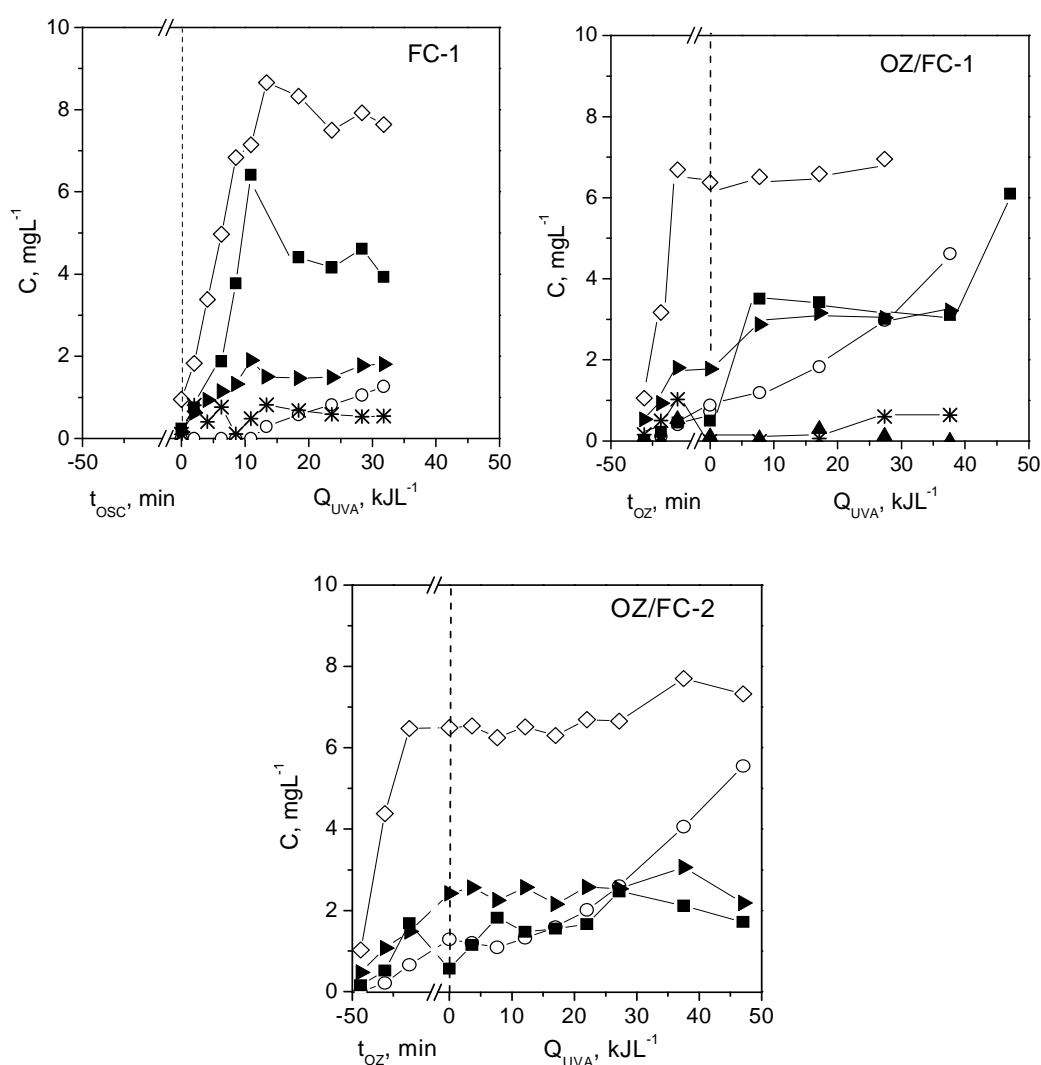


Figura 6.36. Evolución de la concentración de iones inorgánicos durante el tratamiento de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada mediante fotocatalisis solar con/sin ozonización previa (ensayos FC-1, OZ/FC-1 y OZ/FC-2). Símbolos: ■ NH_4^+ ; ○ NO_3^- ; ▲ NO_2^- ; ► Cl; ◇ SO_4^{2-} ; * F. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11 y la Tabla 6.13.

A partir de los datos mostrados en dicha figura y del contenido en N, S, Cl y F en las estructuras de los distintos compuestos farmacéuticos, destaca el hecho de que la ozonización

conduce a la rápida aparición del S y el Cl contenido en HCT a disolución en forma de SO_4^- y Cl, respectivamente; y que el contenido en NO_3^- en disolución (procedente del N orgánico presente en las distintas moléculas) resulta ser muy superior cuando la mezcla es ozonizada previamente, disminuyendo la concentración de la forma reducida, NH_4^+ .

Finalmente, en la Tabla 6.14 se recogen los resultados obtenidos en los ensayos de ecotoxicidad en términos de inhibición de la capacidad bioluminiscente de la bacteria *Vibrio fischeri* a lo largo de la etapa fotocatalítica en los distintos ensayos.

Tabla 6.14. Toxicidad frente a la bacteria *Vibrio fischeri* durante la degradación fotocatalítica solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua destilada, con o sin etapa previa de ozonización.

tFC, min	Fotocatálisis solar (ensayo FC-1)	O ₃ (1,2 g) /fotocatálisis solar (ensayo OZ/FC-1)	O ₃ (1,8 g) /fotocatálisis solar (ensayo OZ/FC-2)
	Inh _{30min} , %	Inh _{30min} , %	Inh _{30min} , %
0	25	38	46
60	31	21	-
120	28	8	-
180	19	21	50
240	16	19	-
300	-	19	17

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11 y la Tabla 6.13.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior, la etapa de ozonización previa conduce a un aumento en la toxicidad y tanto más cuanto mayor fue la dosis de ozono alimentada. Estos resultados, coherentes con los mostrados en la Tabla 6.10 (evolución de la toxicidad durante la ozonización de la mezcla), indicarían que, en las condiciones en las que se ha llevado a cabo la ozonización previa se generan intermedios de reacción tóxicos entre los cuales, atendiendo a la Figura 6.33, podrían encontrarse intermedios de naturaleza fenólica. Pese a lo anterior, durante la etapa fotocatalítica la toxicidad se elimina casi en su totalidad con independencia de que la mezcla haya sido ozonizada previamente.

b) Degradación de compuestos farmacéuticos en un efluente de EDAR sintético mediante el tratamiento secuencial ozono-fotocatálisis solar

En este último apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos al aplicar el tratamiento secuencial ozono-fotocatálisis solar a una mezcla de 1 mgL^{-1} de cada contaminante en el efluente de EDAR sintético (ensayo OZ/FC-3). La ozonización previa se llevó a cabo empleando un caudal másico de $2,4 \text{ gh}^{-1}$ de O₃ durante 15 minutos (0,6 g de O₃ alimentado) a pH 7, con el objetivo de conseguir la eliminación completa de los productos farmacéuticos. Tras esta etapa, la mezcla se sometió a fotocatalisis solar durante 5 horas empleando una

concentración de TiO_2 de $0,2 \text{ gL}^{-1}$. Las condiciones experimentales del ensayo se recogen en la Tabla 6.13.

En la Figura 6.37 se muestra la evolución de la concentración de COT remanente normalizado durante el tratamiento secuencial y el tratamiento solar fotocatalítico de la mezcla de compuestos en el efluente de EDAR sintético.

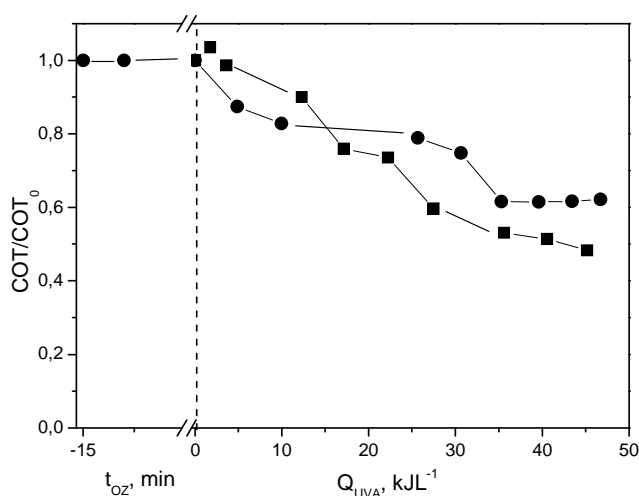


Figura 6.37. Evolución de la concentración remanente normalizada de COT durante el tratamiento de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR mediante fotocatalálisis solar con/sin ozonización previa. Símbolos: ■ fotocatalálisis solar (ensayo FC-7); ● $0,6 \text{ g O}_3$ (15 min) seguida de fotocatalálisis solar (ensayo OZ/FC-3). Condiciones experimentales recogidas en las Tabla 6.11 y la Tabla 6.13.

Al igual que ocurriera en los ensayos realizados en agua destilada, la ozonización previa ejerce un efecto positivo en la velocidad de conversión de COT a tiempos cortos del proceso fotocatalítico posterior, aunque este efecto fue mucho menos acusado que en el caso de los ensayos en agua destilada (ver Figura 6.31). A partir de valores de Q_{UVA} de $\sim 15 \text{ kJL}^{-1}$ (momento en el que el grado de mineralización alcanzado en ambos ensayos se iguala), la velocidad de reducción de COT fue mayor en la experiencia en la que no se aplicó ozonización previa. Otro aspecto importante a resaltar es, tal como se ha comentado en apartados anteriores, el mayor carácter recalcitrante de los componentes del efluente de EDAR sintético a la mineralización en comparación con los contaminantes farmacéuticos estudiados, de manera que para disoluciones de igual contenido inicial de COT ($\sim 20 \text{ mgL}^{-1}$), el grado de mineralización alcanzado en el tratamiento de mezclas de compuestos en agua destilada (80-95% para Q_{UVA} de 45 kJL^{-1} , Figura 6.31), fue muy superior al obtenido en efluente de EDAR sintético (40-55% para Q_{UVA} de 45 kJL^{-1} , Figura 6.37).

La evolución del contenido en PT a lo largo de estas experiencias se muestra en la Figura 6.38, en la que se observa que, si bien la aplicación de una etapa previa de ozonización condujo a una menor acumulación de este tipo de compuestos en el medio, el valor de Q_{UVA} necesario para eliminar por completo el contenido en PT fue de $\sim 30 \text{ kJL}^{-1}$, con independencia de la aplicación o no del ozono.

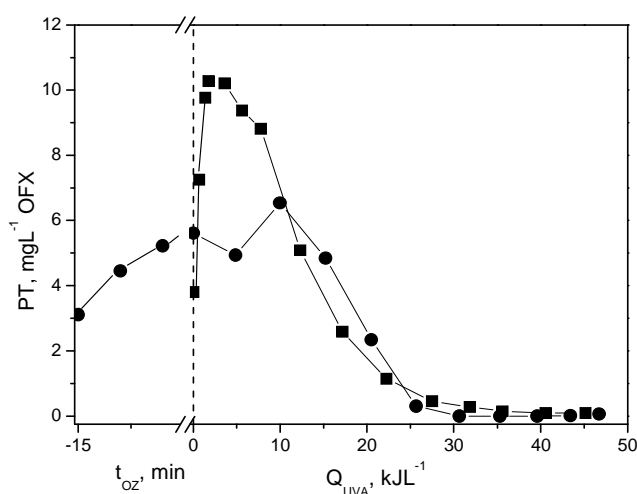


Figura 6.38. Evolución del contenido en PT durante el tratamiento de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR mediante fotocatalisis solar con/sin ozonización previa. Símbolos: ■ fotocatalisis solar (ensayo FC-7); ● 0,6 g O₃ (15 min) seguida de fotocatalisis solar (ensayo OZ/FC-3). Condiciones experimentales recogidas en las Tabla 6.11 y la Tabla 6.13.

La evolución de la concentración de los ácidos carboxílicos analizados y cuantificados a lo largo de ambos ensayos se muestra en la Figura 6.39, en la que se observa que, con independencia de la aplicación o no de una etapa de ozonización previa, son los ácidos propiónico y oxálico los que se acumulan en el medio en mayor concentración, si bien la concentración de propiónico parece alcanzar valores mayores durante la fotocatalisis solar simple.

Finalmente, en la Figura 6.40, se muestra la evolución en los ensayos sin/con ozonización previa del COT correspondiente a los ácidos carboxílicos identificados y el COT total en disolución. En la misma se observa un acercamiento entre ambos valores conforme transcurre el tratamiento fotocatalítico, si bien el mismo fue menor en el ensayo en el que se aplicó ozono previamente.

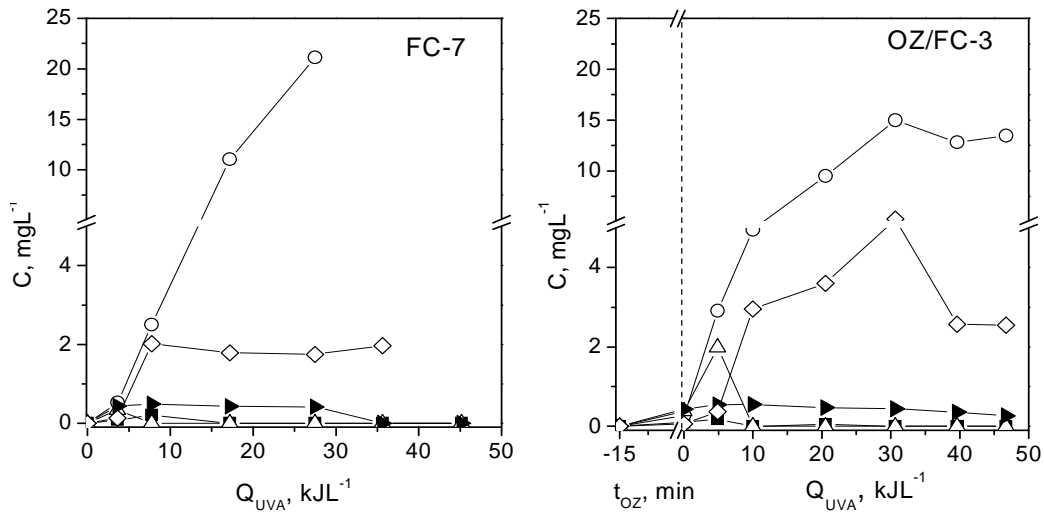


Figura 6.39. Evolución de la concentración de ácidos carboxílicos durante el tratamiento de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR mediante fotocátalisis solar con/sin ozonización previa (ensayos FC-7 y OZ/FC-3). Símbolos: ■ ácido acético; ○ ácido propiónico; ◇ ácido oxálico; ► ácido pirúvico; △ ácido fórmico. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11 y la Tabla 6.13.

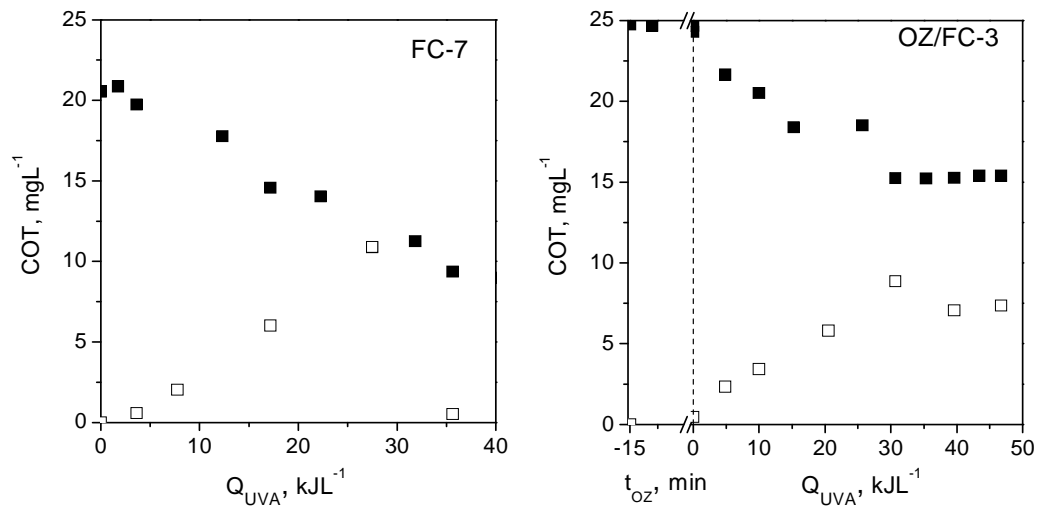


Figura 6.40. Evolución de la concentración de COT aportado por los ácidos carboxílicos (símbolos huecos) y COT global (símbolos rellenos) durante el tratamiento de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR mediante fotocátalisis solar con/sin ozonización previa (ensayo FC-7 y ensayo OZ/FC-3). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 6.11 y la Tabla 6.13

6.4. CONCLUSIONES

Para finalizar este capítulo, a continuación se presentan las principales conclusiones obtenidas.

- En las condiciones de trabajo ensayadas, durante la ozonización de la mezcla de contaminantes emergentes en agua destilada a pH 7 los compuestos OFX y TMP se degradan a través de reacciones con el ozono molecular, mientras que a la degradación de ATN y HCT también contribuyen los radicales HO. La ozonización conduce a la aparición de subproductos refractarios a la ozonización, entre los que se encuentran distintos ácidos carboxílicos y otros compuestos orgánicos, algunos de ellos nitrogenados. La mineralización que se consigue es baja.
- La ozonización transcurre en sus inicios a través de la formación de intermedios de carácter polifenólico, como consecuencia del ataque del ozono a los anillos aromáticos de los compuestos farmacéuticos. Este puede estar relacionado con el aumento de toxicidad frente a la bacteria *Vibrio fischeri* observado en dicho periodo. De los compuestos estudiados la ozonización de ATN es la que conduce a un mayor aumento inicial de la toxicidad. A tiempos de contacto prolongados la toxicidad desaparece y aumenta la biodegradabilidad de la mezcla.
- La velocidad a la que se eliminan los compuestos en un efluente de EDAR sintético mediante ozonización es elevada dado el carácter selectivo del ozono. Sin embargo, esta propiedad del oxidante influye de forma negativa en la mineralización del efluente sintético, alcanzándose una baja mineralización.
- La dosis de radiación necesaria para la desaparición total de los compuestos farmacéuticos mediante fotocatalisis solar con TiO₂ se ve claramente influenciada por su concentración inicial y por la composición de la matriz. Con independencia de lo anterior, en las condiciones de trabajo aplicadas los compuestos son degradados con valores de Q_{UVA} inferiores a 11 kJL⁻¹.
- El tratamiento fotocatalítico de la mezcla conduce en sus inicios a un ligero aumento de la toxicidad frente a *Vibrio fischeri*. De nuevo, de los compuestos estudiados parecen ser los intermedios generados en la degradación de ATN los que presentan mayor toxicidad, si bien la misma es inferior que la observada durante su ozonización. A tiempos largos de tratamiento la toxicidad desaparece por completo.
- El grado de mineralización alcanzado mediante fotocatalisis solar depende de la composición de la matriz y es claramente superior al obtenido mediante ozonización.

- En el tratamiento secuencial ozono-fotocatálisis solar de la mezcla de compuestos en diferentes matrices acuosas, tanto en agua destilada como en el efluente sintético de EDAR, la ozonización previa conduce a una mayor velocidad inicial de mineralización durante el proceso fotocatalítico. Sin embargo, conforme transcurre el proceso la mineralización de la mezcla preozonizada se ralentiza y se obtienen conversiones finales de COT ligeramente inferiores que en la mezcla no pretratada.

6.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Huang, C.P.; Dong, C.; Tang, Z. "Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment". *Waste Management* 13 (1993) 361-377.
- [2] Carey, J.H.; Lawrence, J.; Tosine, H.M. "Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 16 (1976) 697-701.
- [3] Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends". *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59.
- [4] Malato, S.; Blanco, J.; Alarcón, D.C.; Maldonado, M.I.; Fernández-Ibáñez, P.; Gernjak, W. "Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors". *Catalysis Today* 122 (2007) 137-149.
- [5] Braham, R.J.; Harris, A.T. "Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 8890-8905.
- [6] Sirtori, C. "Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua". Tesis Doctoral, Universidad de Almería, 2010.
- [7] Mehos, M.S.; Turchi, C.S. "Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE contaminated groundwater". *Environmental Progress* 12 (1993) 194-199.
- [8] <http://www.agro-alimentarias.coop/ficheros/doc/01312.pdf> (consultada en marzo de 2013).
- [9] Fenton, H.J.H. "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron". *Journal of the Chemical Society* 65 (1894) 899-911.
- [10] Fernández, G. "Degradación de bisfenol A en agua mediante procesos fotocatalíticos con luz negra y luz solar". Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura, 2011.

- [11] Rodríguez, E.M.; Fernández, G.; Álvarez, P.M.; Hernández, R.; Beltrán, F.J. "Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Effects of pH and light source". *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 572-583.
- [12] Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A. "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review". *Science of the Total Environment* 409 (2011) 4141-4166.
- [13] Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M.I.; Oller, I.; Gernjak, W.; Pérez-Estrada, L. "Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant". *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 440-446.
- [14] Serra, A.; Brillas, E.; Doménech, X.; Peral, J. "Treatment of biorecalcitrant α -methylphenylglycine aqueous solutions with a solar photo-Fenton-aerobic biological coupling: Biodegradability and environmental impact assessment". *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 654-664.
- [15] García-Montaño, J.; Pérez-Estrada, L.; Oller, I.; Maldonado, M.I.; Torrades, F.; Peral, J. "Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 195 (2008) 205-214.
- [16] Marugán, J.; Aguado, J.; Gernjak, W.; Malato, S. "Solar photocatalytic degradation of dichloroacetic acid with silica-supported titania at pilot-plant scale". *Catalysis Today* 129 (2007) 59-68.
- [17] Rodríguez, E.M.; Fernández, G.; Klamert, N.; Maldonado, M.I.; Álvarez, P.M.; Malato, S. "Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water". *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 228-232.
- [18] Torres, R.A.; Nieto, J.I.; Combet, E.; Pétrier, C.; Pulgarin, C. "Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water". *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 168-175.
- [19] Rodríguez, E.M.; Fernández, G.; Álvarez, P.M.; Beltrán, F.J. "TiO₂ and Fe(III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water". *Water Research* 46 (2012) 152-166.
- [20] Sirés, I.; Brillas, E. "Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review". *Environment International* 40 (2012) 212-229.

- [21] Madhavan, J.; Kumar, P.S.S.; Anandan, S.; Grieser, F.; Ashokkumara, M. "Degradation of acid red 88 by the combination of sonolysis and photocatalysis". *Separation and Purification Technology* 74 (2010) 336-341.
- [22] Na, S.; Cho, S.; Lee, S.; Hong, S.; Khim, J. "Addition of sonochemical reactor to the solar photocatalytic compound parabolic concentrators system". *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011) 07HE14.
- [23] Quici, N.; Morgada, M.E.; Piperata, G.; Babay, P. "Oxalic acid destruction at high concentrations by combined heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton processes". *Catalysis Today* 101 (2005) 253-260.
- [24] Wang, S.; Shiraishi, F.; Nakano, K. "A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution". *Chemical Engineering Journal* 87 (2002) 261-271.
- [25] Farré, M.J.; Franch, M.I.; Malato, S.; Ayllón, J.A.; Peral, J.; Doménech, X. "Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation". *Chemosphere* 58 (2005) 1127-1133.
- [26] Katsoni, A.; Gomes, H.T.; Pastrana-Martínez, L.M.; Faria, J.L.; Figueiredo, J.L.; Mantzavinos, D.; Silva, A.M.T. "Degradation of trinitrophenol by sequential catalytic wet air oxidation and solar TiO₂ photocatalysis". *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 634-640.
- [27] Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Pelizzetti, E. "Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic anions. 1. Hydroxyl-mediated and direct electron-transfer reactions of phenol on a titanium dioxide-fluoride system". *Langmuir* 16 (2000) 2632-2641.
- [28] Parra, S.; Malato, S.; Pulgarin, C. "New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon". *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 131-144.
- [29] Mohanty, S.; Rao, N.N.; Khare, P.; Kaul, S.N. "A coupled photocatalytic-biological process for degradation of 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulfonic acid (H-acid)". *Water Research* 39 (2005) 5064-5070.
- [30] Antoniadis, A.; Takavakoglou, V.; Zalidis, G.; Darakas, E.; Poullos, I. "Municipal wastewater treatment by sequential combination of photocatalytic oxidation with constructed wetlands". *Catalysis Today* 151 (2010) 114-118.

- [31] Araña, J.; Herrera, J.A.; Doña, J.M.; González, O.; Viera, A.; Pérez, J.; Marrero, P.M.; Espino, V. "TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater". *Catalysis Today* 76 (2002) 279-289.
- [32] Doll, T.E.; Frimmel, F.H. "Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-Evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂". *Water Research* 39 (2005) 847-854.
- [33] Augugliaro, V.; García-López, E.; Loddo, V.; Malato-Rodríguez, S.; Maldonado, I.; Marcì, G.; Molinari, R.; Palmisano, L. "Degradation of lincomycin in aqueous medium: Coupling of solar photocatalysis and membrane separation". *Solar Energy* 79 (2005) 402-408.
- [34] Shon, H.K.; Vigneswaran, S.; Ngo, H.H.; Kim, J.H. "Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter". *Water Research* 39 (2005) 2549-2558.
- [35] Shon, H.K.; Vigneswaran, S.; Ngo, H.H.; Kim, J.H.; Kandasamy, J. "Effect of flocculation as a pretreatment to photocatalysis in the removal of organic matter from wastewater". *Separation and Purification Technology* 56 (2007) 388-391.
- [36] Tanaka, K.; Abe, K.; Hisanaga, T. "Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 101 (1996) 85-87.
- [37] Sánchez, L.; Peral, J.; Domenech, X. "Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation". *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 59-65.
- [38] Radjenovic, J.; Sirtori, C.; Petrovic, M.; Barceló, D.; Malato, S. "Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products". *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 255-264.
- [39] Pérez-Estrada, L.A.; Maldonado, M.I.; Gernjak, W.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R.; Ballesteros, M.M.; Malato, S. "Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale". *Catalysis Today* 101 (2005) 219-226.
- [40] Sousa, M.A.; Gonçalves, C.; Vilar, V.J.P.; Boaventura, R.A.R.; Alpendurada, M.F. "Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs". *Chemical Engineering Journal* 198-199 (2012) 301-309.

- [41] Pereira, J.; Vilar, V.J.P.; Borges, M.T.; González, O.; Esplugas, S.; Boaventura, R.A.R. "Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation". *Solar Energy* 85 (2011) 2732-2740.
- [42] De la Cruz, N.; Dantas, R.F.; Giménez, J.; Espulgas, S. "Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light". *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131 (2012) 249-256.
- [43] Radjenovic, J.; Sirtori, C.; Petrovic, M.; Barceló, D.; Malato, S. "Characterization of intermediate products of solar photocatalytic degradation of ranitidine at pilot-scale". *Chemosphere* 79 (2010) 368-376.
- [44] Sirtori, C.; Agüera, A.; Gernjak, W.; Malato, S. "Effect of water-matrix composition on trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways". *Water Research* 44 (2010) 2735-2744.
- [45] Pérez-Estrada, L.A.; Malato, S.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. "Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs: Identification of intermediate products and toxicity assessment". *Catalysis Today* 129 (2007) 207-214.
- [46] Klamerth, N.; Miranda, N.; Malato, S.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R.; Maldonado, M.I.; Coronado, J.M. "Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂". *Catalysis Today* 144 (2009) 124-130.
- [47] Prieto-Rodríguez, L.; Miralles-Cuevas, S.; Oller, I.; Agüera, A.; Puma, G.L.; Malato, S. "Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations". *Journal of Hazardous Materials* 211-212 (2012) 131-137.
- [48] Bernabeu, A.; Vercher, R.F.; Santos-Juanes, L.; Simón, P.J.; Lardín, C.; Martínez, M.A.; Vicente, J.A.; González, R.; Llosá, C.; Arques, A.; Amat, A.M. "Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents". *Catalysis Today* 161 (2011) 235-240.
- [49] Miranda-García, N.; Suárez, S.; Sánchez, B.; Coronado, J.M.; Malato, S.; Maldonado, M.I. "Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant". *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 294-301.
- [50] Mazille, F.; Schoettl, T.; Klamerth, N.; Malato, S.; Pulgarin, C. "Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium

and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH". *Water Research* 44 (2010) 3029-3038.

[51] Baran, W.; Adamek, E.; Sobczak, A.; Sochacka, J. "The comparison of photocatalytic activity of Fe-salts, TiO₂ and TiO₂/FeCl₃ during the sulfanilamide degradation process". *Catalysis Communications* 10 (2009) 811-814.

[52] Li, W.; Lu, S.; Qiu, Z.; Lin, K. "Photocatalysis of clofibric acid under solar light in summer and winter seasons". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 5384-5393.

[53] Méndez-Arriaga, F.; Maldonado, M.I.; Giménez, J.; Esplugas, S.; Malato, S. "Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up". *Catalysis Today* 144 (2009) 112-116.

[54] Ioannou, L.A.; Hapeshi, E.; Vasquez, M.I.; Mantzavinos, D.; Fatta-Kassinos, D. "Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater". *Solar Energy* 85 (2011) 1915-1926.

[55] Hapeshi, E.; Achilleos, A.; Vasquez, M.I.; Michael, C.; Xekoukoulotakis, N.P.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. "Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions". *Water Research* 44 (2010) 1737-1746.

[56] Michael, I.; Hapeshi, E.; Michael, C.; Fatta-Kassinos, D. "Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters". *Water Research* 44 (2010) 5450-5462.

[57] Li, W.; Guo, C.; Su, B.; Xu, J. "Photodegradation of four fluoroquinolone compounds by titanium dioxide under simulated solar light irradiation". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 87 (2012) 643-650.

[58] Abellán, M.N.; Jiménez, J.; Esplugas, S. "Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim". *Catalysis Today* 144 (2009) 131-136.

[59] Klamerth, N.; Rizzo, L.; Malato, S.; Maldonado, M.I.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. "Degradation of fifteen emerging contaminants at μgL^{-1} initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents". *Water Research* 44 (2010) 545-554.

[60] Benner, J.; Salhi, E.; Ternes, T.; von Gunten, U. "Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation." *Water Research* 42 (2008) 3003-3012.

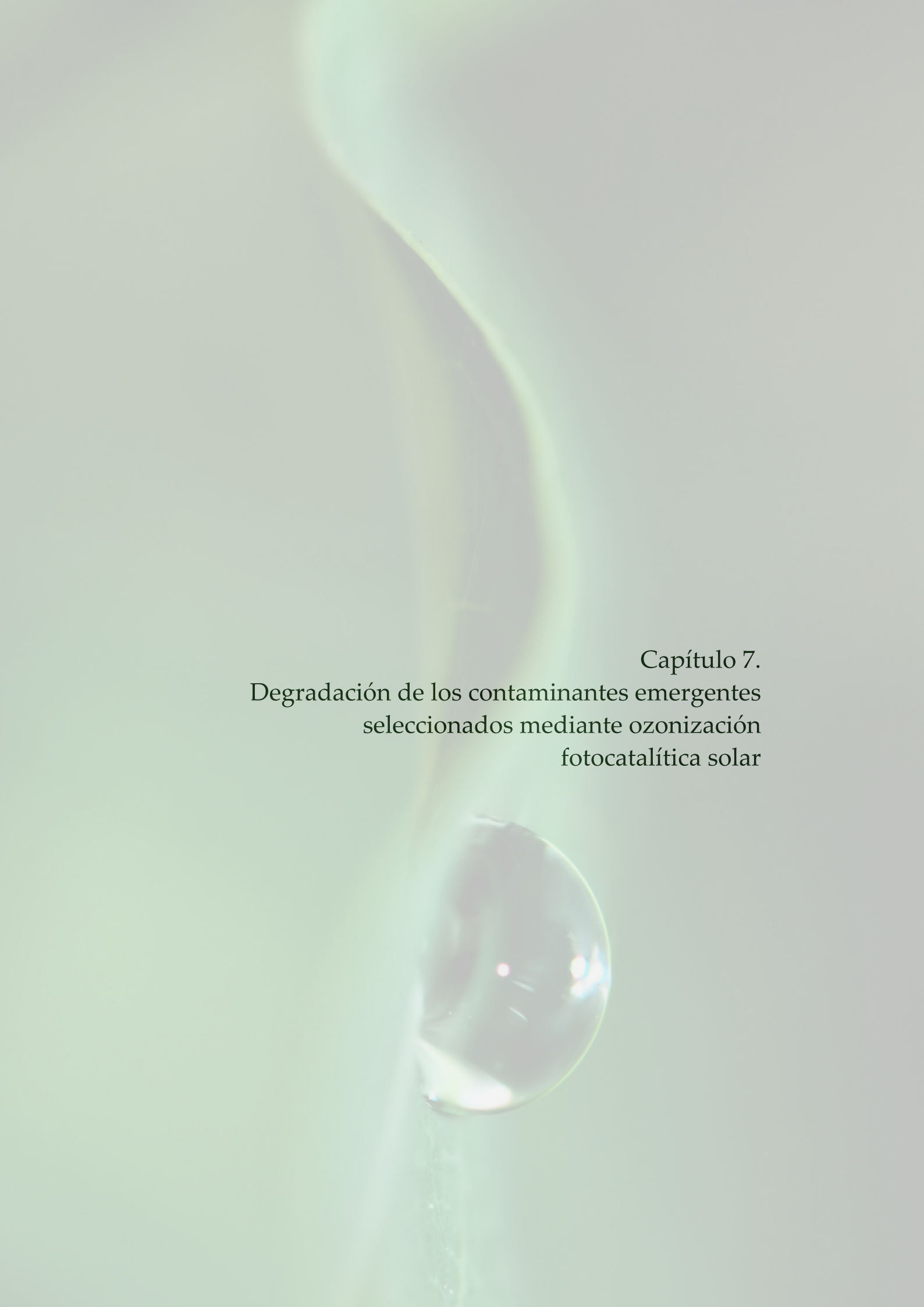
[61] Song, W.; Cooper, W.; Mezyk, S.; Greaves, J.; Peake, B. "Free radical destruction of β -blockers in aqueous solution". *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 1256-1261.

- [62] Real, F.J.; Acero, J.L.; Benítez, F.J.; Roldán, G.; Fernández, L.C. "Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: Kinetics and elimination from water systems". *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 72-78.
- [63] Dodd, M.; Buffle, M.; von Gunten, U. "Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment". *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 1969-1977.
- [64] Beltrán, F.J.; Rivas, J.; Álvarez, P.M.; Alonso, M.A.; Acedo, B. "A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: Application to phenanthrene and nitrobenzene". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 4189-4199.
- [65] Lewis, W.K.; Withman, W.G. "Principles of gas absorption". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 16 (1924) 1215-1220.
- [66] Beltrán, F.J. "Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems". Lewis Publishers, CRC Press. Boca Raton, Florida (YS), 2004.
- [67] Bailey, P.S. "The reactions of ozone with organic compounds". *Chemical Reviews* 58 (1958) 925-1010.
- [68] Soo Tay, K.; Rahman, N.A.; Bin Abas, M.R. "Characterization of atenolol transformation products in ozonation by using rapid resolution high performance liquid chromatography /quadrupole-time-of-flight mass spectrometry". *Microchemical Journal* 99 (2011) 312-326.
- [69] Radjenovic, J.; Godehardt, M.; Petrovic, M.; Hein, A.; Farré, M.; Jekel, M.; Barceló, D. "Evidencing generation of persistent ozonation products of antibiotics roxithromycin and trimethoprim". *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 6808-6815.
- [70] De Witte, B.; Van Langenhove, H.; Hemelsoet, K.; Demeestere, K.; De Wispelaere, P.; Van Speybroeck, V.; Dewulf, J. "Levofloxacin ozonation in water: Rate determining process parameters and reaction pathway elucidation". *Chemosphere* 76 (2009) 683-689.
- [71] Belal, F.; Al-Majed, A.A.; Al-Obaid, A.M. "Methods of analysis of 4-quinolone antibacterials". *Talanta* 50 (1999) 765-786.
- [72] Dantas, R.F.; Contreras, S.; Sans, C.; Espulgas, S. "Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation". *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 790-794.
- [73] Dodd, M.C.; Kohler, H.E.; von Gunten, U. "Oxidation of antibacterial compounds by ozone and hydroxyl radical: Elimination of biological activity during aqueous ozonation processes". *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 2498-2504.

[74] Rosal, R.; Rodríguez, A.; Perdigón-Melón, J.A.; Mezcuca, M.; Hernando, M.D.; Letón, P.; García-Calvo, E.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. "Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater". *Water Research* 42 (2008) 3719-3728.

[75] Fernández-Ibáñez, P; Malato, S.; de las Nieves, F.J. "Relationship between TiO₂ particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency". *Catalysis Today* 54 (1999) 195-204.

[76] Robert, D.; Malato, S. "Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification". *The Science of the Total Environment* 291 (2002) 85-97.



Capítulo 7.
Degradación de los contaminantes emergentes
seleccionados mediante ozonización
fotocatalítica solar

7.1. INTRODUCCIÓN

Los resultados presentados y discutidos en los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis ponen de manifiesto que la ozonización puede representar una alternativa atractiva para la degradación de compuestos farmacéuticos en agua (al menos para los cuatro seleccionados en esos capítulos: ATN, HCT, OFX y TMP), si bien los subproductos de ozonización son, en general, bastante refractarios, por lo que es difícil lograr una elevada mineralización de los contaminantes. Por otra parte, de acuerdo con los resultados mostrados en el Capítulo 5, la fotocatalisis empleando TiO₂ P25 y luz negra resulta efectiva en la degradación de ATN, HCT, OFX, TMP y, al igual que la ozonización, también se caracteriza por una baja velocidad de reducción de COT. Los resultados indican, además, que la combinación ozono/TiO₂/luz negra conduce a un aumento sustancial de la eficacia del proceso en términos de mineralización de los productos farmacéuticos y de consumo de ozono, observándose una clara sinergia entre los sistemas. Por su parte, los resultados obtenidos en ensayos realizados a nivel de planta piloto discutidos en el Capítulo 6, indican que la fotocatalisis solar con TiO₂ resulta efectiva tanto en la degradación de los contaminantes como en su mineralización, dando lugar a subproductos carentes de toxicidad frente a la bacteria *Vibrio fischeri*. La aplicación de una etapa previa de ozonización sólo parece ejercer un efecto positivo en la velocidad inicial de eliminación de COT. Además, de los resultados de las experiencias realizadas empleando un efluente de EDAR sintético se deduce el impacto negativo de la matriz en la eficacia de los sistemas ensayados (ozonización, fotocatalisis solar y combinación secuencial de ambos), de forma más marcada en términos de mineralización.

A partir de todos estos antecedentes, en este capítulo se estudia el proceso de ozonización fotocatalítica empleando luz solar.

7.1.1. Tecnologías para la aplicación del sistema O₃/TiO₂/luz solar en el tratamiento de aguas

a) Sistemas de detoxificación de aguas que combinan ozono, TiO₂ y/o luz solar

La ozonización fotocatalítica solar (O₃/TiO₂/luz solar) implica la aplicación simultánea de radiación solar, ozono y fotocatalizador (TiO₂). En este proceso fotocatalítico a la degradación de los contaminantes pueden concurrir distintas vías. Entre ellas destacan: i) la fotólisis directa por acción de la luz solar; ii) la reacción con el ozono molecular (ozonización directa); y iii) la reacción con los radicales HO[•] generados a partir de la descomposición de ozono en presencia de TiO₂ (O₃/TiO₂), de la fotólisis de ozono (O₃/luz solar), de la fotoexcitación de TiO₂ (TiO₂/luz solar) y de la combinación de los tres agentes (ozonización fotocatalítica propiamente dicha, O₃/TiO₂/luz solar). En los siguientes apartados se realiza una breve introducción sobre estos sistemas, a excepción de la ozonización, cuyo fundamento se desarrolló en el apartado 4.1.3 del

Capítulo 4, y de la fotocatalisis solar con TiO_2 , descrita en los apartados 5.1.2 del Capítulo 5 y 6.1.1 del Capítulo 6.

- Fotólisis solar

La fotólisis solar comienza con la interacción de la luz natural con el contaminante y la inducción de reacciones fotoquímicas que permiten su degradación a productos intermedios, que de forma eventual puede continuar degradándose hasta su mineralización [1]. Este proceso constituye, junto con la hidrólisis, una de las rutas naturales abióticas de degradación de compuestos en el medio hídrico más importantes.

El proceso de fotodegradación puede ser directo o indirecto. La fotólisis solar directa comprende la absorción de luz por una molécula seguido de la reacción química correspondiente. Por su parte, en la fotólisis indirecta la transformación del compuesto se produce debido a la energía transferida por otra sustancia (fotosensibilizador) que se encuentra en su estado triplete excitado. Además, pueden estar involucradas otras especies fotosensibles presentes en las aguas naturales como nitratos o ácidos húmicos que tras absorber un fotón solar pueden generar especies reactivas como oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$), radical hidroxilo o radical peroxilo alquilo (ROO) [2]. Teniendo en cuenta todos estos aspectos, la degradación mediante fotólisis solar de un compuesto depende de factores como su espectro de absorción, el rendimiento cuántico del proceso fotolítico y la naturaleza de los compuestos presentes en la matriz acuosa.

- Ozonización catalítica

Desde la década de los 70 del siglo pasado, se ha combinado el ozono con ciertos materiales (óxidos metálicos, carbón activado, zeolitas) para promover el proceso de descomposición de ozono en radicales libres con alto poder oxidante y, con ello, aumentar la mineralización de los contaminantes acuosos ([3], [4], [5], [6]). La ozonización catalítica puede ser homogénea o heterogénea en función de la solubilidad del catalizador. Aunque en los primeros estudios se prestó especial atención al uso de sales de metales de transición solubles en agua ([7], [8]), en los últimos años ha cobrado especial interés la ozonización catalítica heterogénea, destacando entre los catalizadores sólidos investigados el dióxido de titanio ([9], [10]).

El mecanismo de la ozonización catalítica heterogénea depende de las propiedades del catalizador y de su afinidad por el ozono y los compuestos orgánicos. Teóricamente, existen tres mecanismos que deben ser considerados: i) quimisorción del ozono en la superficie del catalizador, donde descompone generando especies oxidantes que reacciona con el compuesto orgánico no quimisorbido; ii) quimisorción del compuesto orgánico en la superficie del

catalizador seguido de la reacción entre el compuesto y el ozono en fase acuosa o fase gas; iii) quimisorción tanto del ozono como del compuesto orgánico en la superficie del catalizador seguido de la interacción entre las especies quimisorbidas [11]. Se deduce por tanto el papel fundamental de las propiedades superficiales del catalizador en el proceso de degradación de un compuesto mediante ozonización catalítica. Además, en el caso de que la quimisorción de los compuestos orgánicos en la superficie del catalizador sea despreciable, el mecanismo i) será el de mayor importancia.

Junto a las propiedades superficiales del catalizador, el pH del medio afecta en gran medida a la eficiencia de la ozonización catalítica [11]. La superficie de óxidos metálicos como TiO_2 , contienen grupos que actúan como centros ácidos de Brønsted y determinan la carga de la superficie en función del pH. Además, estos materiales tienen centros ácidos de Lewis que, en solución acuosa, permiten a las moléculas de agua coordinarse con su superficie. De hecho, la adsorción de ozono o de otras moléculas en la superficie del catalizador requiere el desplazamiento del agua coordinada y depende fuertemente de la presencia de otras bases. Así por ejemplo, en solución acuosa el ión hidróxido podría actuar como inhibidor de la capacidad de adsorción del catalizador bloqueando los centros ácidos de Lewis. Por consiguiente, la actividad catalítica a pH elevado puede desarrollarse a través de un mecanismo redox en el que participan los grupos hidroxilo de la superficie. A continuación, el ozono puede reaccionar con los grupos hidroxilo generándose el ión radical ozónido y otras especies activas que, a su vez, pueden oxidar a los compuestos orgánicos presentes tanto en disolución como en la superficie ([12], [13]). En el trabajo desarrollado por Onhati y col. en 1992, centrado en el estudio de la descomposición de ozono en fase gas sobre varios óxidos de titanio, también se demuestra la participación de los grupos hidroxilo superficiales en la descomposición de ozono [14].

- Ozonización fotolítica

Tal como se explicó en el apartado 5.1.3 del Capítulo 5, la irradiación del ozono con luz UV suficientemente energética ($\lambda < 320$ nm) puede producir la fotólisis de este agente, proceso que da lugar a la aparición de oxígeno atómico en estado excitado que, a su vez, puede reaccionar con el agua y generar H_2O_2 , especie también susceptible de fotolizarse dando lugar a la aparición de radicales hidroxilo (ver reacciones 5.17 a 5.19 del Capítulo 5).

Si bien, como se ha comentado en capítulos anteriores, el rango de emisión de las lámparas de luz negra empleadas no solapa con el espectro de absorción del ozono, el espectro de emisión solar terrestre abarca de los 280 a los 400 nm, por lo que la luz solar sí puede conducir a la fotólisis del O_3 . Otro aspecto importante a considerar es el rendimiento cuántico de la fotólisis

de ozono en términos de formación de $O(^1D)$, que desciende de $1 O(^1D)$ (fotón) $^{-1}$ a $\lambda < 305$ nm hasta $0,1 O(^1D)$ (fotón) $^{-1}$ para $\lambda \sim 325$ nm (ver Figura 5.15.b, [15]).

Por otro lado, los ensayos de ozonización recogidos en esta Tesis se desarrollaban en un sistema cerrado. En el caso de las experiencias realizadas con luz solar, la radiación que llega a la disolución se ve limitada por la transmitancia del vidrio borosilicatado 3.3 DURAN® del cual están fabricados los tubos del fotorreactor CPC que, tal como refleja la Figura 7.1, presentan una transmitancia en el UVB/UVA tanto mayor cuanto mayor es la longitud de onda y menor es el espesor del tubo [16].

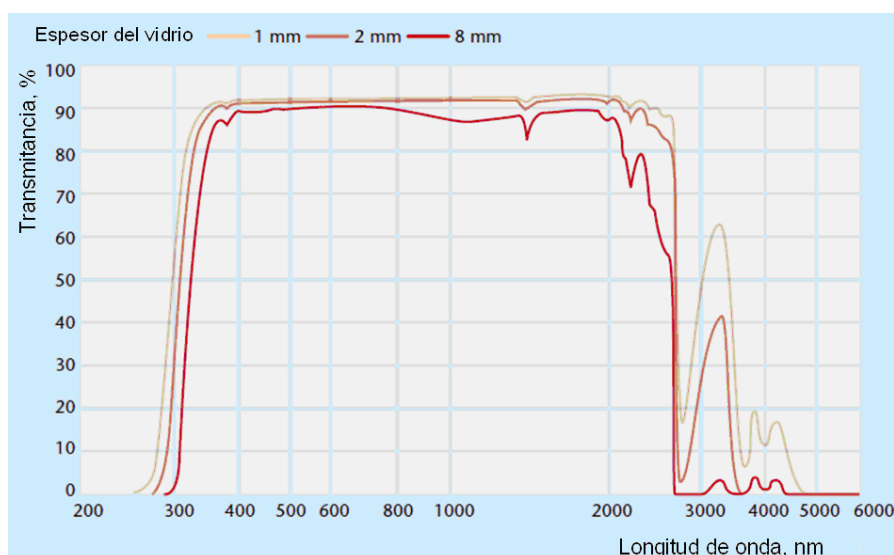


Figura 7.1. Transmitancia del vidrio borosilicatado 3.3 DURAN® en función del espesor de la pared y de la longitud de onda (adaptada de [16]).

En el caso que nos ocupa el espesor de los tubos que conforman el reactor es de 1,4 mm. De acuerdo con la Figura 7.1, para tubos con espesores de 1 y 2 mm, la transmitancia de $\lambda < 305$ nm es inferior al 50% y aumenta progresivamente conforme lo hace la longitud de onda hasta alcanzar un máximo del 90%.

- Ozonización solar fotocatalítica

La gran ventaja de la ozonización solar fotocatalítica sobre la oxidación fotocatalítica solar (TiO_2 /luz solar) o la ozonización es, como se ha comentado con anterioridad, el desarrollo simultáneo de distintas vías de degradación y de generación de especies reactivas que, a su vez, permite que la eficacia del sistema (sobre todo en términos de mineralización) sea superior a la correspondiente a la suma de las eficacias de cada sistema por separado. Por su parte, el empleo de luz solar en lugar de luz negra lleva aparejado, además de una clara reducción del coste del

proceso en términos de consumo energético, la generación de especies reactivas como resultado de la posible fotólisis de compuestos (orgánicos e inorgánicos) presentes en la matriz acuosa, así como del propio ozono.

b) Reactores empleados en procesos de detoxificación solar en los que interviene el ozono

En la mayor parte de trabajos en los que se ha estudiado la aplicación de sistemas en los que se combina ozono, TiO_2 y/o luz se han empleado lámparas como fuente de radiación. En estas investigaciones se han utilizado reactores de mezcla perfecta o tubulares en los cuales el TiO_2 se encuentra en suspensión, el ozono se introduce directamente en el fotorreactor y las lámparas se sitúan en el exterior del reactor y rodeando al mismo ([17], [18]), o bien inmersas en el centro del reactor protegidas por un pozo de vidrio o cuarzo (en función de la longitud de onda de la lámpara empleada), que evita el contacto directo de la lámpara con el agua ([19], [20]). En un trabajo realizado por Mehrjouei y col. en 2011, utilizaron un sistema consistente en un reactor plano en el que el TiO_2 se encontraba inmovilizado, la lámpara se situaba paralela a la superficie del reactor y la disolución del compuesto a degradar era ozonizada antes de ser introducida en el fotorreactor [21].

Sin embargo, dado que el sistema de ozonización solar fotocatalítica apenas se ha estudiado hasta el momento, la bibliografía referente a la tipología de los reactores a emplear es escasa.

En 2002, Araña y col. emplearon la fotocatálisis solar como tratamiento terciario de un efluente procedente de una laguna facultativa, realizando algunos de dichos ensayos en presencia de ozono. Para ello, utilizaron un sistema consistente en un vaso de vidrio de 250 mL de capacidad en el que la agitación y la alimentación del ozono era continua, exponiendo la mezcla a la radiación solar durante periodos de tiempos comprendidos entre 10 y 14 horas [22].

Oyama y col. han utilizado instalaciones de mayor capacidad en varios trabajos destinados al tratamiento de aguas mediante ozonización fotocatalítica empleando radiación solar ([23] y [24]). En el primero de dichos trabajos, destinado al estudio de la degradación de contaminantes orgánicos como bisfenol A o el herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético, emplearon un fotorreactor constituido por 20 tubos de vidrio Pyrex® con un volumen de trabajo de 14 L y una superficie iluminada de 0,5 m². La disolución a degradar, en la que se encontraba disperso el TiO_2 , era ozonizada en una columna de burbujas anexa cuya salida se conectaba al fotorreactor y recirculada continuamente. En un segundo trabajo, el fotorreactor utilizado disponía de tres módulos de 40 tubos de vidrio cada uno conectados en serie, siendo en este caso el volumen de trabajo y la superficie iluminada de 42,3 L y 3,06 m², respectivamente. Al igual que en el trabajo anterior, el agua a tratar era ozonizada previamente en una columna, enviada al fotorreactor y

recirculada, si bien en este caso el TiO_2 se empleó tanto en suspensión como inmovilizado en las paredes del fotorreactor.

Dadas las numerosas ventajas que ofrece el empleo de fotorreactores con óptica CPC en los procesos de detoxificación solar (ver apartado 6.1.1.a del Capítulo 6), en este trabajo la aplicación de sistemas que combinan O_3 , TiO_2 y/o radiación solar se ha llevado a cabo empleando un reactor de estas características, diseñado especialmente para permitir la ozonización de la mezcla a la vez que es irradiada. Este reactor, detallado en el apartado 3.2.5 del Capítulo 3, se muestra de forma esquemática en la Figura 7.2.

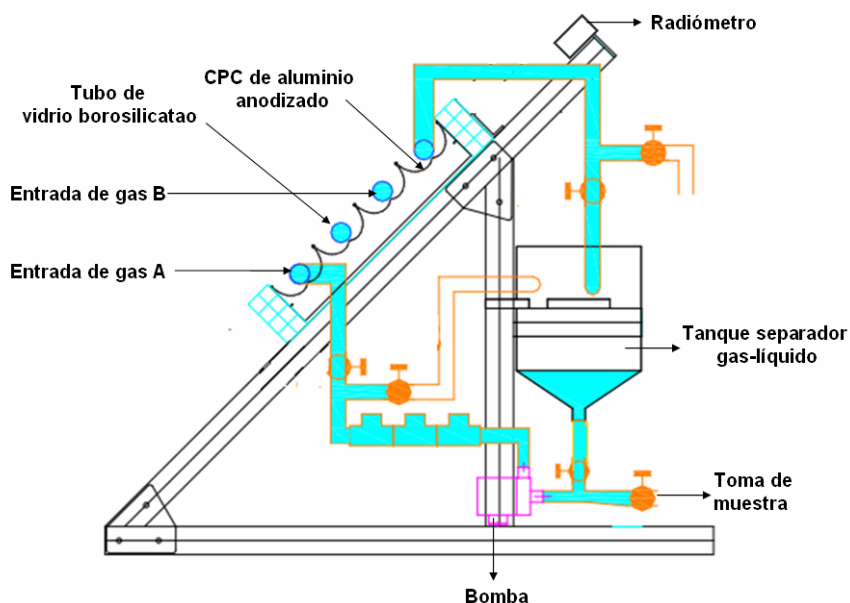


Figura 7.2. Esquema del reactor CPC diseñado para el empleo de ozono.

Se puede observar que el reactor dispone de dos puntos de alimentación de ozono (A y B) en las entradas de dos de los tubos del fotorreactor. Dichas entradas están constituidas por placas porosas de vidrio borosilicatado, que favorecen la difusión de ozono, y por llaves que permiten regular el caudal de ozono que circula a través de cada una de las entradas.

La instalación también consta de un tanque separador gas-líquido de polipropileno de 7 L de capacidad, que permite la separación gas residual-agua una vez que la mezcla bifásica abandona los tubos del reactor. El gas separado es conducido hasta un analizador de ozono con el objetivo de medir su concentración de ozono. Las tuberías son de teflón y las válvulas de

acero inoxidable AISI-316, materiales resistentes al ozono. En la Figura 7.3 se muestran fotografías del reactor CPC empleado.



Figura 7.3. Fotografía del reactor CPC diseñado para el empleo de ozono.

7.1.2. Antecedentes en la degradación de compuestos farmacéuticos mediante procesos que combinan O_3 , luz solar y/o TiO_2 en el tratamiento de aguas

Tal como se ha expuesto a lo largo del Capítulo 4, la degradación de compuestos farmacéuticos en aguas de distinta naturaleza mediante ozonización ha sido ampliamente estudiada, existiendo en la bibliografía incluso algunos trabajos centrados en la eliminación de ATN, HCT, OFX y TMP (ver apartado 4.1.3 y 4.1.4 del Capítulo 4). Algo similar ocurre con el proceso de fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 (ver apartados 5.1.1 del Capítulo 5 y 6.1.1.d del Capítulo 6).

Muchos de los trabajos de degradación de compuestos mediante fotocatalisis solar heterogénea se inician con la determinación de la importancia que la vía fotolítica puede tener

en el proceso ([25], [26], [27]). Así, el interés por conocer la transformación que sufren los compuestos farmacéuticos de forma natural al introducirse en el medio hídrico, ha impulsado la aparición de algunos trabajos que recogen la naturaleza de los subproductos resultantes de la degradación fotolítica solar de estos contaminantes ([28], [29], [30]).

En el caso de la ozonización catalítica con TiO_2 (O_3/TiO_2), es necesario destacar el trabajo desarrollado por Rosal y col. en el año 2008, en el que se estudió la aplicación de este sistema para degradar los compuestos farmacéuticos naproxeno y carbamazepina presentes en efluentes acuosos. De acuerdo con dicho estudio, la presencia de 1 gL^{-1} de catalizador durante la ozonización de una disolución acuosa de 15 mgL^{-1} de carbamazepina o naproxeno condujo a porcentajes de mineralización del 73% y 62%, respectivamente, superior al 50% obtenido para ambos compuestos en ausencia de catalizador [31]. En otro trabajo realizado por Rosal y col. se determinó un efecto similar aunque menos pronunciado en la degradación de ácido clofibrico en agua mediante el sistema O_3/TiO_2 . De acuerdo con estos autores, el efecto positivo de la presencia de TiO_2 en la degradación de ácido clofibrico estaría relacionado con la adsorción del compuesto sobre la superficie del catalizador y su posterior reacción con las especies oxidantes de la superficie o del seno de disolución, más que al incremento de la concentración del radical hidroxilo por la descomposición de ozono [32].

Hasta el momento, los trabajos sobre la degradación de compuestos farmacéuticos mediante procesos que combinan una fuente de radiación con ozono (ozonización fotolítica), o con ozono y TiO_2 (ozonización fotocatalítica), son escasos. Se comentan a continuación estos trabajos en función de las características de la radiación empleada.

Tal como se ha expuesto en el Capítulo 5, la bibliografía recoge algunos estudios sobre la eficacia de la combinación O_3 , TiO_2 y/o luz negra para degradar fármacos tales como acetaminofeno, testosterona, diclofenaco y/o sulfametoxazol. Estos estudios concluyen que la ozonización fotocatalítica resulta ser el sistema más eficaz en términos de velocidad de mineralización (ver Tabla 5.2), en consonancia con los resultados obtenidos y mostrados en el Capítulo 5 de esta Memoria.

También se han realizado estudios de ozonización fotocatalítica empleando lámparas de mercurio de media presión con filtro de vidrio (al objeto de eliminar la componente UVC) que, a diferencia de las lámparas de luz negra, emiten en el UVB y pueden causar la fotólisis del ozono. Así, caben destacar los trabajos centrados en el estudio de la influencia de variables (caudal de gas, concentración de ozono, de compuesto farmacéutico, de TiO_2) y de la cinética del proceso de degradación de los compuestos farmacéuticos diclofenaco y sulfametoxazol mediante ozonización fotocatalítica, empleando este tipo de lámparas ([33], [34], [19], [35]). Una

continuación de estos trabajos fue el estudio de la degradación de ambos compuestos junto al contaminante emergente cafeína en diferentes matrices acuosas [36], del que se concluye que la ozonización fotocatalítica conduce, además, a un aumento de la biodegradabilidad del efluente. En un estudio contemporáneo a los anteriores, se evaluó la degradación de nueve contaminantes emergentes (acetaminofeno, norfloxacina, metoprolol, cafeína, antipirina, sulfametoxazol, ketorolaco, hidroxibifenilo y diclofenaco) en disolución acuosa mediante sistemas en los que se combina O_3 , TiO_2 y/o las lámparas descritas. El orden de eficacia de los sistemas en términos de mineralización fue: fotólisis < ozonización < oxidación fotocatalítica < ozonización fotocatalítica (40 % de reducción) [37].

Desde el punto de vista económico, el uso de radiación solar como fuente de radiación UV supone un claro ahorro en el consumo energético. En el trabajo desarrollado por Rey y col. se empleó radiación solar simulada combinada con ozono y con un fotocatalizador (TiO_2 Aeroxide P25 o TiO_2 soportado sobre carbón activo con propiedades magnéticas) para degradar metoprolol presente en agua Milli-Q [38]. En dicho trabajo, la ozonización fotocatalítica con TiO_2 Aeroxide P25 dio lugar a un elevado grado de mineralización y, además, a un consumo específico de ozono inferior que el correspondiente a la simple ozonización, en consonancia nuevamente con los resultados mostrados en el Capítulo 5 empleando luz negra.

Hasta la fecha, la bibliografía no recoge estudios de degradación de compuestos farmacéuticos mediante ozonización fotocatalítica en los que se haya utilizado como fuente de radiación la luz solar. Sin embargo, de acuerdo con los resultados publicados por otros autores empleando luz artificial (UVB y/o UVA), así como los obtenidos y mostrados en el Capítulo 5, es de esperar que la ozonización solar fotocatalítica sea un sistema eficaz que permita reducir tiempos de tratamiento respecto a los procesos simples; y costes, al eliminar el consumo energético de las lámparas de luz artificial.

7.1.3. Objetivos del capítulo

Teniendo en cuenta los antecedentes expuestos así como los resultados obtenidos y mostrados en capítulos anteriores, los objetivos que se pretenden alcanzar en este capítulo en relación a la degradación de los compuestos farmacéuticos seleccionados (ATN, HCT, OFX y TMP) mediante ozonización fotocatalítica solar, son los siguientes:

- Comparar la eficacia de los sistemas luz solar, TiO_2 /luz solar, O_3 , O_3/TiO_2 , O_3 /luz solar y O_3/TiO_2 /luz solar en la degradación de una mezcla de productos farmacéuticos en agua Milli-Q. Esta eficacia se evalúa en términos de i) velocidad de eliminación de los compuestos farmacéuticos; ii) mineralización alcanzada; iii) acumulación de subproductos y evolución de la ecotoxicidad de las muestras; iv) consumo específico de ozono.

- Determinar la influencia de distintas variables del proceso $O_3/TiO_2/luz$ solar en la velocidad de degradación de los compuestos, la generación de intermedios polifenólicos y el grado de mineralización alcanzado.
- Determinar la influencia que la matriz del efluente secundario de EDAR ejerce en la eficacia de los sistemas luz solar, TiO_2/luz solar, O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/luz solar y $O_3/TiO_2/luz$ solar, en términos de i) velocidad de degradación de los compuestos farmacéuticos; ii) mineralización alcanzada; iii) biodegradabilidad y estado de oxidación medio.

7.2. METODOS EXPERIMENTALES

7.2.1. Pretratamiento del efluente de EDAR Rincón de Caya

En algunos de los ensayos recogidos en este capítulo se ha trabajado con el efluente secundario de la EDAR Rincón de Caya de Badajoz. En esta depuradora, el tratamiento biológico se lleva a cabo mediante un sistema de lodos activos, separando a continuación fango y lodo en un decantador secundario y no existiendo tratamiento terciario. La capacidad de esta estación depuradora es de 100.000 habitantes - equivalentes.

Para realizar los ensayos se trasladaban al laboratorio 150 L del efluente secundario y se procedía a su caracterización. Además, antes de aplicar los diferentes tratamientos se eliminaban los carbonatos/bicarbonatos presentes, sustancias secuestrantes del radical hidroxilo ([39], [40]). Dicha eliminación se llevaba a cabo acidificando el agua con H_2SO_4 hasta pH 4 y eliminando a continuación el CO_2 formado por arrastre con aire. Finalmente, el efluente era neutralizado mediante la adición de NaOH y filtrado (filtros de papel) para retirar los sólidos en suspensión y reducir la turbidez. El agua resultante era congelada hasta su empleo.

7.2.2. Método experimental para los ensayos de detoxificación mediante sistemas que combinan O_3 , TiO_2 y/o luz solar

Los ensayos se llevaron a cabo en la instalación descrita en el apartado 3.2.5 del Capítulo 3. En un ensayo típico, se cargaba en el reactor 5 L de una disolución de la mezcla de compuestos (entre 0,05 y 10 mgL^{-1} de cada uno de ellos) en agua Milli-Q (tampón fosfato 0,05 M, pH 7) o en el efluente de EDAR, y se ponía en marcha la recirculación del sistema durante ~ 15 min para homogeneizar la mezcla. Pasado este tiempo, se tomaba una muestra del reactor que se consideraba como muestra inicial de reacción. El procedimiento experimental seguido a continuación dependía del tipo de sistema de tratamiento aplicado. En el caso de la fotólisis, la reacción se iniciaba al destapar el reactor. En el caso de los procesos en los que se empleó TiO_2 como catalizador, se añadía la cantidad de TiO_2 Aeroxide P25 necesaria para alcanzar la concentración deseada (entre 0,01 y 1 g/L) y se recirculaba la mezcla durante 20 min en la

oscuridad para su homogenización. Pasado ese tiempo, en el caso de que en el sistema interviniera la luz solar se tomaba una muestra y se destapaba el reactor, dando comienzo así el proceso fotocatalítico. Por otro lado, si en el sistema a ensayar estaba presente el ozono, en primer lugar se encendía el compresor, el generador de ozono y los analizadores de ozono. Una vez estabilizados los equipos, se iniciaba la generación de ozono hasta conseguir la concentración deseada del mismo en la corriente gas ($5-24 \text{ mgL}^{-1}$ de O_3). Con ayuda del controlador de caudal se alimentaba la corriente gaseosa al reactor ($Q_g = 10-45 \text{ Lh}^{-1}$) y, en caso de que interviniera la radiación, se destapaba en ese momento el reactor dando comienzo la reacción. En los procesos en los que no se empleó ozono se introducía aire en el reactor durante todo el desarrollo del experimento.

A lo largo de los ensayos y en función de las características del sistema aplicado, se seguía la evolución de la radiación solar UVA (empleando un radiómetro ACADUS85 UV), el ozono en el gas de entrada y de salida. Además, se extraían muestras líquidas del reactor para determinar, por un lado, la concentración de ozono en disolución y, por otro, la concentración de los compuestos farmacéuticos, el contenido en PT, DQO y COT y, en el caso de trabajar con el efluente de EDAR, en las muestras iniciales y finales, la DBO. Sobre esta última alícuota se burbujeaba rápidamente helio para eliminar, por arrastre, el posible ozono disuelto que hubiera en la muestra, evitando con ello que el ozono siguiera reaccionando. Además, en los viales preparados para recoger los volúmenes de muestra necesarios para la determinación de la concentración de los compuestos farmacéuticos y de COT, se añadían previamente unos cristales de tiosulfato sódico. El pH de la disolución se controlaba durante el ensayo, añadiendo NaOH y/o H_3PO_4 para que permaneciera en el valor deseado.

Indicar que para poder realizar el estudio de la ecotoxicidad frente a la *Daphnia magna* de la mezcla inicial de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q y de los subproductos generados durante algunos de los procesos de oxidación, se repitieron algunos ensayos pero en ausencia de tampón fosfato (el cual puede resultar tóxico a *D. magna* [41]), manteniendo a lo largo de los mismos el pH en torno a 7 mediante la adición continua de una solución concentrada de NaOH y/o HCl, en conformidad con las recomendaciones de la OECD 202 [42].

7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los siguientes apartados se muestran los resultados del estudio de la aplicación de sistemas que combinan O_3 y/o TiO_2 y/o luz solar para la degradación de la mezcla de ATN, HCT, OFX y TMP tanto en agua Milli-Q tamponada como en el efluente de la EDAR Rincón de Caya de Badajoz.

Si bien en el Capítulo 6 los resultados de los ensayos de fotocatalisis solar con TiO_2 se mostraron en función de la energía de la radiación UVA acumulada en el reactor (kJL^{-1}), en este capítulo se expresan preferentemente en función del tiempo de tratamiento, ya que en algunos de los procesos aplicados tales como la ozonización o la ozonización catalítica no interviene la radiación solar. Sin embargo, con el objetivo de comparar los resultados de los sistemas en los que interviene la luz solar, en algunos casos se utiliza como criterio de comparación dicha energía UVA acumulada, parámetro que es función del flujo de radiación que llega al reactor, la geometría y materiales del mismo y el tiempo de exposición. Para el reactor empleado en los ensayos presentados en este capítulo, el valor de este parámetro se ha calculado empleando una expresión similar a la utilizada en el apartado 6.3.2 del Capítulo 6 (expresión (6.39)), pero considerando además del área iluminada en el CPC, el área iluminada del tubo, la transmitancia del vidrio del tubo absorbedor y la reflectancia del aluminio de los colectores. Así, la energía UVA acumulada, Q_{UVA} , puede determinarse a partir de la expresión (7.1) [43]:

$$Q_{UVA_n} = Q_{UVA_{n-1}} + \Delta t_n \overline{UV_{Gn}} \frac{0,9A_{i,tubo} + 0,689 \times 0,9A_{i,CPC}}{1000 V}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (7.1)$$

donde t_n el tiempo en segundos en el que se toma la muestra n ; $\overline{UV_{Gn}}$ el valor medio de radiación solar durante el periodo (Wm^{-2}); V el volumen total de mezcla de reacción (5 L), $A_{i,tubos}$ el área iluminada de los tubos ($0,08 \text{ m}^2$); $A_{i,CPC}$ el área iluminada del CPC ($0,17 \text{ m}^2$), siendo 0,9 y 0,689 los factores de corrección debido a la transmitancia del vidrio borosilicatado (dado por Scott-Duran; ver Figura 7.1) y la reflectancia del aluminio 320 G (datos suministrados por Ecosystem Environmental Services S.L; ver Figura 6.6 del Capítulo 6), respectivamente.

7.3.1. Comparación de diferentes sistemas de detoxificación que combinan O_3 , TiO_2 y/o ozono en la degradación de compuestos farmacéuticos presentes en agua ultrapura

En una primera serie experimental se realizaron ensayos aplicando los sistemas O_3 y/o TiO_2 y/o luz solar siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 7.2.2. La concentración inicial de cada compuesto farmacéuticos fue de 10 mgL^{-1} en agua Milli-Q tamponada (fosfórico/fosfato $0,05 \text{ M}$, pH 7) con el objetivo de mantener constante el pH del medio a lo largo del proceso puesto que, tal como se ha mostrado en los capítulos 4 y 5, el pH afecta de forma significativa al proceso de ozonización. Las condiciones experimentales de estos ensayos se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Ensayos de oxidación de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q mediante sistemas que combinan O₃, TiO₂ y/o luz solar.

Ensayo	pH	C _{TiO2} , gL ⁻¹	C _{O3g} , mgL ⁻¹	Puntos de introducción de ozono	Luz solar
F-1	7	-	-	-	Sí
FC-1	7	0,25	-	-	Sí
FC-1*	7	0,25	-	-	Sí
OZ-1	7	-	20,5	1	No
OZ-1*	7	-	20,5	1	No
OZC-1	7	0,25	19	1	No
OZF-1	7	-	19	1	Sí
OZFC-1	7	0,25	19	1	Sí
OZFC-1*	7	0,25	19	1	Sí

Condiciones experimentales y nomenclatura: C_{B0} = 10 mgL⁻¹; V = 5 L; V_{i,T} = 1,8 L; I = 0,05 M (tampón fosfato); Q_g = 45 Lh⁻¹; T = 16-30 °C. En la experiencia de oxidación fotocatalítica y de fotólisis se introdujo aireación. F = fotólisis; FC = fotocatalisis solar; OZ = ozonización; OZC = ozonización catalítica; OZF = ozonización fotolítica; OZFC = ozonización fotocatalítica.

* Ensayos desarrollados en ausencia de fosfato

En la Figura 7.4 se compara la evolución de la concentración remanente normalizada de cada uno de los cuatro compuestos farmacéuticos en función del sistema de oxidación empleado (fotólisis, fotocatalisis, ozonización, ozonización catalítica, ozonización fotolítica y ozonización fotocatalítica).

Como se puede observar en dicha figura, OFX y HCT sufren fotólisis al ser irradiados con luz solar, lo cual era de esperar ya que existe un solapamiento entre los espectros de absorción de ambos compuestos y el espectro de emisión solar terrestre (ver Figura 6.19 del Capítulo 6). En concreto, tras irradiar durante 4,6 horas la mezcla (14,4 kJL⁻¹), la degradación de HCT y OFX fue del 40 y 60%, respectivamente. En el caso de TMP, a pesar de un cierto solapamiento en la zona UVB ($\lambda < 315$ nm), no sufrió degradación alguna por fotólisis. Esto podría deberse, por una parte a que la fracción de radiación solar UVB es muy pequeña; y por otra, a la baja transmitancia del vidrio en esa zona del espectro. En este sentido, la diferencia entre estos resultados y los obtenidos por Sirtori y col. en ensayos de fotólisis de TMP realizados en un simulador solar empleando $\lambda > 290$ nm y en los que el 50% de la concentración inicial de TMP (20 mgL⁻¹, pH 6,0) desaparecía tras 780 min de tratamiento [25], puede estar relacionada con un mayor aporte de radiación UVB en comparación con la correspondiente al reactor solar CPC y/o con un mayor tiempo de fotoexposición. Además, los autores observaron la existencia de un periodo inicial durante el cual la concentración de TMP permanecía estable, seguido de un periodo de desaparición del compuesto a velocidad elevada. Este comportamiento indicaría que

la degradación se desarrolla a través de, al menos, dos mecanismos: en primer lugar la fotólisis directa de TMP con cinética lenta, seguido de la fotólisis indirecta de TMP, mucho más rápida, inducida por un intermedio generado en la primera etapa que actuaría como catalizador y que los autores identifican como trimetoxibenzoilpirimidina. Este mecanismo justificaría el hecho de que en los resultados obtenidos en este trabajo no se observe la desaparición por fotólisis de TMP, para lo cual se requeriría un tiempo de fotoexposición mayor que permitiera la aparición del intermedio fotosensibilizador.

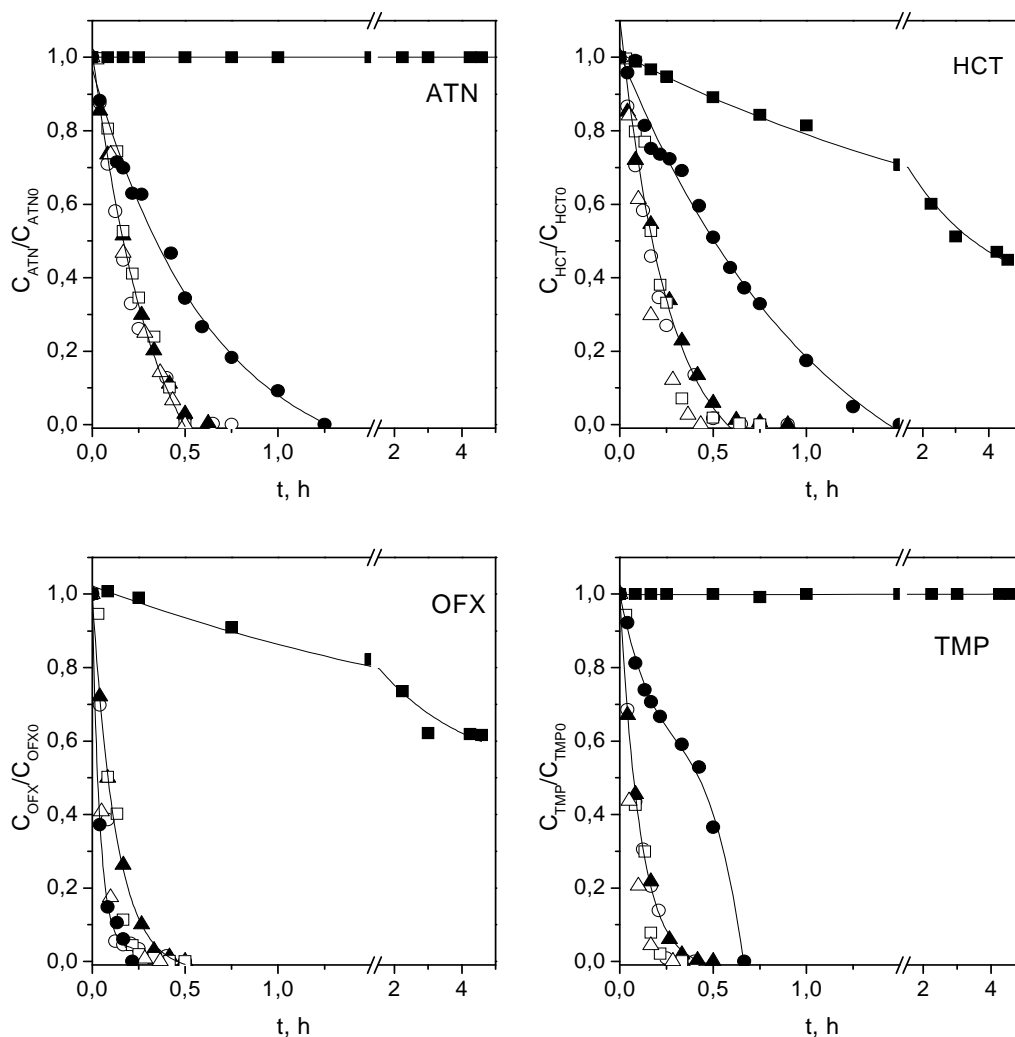


Figura 7.4. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos durante diferentes sistemas de oxidación aplicados en la degradación de la mezcla en agua Milli-Q. Símbolos: ■ luz solar (ensayo F-1); ● TiO_2 /luz solar (ensayo FC-1); ▲ O_3 (ensayo OZ-1); □ O_3/TiO_2 (ensayo OZC-1); ○ O_3 /luz solar (ensayo OZF-1); △ O_3/TiO_2 /luz solar (OZFC-1). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1.

En lo que respecta al sistema TiO_2 /luz solar destaca en primer lugar y tal como era de esperar, la elevada velocidad de eliminación de OFX con respecto a la del resto de compuestos, desapareciendo casi por completo tras 15 minutos de tratamiento ($Q_{\text{UVA}} = 1,1 \text{ kJL}^{-1}$) como consecuencia de los diferentes mecanismos de degradación involucrados en el proceso, aspecto discutido con detalle en el apartado 5.3.6 del Capítulo 5 y observado igualmente en las experiencias de fotocátalisis con luz solar mostradas en el apartado 6.3.2.a del Capítulo 6 (ver Figura 6.18). Por su parte, en las curvas de eliminación del resto de compuestos se observan tendencias similares: un primer tramo (primeros 15 min) en el que desaparecen prácticamente a la misma velocidad, seguido de segundo tramo entre los 15-30 min en el que el proceso se ralentiza en mayor o menor grado y un último tramo en el que la desaparición de TMP se acelera de forma notable desapareciendo por completo a los 40 min. En el caso de ATN y HCT fueron necesarias 1,25-1,5 h de tratamiento, respectivamente ($5,5\text{-}6,4 \text{ kJL}^{-1}$), para su total desaparición.

Los procesos que involucraban ozono condujeron a la desaparición completa de todos los contaminantes en un periodo de tiempo comprendido entre 15-30 min, en función del compuesto farmacéutico considerado y del sistema de oxidación aplicado. Así, la velocidad de desaparición de ATN fue prácticamente la misma en todos los casos, HCT y TMP se eliminaron algo más rápidamente mediante ozonización catalítica y fotocatalítica, y para OFX todos los sistemas condujeron a idénticos resultados a excepción de la ozonización, sistema para el cual la velocidad de eliminación observada fue ligeramente inferior. El hecho de que, en general, la velocidad de desaparición de ATN, HCT y TMP mediante ozonización sea similar a la observada para el resto de sistemas que emplean ozono y muy superior a la observada mediante el sistema TiO_2 /luz solar, es indicativo de que en estos procesos es la reacción ozono-compuesto farmacéutico la principal vía de eliminación de estos fármacos. Este resultado, achacable a la alta reactividad que presentan los compuestos frente al ozono a pH 7 (ver tablas 4.18 y 4.21 del Capítulo 4), también ha sido observado para otros compuestos farmacéuticos tales como diclofenaco y sulfametoxazol [19]. Por su parte, la velocidad de desaparición de OFX mediante fotocátalisis solar (TiO_2 /luz solar) fue, tal como se observa en la Figura 7.4, superior a la obtenida mediante ozonización, por lo que la aplicación de los sistemas que combinan ozono y TiO_2 conduciría a la degradación de OFX a través de diferentes mecanismos, además de su reacción directa con el ozono molecular.

Una variable que afecta al desarrollo de los procesos que emplean luz solar es la dosis de la radiación UVA incidente en el reactor que, desafortunadamente, no se puede controlar en un proceso de detoxificación solar. En la Figura 7.5 se muestra la evolución de la energía UVA solar

acumulada en el seno de la disolución (Q_{UVA} , kJL^{-1}) con el tiempo, determinada según la expresión (7.1).

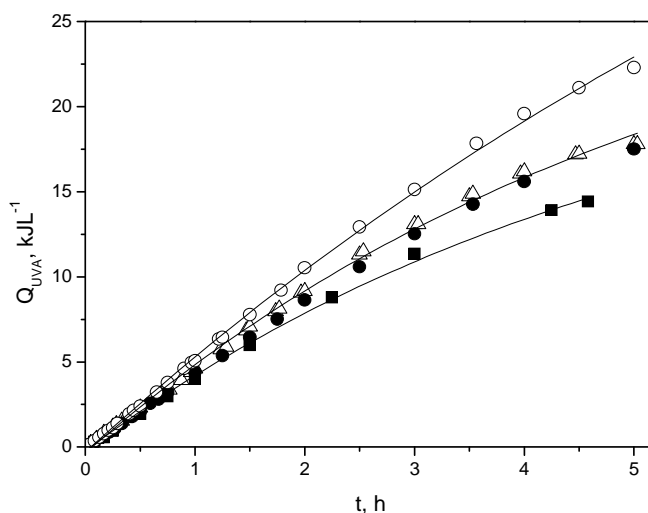


Figura 7.5. Evolución con el tiempo de la radiación UVA solar acumulada durante diferentes sistemas de oxidación aplicados en la degradación de mezcla de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q. Símbolos: ■ luz solar (ensayo F-1); ● TiO_2 /luz solar (ensayo FC-1); ▲ O_3 (ensayo OZ-1); □ O_3/TiO_2 (ensayo OZC-1); ○ O_3 /luz solar (ensayo OZF-1); △ O_3/TiO_2 /luz solar (ensayo OZFC-1). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1.

Como se puede observar en la figura anterior, la evolución de Q_{UVA} a lo largo de los ensayos fue similar durante la primera hora. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo de tratamiento se observan diferencias notables en el valor de Q_{UVA} debido a las condiciones climatológicas del día en el que se llevaron a cabo. Así, en el ensayo de ozonización fotolítica el valor de Q_{UVA} tras 5 horas de tratamiento fue un 20% superior al alcanzado en los ensayos de oxidación fotocatalítica y ozonización fotocatalítica. Lógicamente, esta diferencia puede afectar en mayor o menor grado a la velocidad con la que se desarrollan los procesos de degradación.

En la Figura 7.6, se muestra la evolución de PT (expresados como mgL^{-1} equivalentes de OFX) a lo largo de estas experiencias. En la misma se observa la aparición de un máximo de contenido en PT, cuyo valor y tiempo de formación es dependiente del sistema aplicado. Sin embargo, una vez alcanzado dicho máximo la velocidad a la que se reduce el contenido en PT resulta ser muy similar para todos los sistemas. De entre los procesos aplicados, la ozonización fotocatalítica fue el que condujo a una menor acumulación de este tipo de compuestos, lo que sería indicativo de que a la degradación de los intermedios de naturaleza fenólica que se estén generando contribuyen distintas vías de oxidación (ozono molecular, radicales HO, fotólisis, etc.). Así, la eliminación del contenido en PT mediante ozonización fotocatalítica fue

prácticamente completa tras 1 hora de tratamiento, necesitándose tiempos de 2-3 horas para el resto de sistemas.

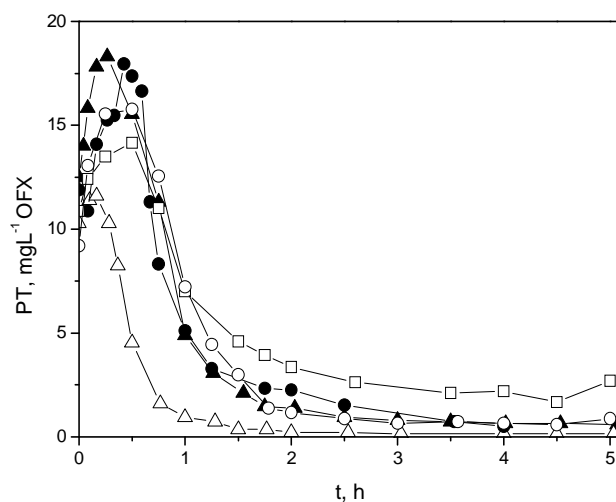


Figura 7.6. Evolución con el tiempo del contenido en PT durante los diferentes sistemas de oxidación aplicados en la degradación de mezcla de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q. Símbolos: ● TiO_2 /luz solar (ensayo FC-1); ▲ O_3 (ensayo OZ-1); □ O_3/TiO_2 (ensayo OZC-1); ○ O_3 /luz solar (ensayo OZF-1); △ O_3/TiO_2 /luz solar (ensayo OZFC-1). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1.

En la Figura 7.7 se muestra la evolución de COT durante la fotólisis y los procesos de oxidación aplicados.

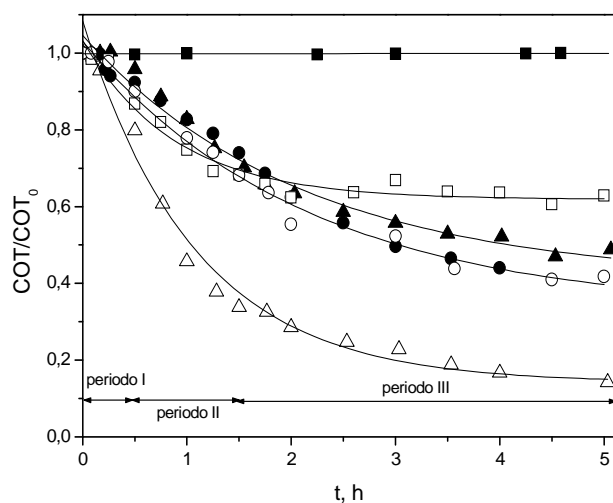


Figura 7.7. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de COT durante los diferentes sistemas de oxidación aplicados en la degradación de mezcla de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q. Símbolos: ■ luz solar (F-1); ● TiO_2 /luz solar (ensayo FC-1); ▲ O_3 (ensayo OZ-1); □ O_3/TiO_2 (ensayo OZC-1); ○ O_3 /luz solar (ensayo OZF-1); △ O_3/TiO_2 /luz solar (ensayo OZFC-1). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1.

Como era de esperar a la vista de la Figura 7.4, el tratamiento fotolítico no condujo a mineralización alguna. De los sistemas ensayados fue la ozonización fotocatalítica la que condujo a una mayor mineralización (70% tras 2 horas de tratamiento y 85% en 5 horas), mientras que para el resto de sistemas el grado de mineralización al cabo de 2 horas fue del 30-40% y del 38-60% tras 5 horas.

En la evolución del COT remanente a lo largo del tiempo de aplicación de los diferentes sistemas de oxidación, mostrada en la Figura 7.7, se pueden distinguir diferentes periodos. En primer lugar, existe un intervalo de tiempo (etapa I) en el que la mineralización es nula (hasta aproximadamente 30 minutos dependiendo del sistema aplicado), correspondiente a aparición de intermedios de la oxidación de los compuestos iniciales; en una segunda etapa (periodo II, hasta aproximadamente 1,5 h) se inicia la mineralización y la velocidad a la que tiene lugar la misma es máxima y depende del sistema aplicado; finalmente, la etapa III se corresponde con el periodo de mineralización de los intermedios más refractarios a la mineralización y, por tanto, se caracteriza por una velocidad de mineralización muy inferior a la observada en la etapa II.

Comparando los diferentes tratamientos, el tiempo transcurrido hasta que la eliminación de COT se inicia (periodo I) es especialmente corto en el caso de la ozonización fotocatalítica. En el periodo II, es también dicho sistema el que presenta una mayor velocidad de mineralización si bien, con independencia del proceso aplicado, el perfil de la eliminación de COT en este segundo tramo para los distintos sistemas de oxidación estudiados parece responder a una cinética de pseudo-primer orden, en cuyo caso se cumpliría la ecuación (7.2):

$$-\frac{dCOT}{dt} = k_{Obs-COT} COT \quad (7.2)$$

siendo $k_{Obs-COT}$ la constante de pseudo-primer orden del proceso de mineralización.

La integración de la ecuación anterior conduce a la expresión (7.3):

$$\ln \frac{COT}{COT_0} = k_{Obs-COT} t \quad (7.3)$$

El ajuste de los datos correspondientes al periodo II mostrados en la Figura 7.7 a la ecuación (7.3) se representa en la Figura 7.8. En la misma se muestra con mayor claridad la ausencia de mineralización durante los primeros minutos de tratamiento (periodo I), ya comentada. En la Tabla 7.2 se recogen los valores de $k_{Obs-COT}$ derivados del ajuste de los datos del periodo II a la ecuación (7.3).

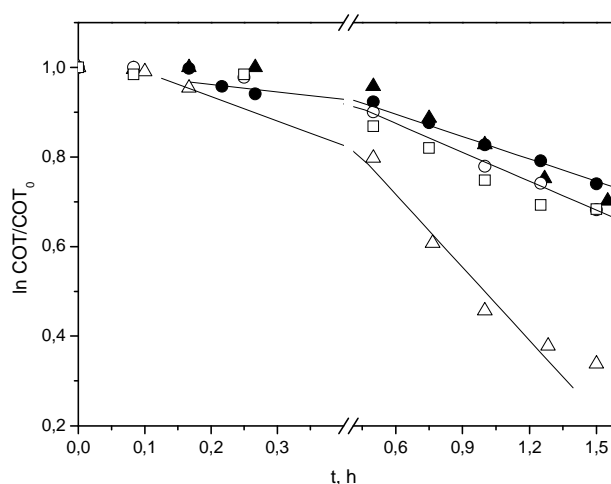


Figura 7.8. Determinación de la constante cinética de pseudo-primer orden ($k_{\text{obs-COT}}$) para los diferentes sistemas de ozonización (ecuación (7.3)). Símbolos: ● TiO_2 /luz solar (FC-1); ▲ O_3 (OZ-1); ◻ O_3/TiO_2 (OZC-1); ○ O_3 /luz solar (OZF-1); △ O_3/TiO_2 /luz solar (OZFC-1). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1.

Tabla 7.2. Constante aparente de mineralización ($k_{\text{obs-COT}}$) durante la oxidación de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q. Resultados del ajuste a la ecuación (7.3).

Ensayo	$k_{\text{obs-COT}}, \text{h}^{-1}$	R^2
FC-1	0,166	0,992
OZ-1	0,236	0,992
OZC-1	0,239	0,995
OZF-1	0,216	0,994
OZFC-1	0,544	0,982

Condiciones experimentales recogidas en Tabla 7.1.

Como se puede observar, los valores de $k_{\text{obs-COT}}$ correspondientes a los ensayos de ozonización (OZ-1), ozonización fotolítica (OZF-1) y ozonización catalítica (OZC-1) fueron muy similares, lo que indicaría que, en estas condiciones, sería el ozono molecular el principal responsable de la mineralización observada. Estas constantes son claramente superiores a la obtenida mediante fotocatalisis con TiO_2 (FC-1; $k_{\text{obs-COT}} = 0,166 \text{ h}^{-1}$), proceso en el cual la mineralización es fundamentalmente debida a la acción de los radicales HO. De todos los sistemas ensayados fue la ozonización fotocatalítica (OZFC-1) el sistema que condujo a una mayor velocidad de mineralización, siendo el valor de $k_{\text{obs-COT}}$ de $0,544 \text{ h}^{-1}$, claramente superior a la suma de los valores de $k_{\text{obs-COT}}$ obtenidos en la ozonización y la oxidación fotocatalítica ($0,4 \text{ h}^{-1}$, aproximadamente). Estos resultados ponen de manifiesto, una vez más, la sinergia que existe entre estos sistemas, de forma más marcada en términos de mineralización, tal como cabía

esperar a la vista de los resultados obtenidos en el Capítulo 5 (ver apartado 5.3.5) empleando como fuente de luz UVA lámparas de luz negra.

También el consumo de ozono por mol de compuesto degradado o de COT mineralizado (η_B y η_{COT} , respectivamente), fue menor en la ozonización fotocatalítica que en la ozonización simple. Así, en los procesos en los que interviene el ozono, haciendo uso de las expresiones 6.37 y 6.38 del Capítulo 6 se ha calculado el valor de este consumo para lograr una reducción del 60% y 95% de la concentración inicial de los productos farmacéuticos, y para conseguir una mineralización del 20% y el 50%. Los resultados se muestran en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Consumo de ozono durante la oxidación mediante diferentes sistemas que emplean ozono de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q.

Ensayo	η_B , mol O ₃ (mol B) ⁻¹		η_{COT} , mol O ₃ (mol COT) ⁻¹	
	60 % de eliminación de ΣC_{B0}	95 % de eliminación de ΣC_{B0}	20 % de eliminación de COT	50 % de eliminación de COT
OZ-1	7,3	15,2	8,4	10,7
OZC-1	6,0	11,4	6,6	-
OZF-1	4,7	12,5	5,7	6,0
OZFC-1	6,0	13,6	5,8	4,5

Condiciones experimentales recogidas en Tabla 7.1.

Como se puede deducir de la tabla anterior, el consumo específico de ozono necesario para eliminar los compuestos parcialmente (60%) y hasta niveles por debajo del límite de detección (95%), es superior en la ozonización que en los procesos de ozonización catalítica, fotolítica y fotocatalítica. Estas diferencias son aún más notables cuando el objetivo es la mineralización de los compuestos farmacéuticos. Así, por ejemplo, para alcanzar una mineralización del 50% mediante ozonización se necesitan 10,7 mol de O₃ por mol de COT, mientras que sólo se requieren 4,5 mol O₃ por mol de COT eliminado mediante ozonización fotocatalítica, es decir, el consumo específico de ozono se reduce más de la mitad. Obsérvese además que estos valores son muy similares a los obtenidos empleando luz negra (ver Figura 5.29 del Capítulo 5). Por el contrario, los valores de η_B y η_{COT} correspondientes al ensayo de ozonización (OZ-1) resultan muy superiores a los obtenidos en las experiencias de ozonización mostradas en el Capítulo 6 (ver Tabla 6.9). Dichas diferencias estarían en gran parte relacionadas con el régimen cinético en el que se desarrollan las reacciones del ozono en las distintas experiencias. Así, teniendo en cuenta tanto los caudales máxicos de ozono como el volumen de reacción, el caudal máxico de ozono alimentado por litro de disolución a tratar en el ensayo OZ-1 de la Tabla 7.3 (ver condiciones de trabajo en la Tabla 7.1) resulta ser de 0,184 gh⁻¹L⁻¹, mientras que en los ensayos

OZ-1 y OZ-2 de la Tabla 6.9 (ver condiciones de trabajo en la Tabla 6.4 del Capítulo 6) es muy inferior, con valores de 0,012 y 0,048 $\text{gh}^{-1}\text{L}^{-1}$, respectivamente, lo que daría lugar a que las reacciones del ozono se desarrollen en régimen cinético lento o muy lento favoreciendo con ello la descomposición del ozono en radicales HO.

Por otra parte, con el objetivo de comparar la eficacia de los distintos sistemas en términos de la ecotoxicidad de los intermedios generados, se evaluó la toxicidad frente a *Daphnia magna* de muestras de reacción de algunos de los sistemas (en concreto, ozonización, fotocátalisis y ozonización fotocatalítica), a distintos tiempos. Dado que algunos trabajos indican que la actividad de la pulga de agua se puede ver afectada por la presencia de fosfatos en el medio según sea la concentración de los mismos (correspondiendo una CE_{10} a una concentración de 1,5-7,4 mM de fosfato tras 24 h a pH 7, [41]), se repitieron nuevamente los ensayos en ausencia de este anión (ensayos FC-1*, OZ-1* y OZFC-1*; condiciones experimentales mostradas en la Tabla 7.1). La evolución de la concentración de los compuestos farmacéuticos, PT y COT en los ensayos de ozonización y ozonización fotocatalítica en presencia/ausencia de fosfato fueron prácticamente idénticos. Sin embargo, tal como se observa en la Figura 7.9, durante un periodo de tiempo inicial la presencia de fosfato favorece la degradación mediante oxidación fotocatalítica ($\text{TiO}_2/\text{luz solar}$) de los compuestos iniciales y, de forma más marcada, de los intermedios fenólicos generados y la mineralización.

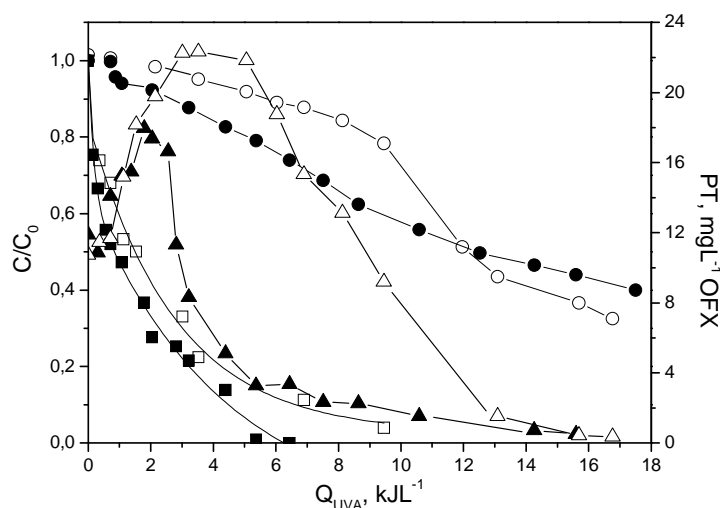


Figura 7.9. Evolución con la radiación UVA acumulada de la concentración remanente normalizada de compuestos y COT y del contenido en PT durante la fotocátalisis solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q. Influencia de la presencia de fosfato. Símbolos rellenos: fosfato 0,05 M (ensayo FC-1); símbolos huecos: sin fosfato (ensayo FC-1*); ■ $\Sigma C_B/\Sigma C_{B0}$; ● COT; ▲ PT. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1.

Estos resultados estarían relacionados con el efecto positivo que la presencia del anión fosfato ejerce en la producción del radical HO \cdot por fotoexcitación del TiO $_2$ [44], tal como se puso de manifiesto en el estudio realizado sobre la influencia de PO $_4^{3-}$ en el mecanismo de degradación de OFX (ver apartado 5.3.6.c del Capítulo 5). Sin embargo, conforme transcurre el proceso el grado de mineralización resulta ser similar con independencia de que exista o no fosfato en el medio.

La ecotoxicidad de las diferentes muestras frente a *Daphnia magna* fue determinada por la Unidad de Toxicología UEx siguiendo el procedimiento analítico descrito en el apartado 3.3.1.y del Capítulo 3. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Evolución de la toxicidad frente a *Daphnia magna* durante la aplicación de diferentes sistemas de oxidación en la degradación de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q.

Ensayo	t, min	Inh $_{24h}$, %	Inh $_{48h}$, %
Muestra no tratada	-	20	55
		5	30
OZ-1*	30	5	5
	120	0	5
FC-1*	30	65	80
	120	0	5
OZFC-1*	30	0	20
	120	0	5

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1

Como se puede observar en la tabla anterior, la mezcla inicial de los cuatro compuestos farmacéuticos causó la pérdida de movilidad al 5-20% de las dafnias tras 24 horas de exposición y al 30-55% al cabo de 48 horas. Estos valores disminuyeron durante la ozonización y la ozonización fotocatalítica, lo que indicaría que los intermedios y productos finales de reacción que se generan no resultan tóxicos a la *Daphnia magna*. Sin embargo, en el ensayo de fotocatalisis solar parece observarse un aumento considerable de la toxicidad a tiempos cortos de reacción (a los 30 min se observó pérdida de movilidad en el 65% y 80% de las dafnias al cabo de 24 y 48 horas de exposición, respectivamente), que desaparece conforme progresa el tratamiento. Dado que en ese instante (30 min, $Q_{UVA} \sim 2,0 \text{ kJL}^{-1}$), hay una elevada concentración de intermedios de naturaleza fenólica (PT = 20 mgL $^{-1}$; ver Figura 7.9), la toxicidad podría estar relacionada con alguno/s de dichos intermedios. De ser esto así, esto implicaría, además, que los intermedios fenólicos que se generan durante la ozonización y la fotocatalisis son distintos, ya que también a los 30 min de la ozonización se observó una elevada concentración en PT (PT = 18 mgL $^{-1}$; ver Figura 7.6), pero la toxicidad fue prácticamente nula.

Es importante indicar que, a excepción de la mezcla inicial no tratada cuyo análisis de ecotoxicidad se realizó por duplicado, sólo se realizó un análisis por muestra, por lo que los resultados mostrados en la Tabla 7.4 deben tomarse con cierta cautela. Igualmente, es necesario recordar que la concentración inicial los compuestos farmacéuticos en la mezcla y, con ello, de los intermedios que se generan a lo largo de los procesos aplicados, es varios órdenes de magnitud superior a la concentración en la que estos compuestos se encuentran en las aguas reales (tanto residuales como superficiales), por lo que la ecotoxicidad asociada a la presencia de estos contaminantes y sus subproductos de reacción en un agua real sería también inferior.

Los resultados obtenidos sobre la evolución de la ecotoxicidad frente a *Daphnia magna* son similares a los obtenidos frente a la bacteria salina *Vibrio fischeri* en los ensayos de fotocátalisis solar y ozonización realizados en las instalaciones de la Plataforma Solar de Almería. Para una mejor comparación, en la Tabla 7.5 se indican las características de los ensayos realizados en ambos centros de investigación y en la Figura 7.10 se muestra la evolución de los contaminantes de partida, los compuestos fenólicos y el COT, en función de la energía UVA acumulada en el reactor durante la fotocátalisis solar (izquierda, Q_{UVA} obtenido mediante la ecuación (7.1)), o del tiempo de tratamiento con ozono (derecha).

A la vista de la Tabla 7.5 y la Figura 7.10 pueden extraerse algunas conclusiones. Por una parte, en la figura se observa que la evolución durante la fotocátalisis solar de los distintos parámetros de contaminación en función de Q_{UVA} resulta ser muy similar en ambos ensayos e independiente de las dimensiones del reactor fotocatalítico, relaciones entre volumen iluminado/volumen total, etc., lo que coincide con lo propuesto por Rodríguez y col. [43]. Según estos autores, al trabajar en iguales condiciones (concentración inicial de contaminantes, pH, matriz y dosis de catalizador), aquellos procesos que requieren de la radiación UVA para generar especies reactivas, como es el caso del sistema TiO_2/UVA , conducen a resultados similares si los mismos se expresan en función de Q_{UVA} , con independencia de los parámetros de diseño del reactor fotocatalítico empleado. Por el contrario, en los sistemas en los que estas especies pueden generarse también en la oscuridad, como ocurre por ejemplo en el sistema foto-Fenton, tanto el tiempo de contacto como la Q_{UVA} afectan a la extensión del proceso de degradación y, por tanto, los resultados no son comparables.

Tabla 7.5. Ensayos de degradación fotocatalítica y de ozonización de la mezcla de contaminantes emergentes realizados en distintas instalaciones.

Ensayo	Instalación	Parámetros de diseño del reactor y condiciones experimentales
FC-1		
<i>Vibrio fischeri</i>		V = 35 L pH 7
t = 0 %Inh _{30min} = 25		V _i /V = 0,52 agua destilada
t = 60 (Q _{UVA} = 6,1 kJL ⁻¹) %Inh _{30min} = 31	PSA	A _{i,T} = 2,57 m ² C _{B0} = 10 mgL ⁻¹
t = 120 (Q _{UVA} = 13,1 kJL ⁻¹) %Inh _{30min} = 28		Q _R = 15-24 Lmin ⁻¹ 0,2 gL ⁻¹ TiO ₂
t = 180 (Q _{UVA} = 20,2 kJL ⁻¹) %Inh _{30min} = 19		$\overline{UV} = 34,5 \pm 4,2 \text{ Wm}^{-2}$
t = 240 (Q _{UVA} = 26,2 kJL ⁻¹) %Inh _{30min} = 16		
FC-1*		pH 7
<i>Daphnia magna</i>		agua destilada
t = 0 %Inh _{24h} = 20	UEX	V = 5 L C _{B0} = 10 mgL ⁻¹
%Inh _{24h} = 5		V _i /V = 0,36 0,25 gL ⁻¹ TiO ₂
t = 30 (Q _{UVA} = 2,0 kJL ⁻¹) %Inh _{24h} = 65		A _{i,T} = 0,25 m ² Q _R = 5-6,7 Lmin ⁻¹ $\overline{UV} = 33,8 \pm 2,9 \text{ Wm}^{-2}$
t = 120 (Q _{UVA} = 8,6 kJL ⁻¹) %Inh _{24h} = 0		Burbujeo de aire
OZ-2		pH 7
<i>Vibrio fischeri</i>		agua destilada
t = 0 %Inh _{30min} = 25	PSA	V = 50 L C _{B0} = 10 mgL ⁻¹
t = 30 %Inh _{30min} = 46		Q _g = 200 Lh ⁻¹ C _{O3g} = 12 mgL ⁻¹
t = 45 %Inh _{30min} = 36		
OZ-1*		pH 7
<i>Daphnia magna</i>		agua destilada
t = 0 %Inh _{24h} = 20	UEX	V = 5 L C _{B0} = 10 mgL ⁻¹
%Inh _{24h} = 5		Q _g = 45 Lh ⁻¹ C _{O3g} = 20,5 mgL ⁻¹
t = 30 %Inh _{24h} = 5		
t = 120 %Inh _{24h} = 0		

Condiciones experimentales recogidas en la Tablas 6.4 y 6.11 del Capítulo 6 y en la Tabla 7.1.

De acuerdo con los datos de ecotoxicidad recogidos en la Tabla 7.5, la degradación fotocatalítica de una mezcla de ATN, HCT, OFX y TMP en agua conduce a un aumento inicial en la toxicidad tanto frente a *Daphnia magna* como a *Vibrio fischeri* que posteriormente decrece conforme progresa el tratamiento. Teniendo en cuenta dichos datos y la Figura 7.10 (izquierda), parece existir una cierta similitud entre la evolución de la toxicidad y la evolución del contenido en intermedios de naturaleza fenólica.

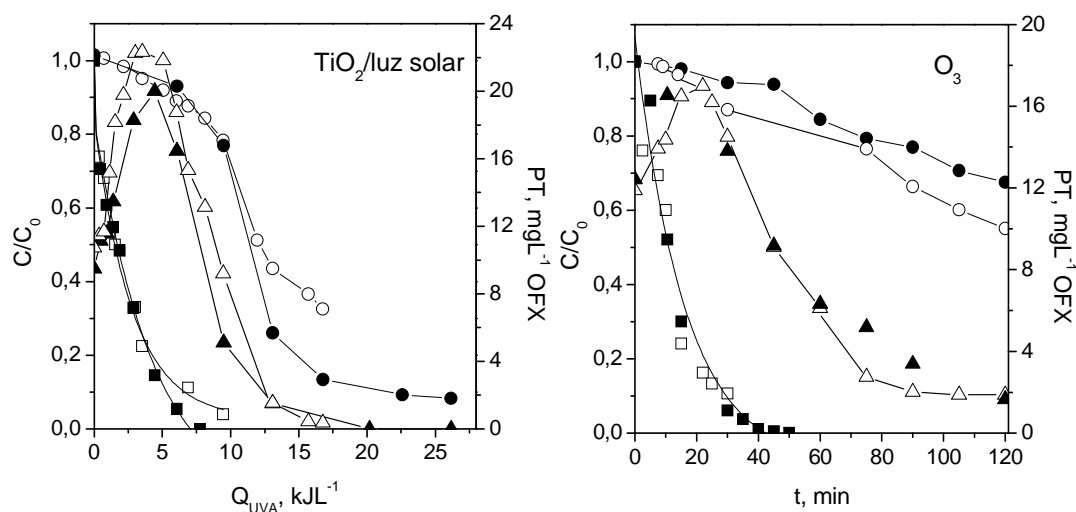


Figura 7.10. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de compuestos y de COT, y del contenido en PT durante la fotocatalisis solar y la ozonización de la mezcla de contaminantes en agua destilada o Milli-Q. Símbolos rellenos: PSA; símbolos huecos: UEx; ■ $\Sigma C_B/\Sigma C_{B_0}$; ● COT; ▲ PT.

En el caso de los ensayos de ozonización, pese a las diferentes condiciones de trabajo y de diseño de los equipos, la evolución de los distintos parámetros de contaminación con el tiempo de tratamiento de los ensayos seleccionados resulta ser muy similar, tal como refleja la Figura 7.10 (derecha). En lo que respecta a la ecotoxicidad, los resultados obtenidos frente a *Vibrio fischeri* indican que, al igual que en el caso de la fotocatalisis solar, en los primeros instantes la ozonización de la mezcla conduce a un aumento en la toxicidad, mientras que esto no se observa en el caso de la *Daphnia magna*. De acuerdo con la Tabla 7.5 y la Figura 7.10, a los 30 minutos del tratamiento con ozono la inhibición de *Vibrio fischeri* (PSA) fue del 46%, momento en el que la concentración de los compuestos iniciales se había reducido en un 90% y existía en el medio una concentración elevada de intermedios fenólicos ($\sim 14 \text{ mgL}^{-1}$). Sin embargo, la muestra correspondiente a los 30 minutos del ensayo realizado en la UEx (igual contenido en PT, $\sim 14 \text{ mgL}^{-1}$) no presentó toxicidad alguna frente a *Daphnia magna*. Si bien puede ocurrir que la bacteria *Vibrio fischeri* sea mucho más sensible que la *Daphnia magna* frente a los primeros intermedios generados en la ozonización, sería necesario contar con un mayor número de análisis de ecotoxicidad de las muestras para poder aclarar este aspecto.

7.3.2. Ozonización fotocatalítica solar. Influencia de variables

De acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado anterior, la ozonización fotocatalítica solar es, de entre los diferentes sistemas de oxidación empleados, el más eficaz en términos de

velocidad de eliminación y mineralización de materia orgánica, conduce a un uso más eficiente del ozono y genera intermedios no tóxicos.

La ozonización fotocatalítica es un sistema gas-líquido-sólido fotocatalítico que implica diferentes procesos de transferencia de materia y reacciones químicas y fotoquímicas ([34], [35]). Se trata por tanto de un sistema complejo que se ve influenciado por un gran número de variables operativas entre las que destacan: la intensidad de la radiación incidente, el suministro de ozono, la dosis de catalizador empleada y, obviamente, la matriz en la que se encuentran los contaminantes a eliminar. Por ello, al objeto de determinar la influencia de estas variables en la eficacia del proceso se efectuaron ensayos de tratamiento de la mezcla de productos farmacéuticos bajo las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6. Ensayos realizados para determinar la influencia de distintas variables en la eficacia de la ozonización solar fotocatalítica en la degradación de compuestos farmacéuticos.

Ensayo	C _{B0} , mgL ⁻¹	Puntos de introducción de gas	\overline{UV} , Wm ⁻²	C _{O3g} , mgL ⁻¹	Q _g , Lh ⁻¹	m _{O3} , gh ⁻¹	C _{TiO2} , gL ⁻¹	pH	Matriz acuosa
OZFC-1	10	1	28,3 ± 9,5	19	45	0,86	0,25	7	Milli-Q
OZFC-2	10	2	27,1 ± 12,2	19	45	0,86	0,25	7	Milli-Q
OZFC-3	10	1	40,5 ± 8,1	19	45	0,86	0,25	7	Milli-Q
OZFC-4	10	1	41,1 ± 2,1	19	25	0,48	0,25	7	Milli-Q
OZFC-5	10	1	39,2 ± 6,9	19	10	0,19	0,25	7	Milli-Q
OZFC-6	10	1	37,0 ± 10,7	24	45	1,08	0,25	7	Milli-Q
OZFC-7	10	1	39,1 ± 10,3	14	45	0,63	0,25	7	Milli-Q
OZFC-8	10	1	41,1 ± 5,3	5	45	0,23	0,25	7	Milli-Q
OZFC-9	10	1	40,1 ± 8,0	19	45	0,86	1	7	Milli-Q
OZFC-10	10	1	35,1 ± 11,4	19	45	0,86	0,4	7	Milli-Q
OZFC-11	10	1	40,6 ± 7,5	19	45	0,86	0,01	7	Milli-Q
OZFC-12	1	1	44,8 ± 0,1	19	45	0,86	0,25	7	Milli-Q
OZFC-13	0,5	1	40,9 ± 0,3	19	45	0,86	0,25	7	Milli-Q
OZFC-14	0,05	1	40,7 ± 0,4	19	45	0,86	0,25	7	Milli-Q
OZFC-15	0,5	1	28,1 ± 6,9	19	45	0,86	0,25	7	Efluente de EDAR *

Condiciones experimentales: V = 5 L; V_{i,T} = 1,8 L; I = 0,05 M (tampón fosfato); T = 16-30 °C; *sin adición de fosfato.

a) Suministro de ozono al reactor: puntos de introducción de ozono

Tal como se indicó en el apartado 7.1.1.b del presente capítulo, el reactor CPC utilizado en este trabajo dispone de dos posibles puntos de introducción de ozono (A y B, ver Figura 7.2). Así, los ensayos de ozonización fotocatalítica se pueden desarrollar alimentando un determinado caudal de ozono a través de un solo punto o a través de los dos, hecho que puede

afectar a la transferencia de materia gas-líquido-sólido. Para determinar la influencia de esta variable se realizaron ensayos (OZFC-1 y OZFC-2) empleando un mismo caudal de gas (45 Lh^{-1}) pero variando los puntos de introducción de ozono: un solo punto (el punto A) o en 2 puntos (puntos A y B).

En la Figura 7.11 se muestra la evolución de la concentración remanente total de los compuestos farmacéuticos y de COT normalizadas durante ambos ensayos.

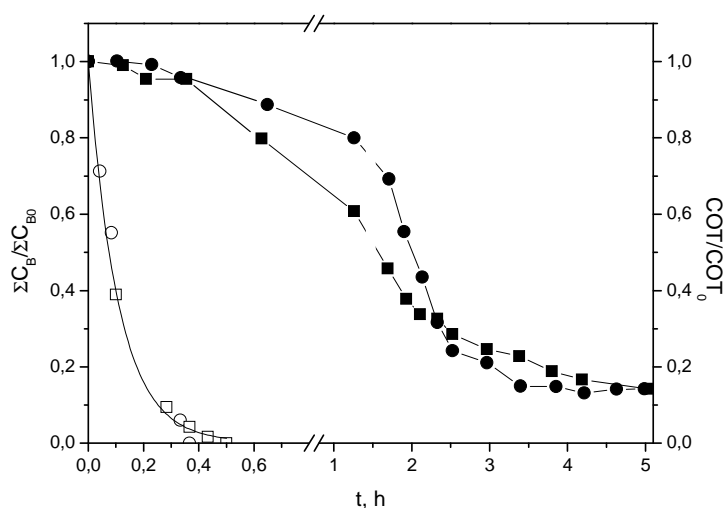


Figura 7.11. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de la suma de compuestos farmacéuticos (símbolos huecos) y de COT (símbolos rellenos) durante la ozonización fotocatalítica solar de la mezcla en agua Milli-Q. Influencia del número de puntos de introducción de ozono. Símbolos: ■ 1 punto de introducción de O_3 (ensayo OZFC-1); ● 2 puntos de introducción de O_3 (ensayo OZFC-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.6.

En la Figura 7.11 puede observarse que el perfil de eliminación de productos farmacéuticos fue independiente de que el ozono se introdujese de forma completa a través del punto A o repartido entre los puntos A y B. Respecto al proceso de mineralización, durante las dos primeras horas y media de tratamiento la velocidad de reducción de COT fue algo mayor en el ensayo en el que el ozono se alimentaba al sistema a través de un punto. No obstante, la eliminación de COT tras 5 horas de proceso fue en ambos casos igual (85%), lo que parece indicar que, independientemente del número de puntos de introducción de ozono, en las condiciones empleadas se logra la máxima mineralización posible. No obstante, cuando el ozono es alimentado únicamente a través de la parte inferior del reactor (punto A) dispone de un mayor tiempo para su transferencia a la fase líquida y la reacción posterior a medida que el agua circula por los tubos del fotorreactor (ver Figura 7.2). Así, en la Figura 7.12 se muestra la evolución del ozono transferido durante el desarrollo de ambas experiencias, demostrándose

que la transferencia en el proceso en el que se utilizó un solo punto para introducir el ozono fue mayor, existiendo así un mayor aprovechamiento de dicho oxidante.

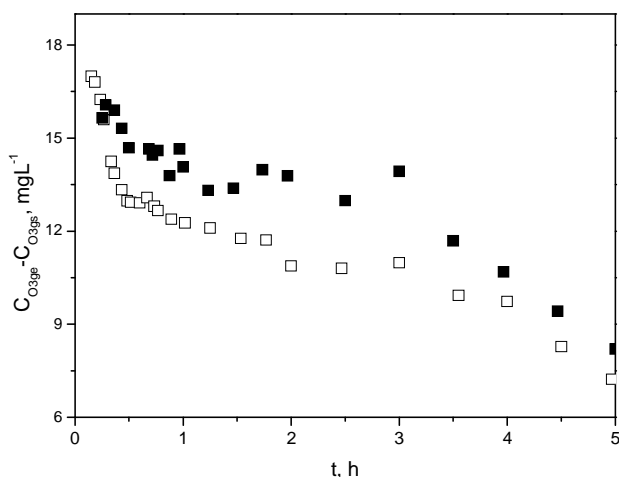


Figura 7.12. Evolución con el tiempo de la transferencia de ozono durante la ozonización fotocatalítica solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q. Influencia del punto de introducción de ozono. Símbolos: ■ 1 punto de introducción de O_3 (ensayo OZFC-1); □ 2 puntos de introducción de O_3 (ensayo OZFC-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.6.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la Figura 7.11, para realizar el resto de los ensayos de ozonización fotocatalítica se decidió operar con un único punto de introducción de ozono (punto A), para estudiar la influencia de otras variables experimentales.

b) Influencia de la intensidad de la radiación UVA solar

La intensidad de la radiación solar varía en función de factores tales como la época del año, la hora del día, las condiciones climatológicas o la latitud geográfica, entre otros, pudiendo afectar a la eficacia del proceso fotocatalítico ([45], [46]). Por ello, al objeto de determinar la influencia de esta variable se realizaron ensayos en exactamente las mismas condiciones pero en un día con nubes y claros (ensayo OZFC-1, $\overline{UV} = 28,3 \pm 9,5 \text{ Wm}^{-2}$); y en un día con cielo totalmente despejado (ensayo OZFC-3, $\overline{UV} = 41,1 \pm 2,1 \text{ Wm}^{-2}$). La evolución de la concentración total remanente normalizada de los compuestos farmacéuticos y del COT a lo largo de ambas experiencias se muestra en la Figura 7.13.

A la vista de la figura anterior, una mayor intensidad de radiación (que, a su vez, supone alcanzar un determinado valor de energía UVA acumulada en menos tiempo), lleva aparejada un cierto aumento en la velocidad de eliminación de los compuestos farmacéuticos. Así, el tiempo necesario para eliminar por completo los cuatro productos farmacéuticos mediante

ozonización fotocatalítica solar fue de 30 min en el día de nubes y claros y de 20 min en el día totalmente despejado. Por otra parte, tal como se muestra en la Figura 7.13, esta variable sólo parece afectar a la velocidad de eliminación de COT durante los primeros 30 minutos, lo que podría indicar la posible participación directa de la luz UVA en la degradación de alguno/s de estos primeros intermedios generados. Conforme la oxidación progresa, en las condiciones ensayadas no parece que el proceso de mineralización esté controlado por la dosis de radiación, que en ambos casos se encontraría en cantidad suficiente como para promover el desarrollo de las distintas fotorreacciones que conducen a la formación de radicales HO \cdot .

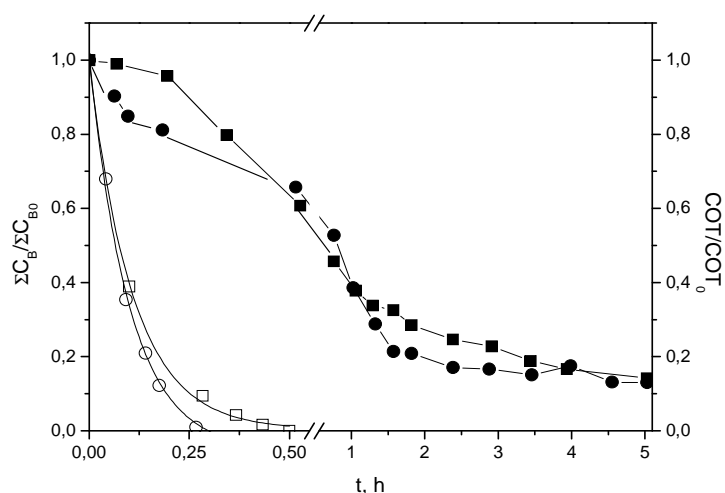


Figura 7.13. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de la suma de compuestos farmacéuticos (símbolos huecos) y de COT (símbolos rellenos) durante la ozonización fotocatalítica solar de la mezcla en agua Milli-Q. Influencia de la intensidad de radiación UVA. Símbolos: ■ $\overline{UV} = 28,3 \pm 9,5 \text{ Wm}^{-2}$ (ensayo OZFC-1); ● $\overline{UV} = 40,5 \pm 8,1 \text{ Wm}^{-2}$ (ensayo OZFC-3). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.6.

c) Influencia de la dosis de ozono alimentada al reactor

Para determinar la influencia que el caudal másico de ozono alimentado al reactor, m_{O_3} (gh^{-1}), ejerce sobre la eficacia del proceso, se llevaron a cabo dos nuevas series experimentales. En la primera de ellas se varió el caudal de la mezcla gaseosa aire-ozono alimentada al reactor en el intervalo 10-45 Lh^{-1} , manteniendo la concentración de ozono constante en 19 mgL^{-1} (ensayos OZFC-3 a OZFC-5). En la segunda serie, se trabajó con un caudal de gas constante de 45 Lh^{-1} variando la concentración de O_3 en el gas entre 0-24 mgL^{-1} (ensayos FC-1, OZFC-3 y OZFC-6 a OZFC-8). Las condiciones de estos ensayos así como el valor de m_{O_3} de trabajo en cada uno de ellos, se recogen en la Tabla 7.6.

La evolución de la concentración de los compuestos farmacéuticos con el tiempo de tratamiento a lo largo de los ensayos en los que se empleó ozono fue similar, siendo únicamente necesario un tiempo superior a 30 min para su desaparición completa en el ensayo realizado con menor caudal de gas (ensayo OZFC-5; $m_{O_3} = 0,19 \text{ gh}^{-1}$). Pese a lo anterior, dicho tiempo, de ~ 40 min, fue inferior al requerido mediante oxidación fotocatalítica (ensayo FC-1, ~ 1 h).

En lo que respecta a la mineralización, en la Figura 7.14 se muestra la evolución de la concentración remanente normalizada de COT a lo largo de dichas experiencias.

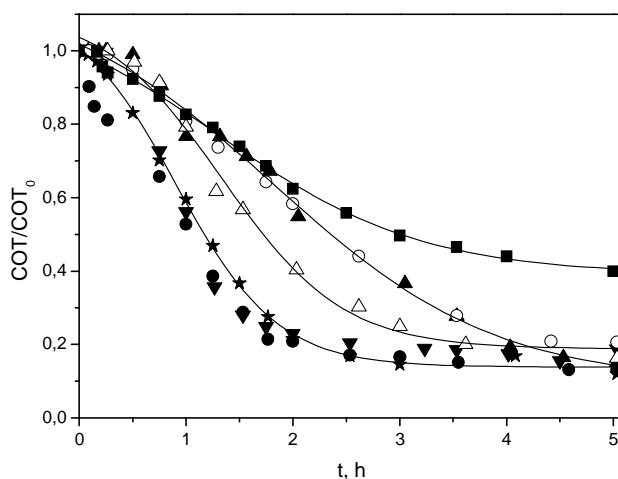


Figura 7.14. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de COT durante la ozonización fotocatalítica solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q. Influencia del caudal másico de ozono introducido (m_{O_3}). Símbolos sólidos: $Q_g = 45 \text{ Lh}^{-1}$; símbolos huecos: $C_{O_3g} = 19 \text{ mgL}^{-1}$; ■ $m_{O_3} = 0 \text{ gh}^{-1}$ (FC-1); ○ $m_{O_3} = 0,19 \text{ gh}^{-1}$ (OZFC-5); ▲ $m_{O_3} = 0,26 \text{ gh}^{-1}$ (OZFC-8); △ $m_{O_3} = 0,48 \text{ gh}^{-1}$ (OZFC-4); ★ $m_{O_3} = 0,63$ (OZFC-7); ● $m_{O_3} = 0,86$ (OZFC-3); ▼ $m_{O_3} = 1,08$ (OZFC-6). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1 y la Tabla 7.6.

En la Figura 7.14 se observa, por una parte el efecto positivo de la presencia de ozono en la mineralización, de manera que, con independencia de la dosis de ozono aplicada, la reducción de COT alcanzada mediante ozonización fotocatalítica al cabo de 5 h fue de ~ 85%, claramente superior a la obtenida mediante oxidación fotocatalítica (55%). Por otro lado, el tiempo necesario para alcanzar el máximo grado de mineralización dependió del caudal másico de ozono alimentado, m_{O_3} . Así, las experiencias en las que el valor de este parámetro fue de 0,19 y 0,26 gh^{-1} , (ensayos OZFC-5, en el que se empleó el menor caudal de gas, 10 Lh^{-1} ; y ensayo OZFC-8, con la menor concentración de ozono en el gas, 5 mgL^{-1}), la velocidad de mineralización fue prácticamente idéntica y la menor de las observadas, siendo necesarias 5 h para alcanzar la máxima mineralización. El aumento del caudal másico a 0,48 gh^{-1} (ensayo OZFC-4) lleva aparejado un aumento en la velocidad de mineralización, alcanzándose la eliminación de COT

máxima en 3,5 h. Para el resto de caudales máscicos ensayados (0,63-1,08 gh^{-1}), los perfiles son prácticamente coincidentes y se alcanza la máxima mineralización en aproximadamente 2,5 h. Se deduce, por tanto, que en las condiciones ensayadas es el valor del caudal máscico de ozono el parámetro que gobierna la velocidad de mineralización mediante ozonización fotocatalítica, más que el caudal de gas alimentado o la concentración de ozono existente en el mismo.

Si bien el tiempo de tratamiento para alcanzar la máxima mineralización es función del caudal máscico de ozono alimentado, es interesante determinar cómo influye este parámetro en el aprovechamiento del ozono, esto es, en los moles de ozono consumido por cada mol de COT eliminado (η_{COT}) al alcanzar la máxima mineralización posible. Así, en la Tabla 7.7 y la Figura 7.15 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 7.7. Consumo de ozono para alcanzar un 80% de mineralización durante la ozonización solar fotocatalítica de la mezcla de contaminantes emergentes en agua Milli-Q en función del caudal máscico de ozono.

Ensayo	$\text{C}_{\text{O}_3\text{g}}$, mgL^{-1}	Q_{g} , Lh^{-1}	m_{O_3} , gh^{-1}	Tiempo de tratamiento, h (80% de eliminación de COT)	O_3 alimentado, g (80% de eliminación de COT)	η_{COT} , mol O_3 (mol COT) $^{-1}$ (80 % de eliminación de COT)
OZFC-3	19	45	0,86	2,5	2,15	4,2
OZFC-4	19	25	0,48	3,5	1,68	3,5
OZFC-5	19	10	0,19	5,0	0,95	2,3
OZFC-6	24	45	1,08	2,5	2,70	4,3
OZFC-7	14	45	0,63	2,5	1,58	3,3
OZFC-8	5	45	0,23	5,0	1,15	1,9

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1 y Tabla 7.6.

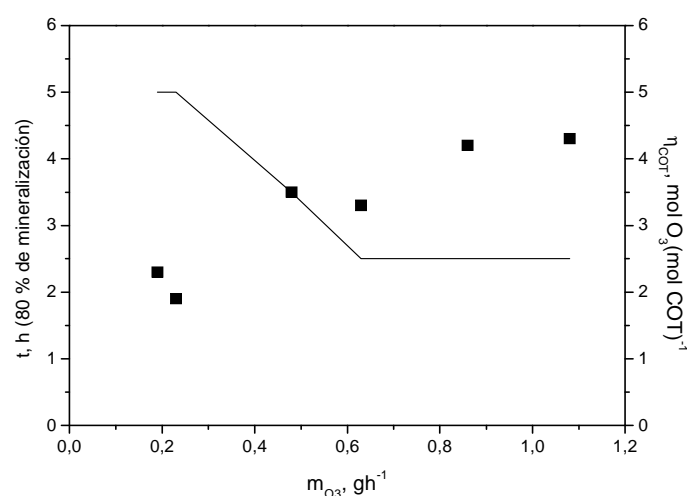


Figura 7.15. Evolución del tiempo de tratamiento necesario para alcanzar una mineralización del 80% (líneas) y del consumo de ozono (símbolos) en función del caudal máscico durante la ozonización fotocatalítica solar de la mezcla de compuestos en agua Milli-Q. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1 y Tabla 7.6.

De acuerdo con estos resultados, la eficacia en términos de consumo de ozono para alcanzar la máxima mineralización resulta ser tanto mayor cuanto menor fue el caudal másico aplicado, siendo de ~ 2 (mol de ozono por mol de COT) para caudales másicos de $\sim 0,2 \text{ gh}^{-1}$, y aumentando progresivamente hasta valores de ~ 4 (mol de ozono por mol de COT) conforme aumenta el caudal másico hasta valores de $\sim 1 \text{ gh}^{-1}$. Teniendo en cuenta estos valores así como el tiempo necesario de tratamiento, en las condiciones ensayadas parece existir un valor másico óptimo en torno a $0,6 \text{ gh}^{-1}$ en el que el consumo específico para alcanzar una mineralización del 80% es de ~ 3 (mol de ozono por mol de COT) tras 2,5 horas, si bien sería necesario un estudio del coste global de la producción de ozono en cada ensayo para determinar si caudales másicos menores (con menores consumos específicos) y tiempos de tratamiento mayores, podrían ser más ventajosos desde el punto de vista económico.

Otro aspecto interesante a destacar de estos ensayos es que, si bien en presencia de ozono la eliminación de compuestos fenólicos fue prácticamente completa al cabo de 1,5 h en todos los casos, parece existir una cierta influencia del caudal alimentado. Así, tal como se observa en la Figura 7.16, los ensayos en los que se aplicó el menor caudal de gas (ensayo OZFC-5, 10 Lh^{-1} ; ensayo OZFC-4, 25 Lh^{-1}), la concentración máxima que se alcanza de contenido en PT es superior a la que se obtiene con caudales de gas mayores aún empleando caudales másicos de ozono inferiores. Esto podría ser indicativo de que el oxígeno presente en la mezcla de gases participa de alguna manera en la degradación de los intermedios polifenólicos que se generan.

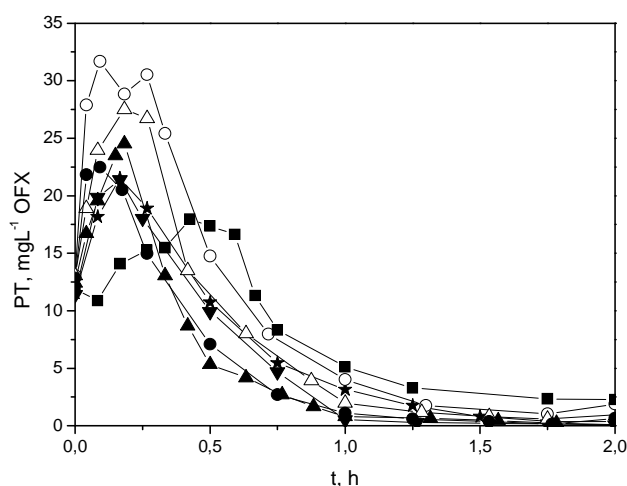


Figura 7.16. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de COT durante la ozonización fotocatalítica solar de la mezcla de compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q. Influencia del caudal másico de ozono introducido (m_{O_3}). Símbolos sólidos: $Q_g = 45 \text{ Lh}^{-1}$. Símbolos huecos: $C_{O_3g} = 19 \text{ mgL}^{-1}$. Símbolos: ■ $m_{O_3} = 0 \text{ gh}^{-1}$ (FC-1); O $m_{O_3} = 0,19 \text{ gh}^{-1}$ (OZFC-5); ▲ $m_{O_3} = 0,26 \text{ gh}^{-1}$ (OZFC-8); △ $m_{O_3} = 0,48 \text{ gh}^{-1}$ (OZFC-4); ★ $m_{O_3} = 0,63$ (OZFC-7); ● $m_{O_3} = 0,86$ (OZFC-3); ▼ $m_{O_3} = 1,08$ (OZFC-6). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1 y la Tabla 7.6.

d) Influencia de la concentración de TiO₂

En las reacciones fotocatalíticas de detoxificación solar la concentración de catalizador (TiO₂) es una variable que suele tener gran importancia [34]. Para estudiar la influencia de la misma en la eficacia de la ozonización fotocatalítica, se realizaron ensayos variando la concentración del catalizador entre 0,01 y 1 gL⁻¹ y manteniendo constantes el resto de parámetros de operación (ensayos OZFC-1 y OZFC-9 a OZFC-11; ver condiciones experimentales en la Tabla 7.6).

En la Figura 7.17 se muestra la evolución de la concentración remanente normalizada de la suma de los compuestos farmacéuticos y de COT a lo largo de estos ensayos. Como se observa en la misma, la eliminación de los compuestos farmacéuticos en estos ensayos fue muy rápida y prácticamente igual a la observada en ausencia de TiO₂ (ensayo OZF-1), siendo necesario en todos los casos un tiempo de tratamiento inferior a 30 min para su completa desaparición. En lo que respecta a la mineralización, si bien se observa un claro efecto positivo de la presencia del catalizador, llama la atención los buenos resultados obtenidos al emplear una dosis de 0,01 gL⁻¹ del mismo, ensayo en el que el tiempo de tratamiento requerido para alcanzar una mineralización del 80% fue prácticamente el mismo que para dosis superiores. Las únicas diferencias se observan en el tramo inicial, en el que la velocidad de mineralización resulta ser máxima para concentraciones de TiO₂ de 0,25 gL⁻¹. Dosis superiores o inferiores presentan un periodo de latencia de mayor o menor duración.

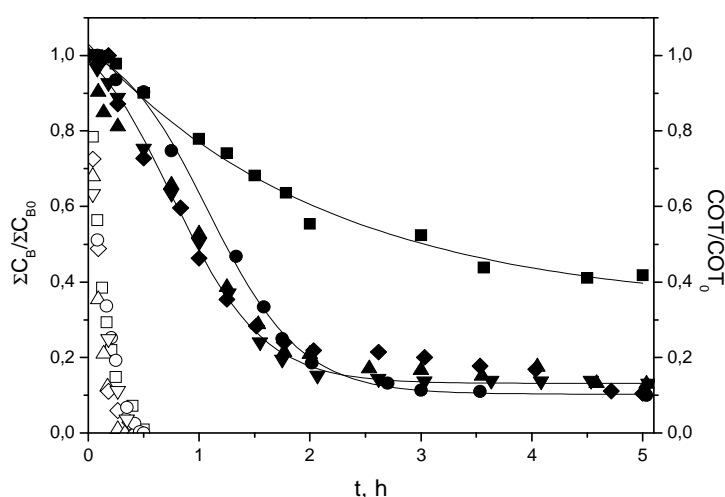


Figura 7.17. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de la suma de los compuestos (símbolos huecos) y de COT (símbolos rellenos) durante la ozonización fotocatalítica solar de la mezcla de compuestos en agua Milli-Q. Influencia de la concentración de TiO₂ en el medio. Símbolos: ■ C_{TiO₂} = 0 gL⁻¹ (ensayo OZF-1); ● C_{TiO₂} = 0,01 gL⁻¹ (ensayo OZFC-11); ▲ C_{TiO₂} = 0,25 gL⁻¹ (ensayo OZFC-3); ▼ C_{TiO₂} = 0,4 gL⁻¹ (ensayo OZFC-10); ◆ C_{TiO₂} = 1 gL⁻¹ (ensayo OZFC-9). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.1 y Tabla 7.6.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 7.17, en las condiciones ensayadas la dosis óptima se encontraría en 0,01 gL⁻¹. Sin embargo, es importante indicar que se trata de ensayos realizados en agua Milli-Q, y que en matrices complejas la dosis óptima de catalizador debe ser determinada en cada caso, tal como se expondrá en apartados posteriores.

e) Influencia de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos

El efecto de la concentración inicial de los compuestos farmacéuticos en el proceso de ozonización fotocatalítica es de gran interés debido a que estos contaminantes se encuentran en los cuerpos de agua en concentraciones muy inferiores a las utilizadas en este trabajo (desde ngL⁻¹ a µgL⁻¹). Con este objetivo se realizaron nuevos ensayos trabajando con una menor concentración inicial de compuestos farmacéuticos, aunque, debido a las técnicas de análisis disponibles, aún alejada de los valores reales. En concreto, se llevaron a cabo experiencias partiendo de concentraciones de 0,05; 0,5; 1 y 10 mgL⁻¹ (ensayos OZFC-3 y OZFC-12 a OZFC-14). Las condiciones de trabajo se recogen en la Tabla 7.6.

En la Figura 7.18 se muestra la evolución de la concentración total remanente normalizada de los contaminantes durante dichos ensayos. Indicar que la evolución de la concentración de los compuestos farmacéuticos en el ensayo OZFC-14 ($C_{B0} = 0,05 \text{ mgL}^{-1}$) fue determinada en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx), siguiendo el procedimiento analítico descrito en el apartado 3.3.1.a del Capítulo 3.

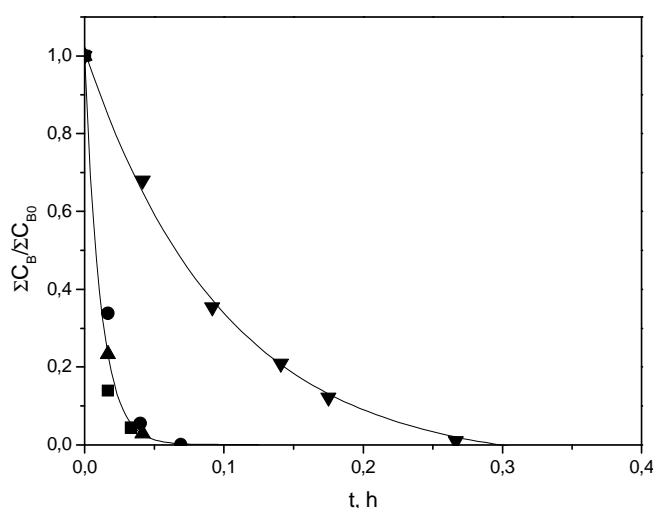


Figura 7.18. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de la suma de los compuestos farmacéuticos durante la ozonización fotocatalítica solar de la mezcla en agua Milli-Q. Influencia de la concentración inicial de compuestos farmacéuticos durante la ozonización fotocatalítica solar. Símbolos: ■ $C_{B0} = 0,05 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo OZFC-15); ● $C_{B0} = 0,5 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo OZFC-13); ▲ $C_{B0} = 1 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo OZFC-14); ▼ $C_{B0} = 10 \text{ mgL}^{-1}$ (ensayo OZFC-3). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.6.

Como se observa en la figura anterior, cuando la concentración inicial de cada compuesto farmacéutico fue $\leq 1 \text{ mgL}^{-1}$ la desaparición completa de los mismos se alcanza en menos de 5 min, siendo necesarios 20 min en el caso de la mezcla de 10 mgL^{-1} de cada compuesto. Estos resultados ponen de manifiesto la eficacia de la ozonización fotocatalítica como método de eliminación de microcontaminantes en agua.

Finalmente se debe indicar que las muestras con una baja concentración de compuestos farmacéutico ($C_{B0} < 100 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, tanto mezclas iniciales como mezclas de reacción) no resultaron tóxicas frente a *Daphnia magna*.

f) Influencia de la matriz acuosa

Los resultados mostrados y discutidos en apartados anteriores corresponden a ensayos de degradación de los compuestos en agua Milli-Q tamponada (fosfato $0,05 \text{ M}$). Sin embargo, en la realidad los productos farmacéuticos se encuentran presentes en matrices mucho más complejas como es el caso de los efluentes secundarios de EDAR, en los que existen otros compuestos que puede reaccionar con ozono y, especialmente, con el radical hidroxilo, dada la baja selectividad del mismo [47]. Más aún, los constituyentes de la matriz pueden absorber luz UV disminuyendo con ello la eficacia del fotoproceso. Teniendo en cuenta lo anterior, para evaluar la influencia de la matriz acuosa en la eficacia de la ozonización fotocatalítica solar, se realizó un nuevo ensayo dopando el efluente secundario de EDAR con $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ de cada compuesto farmacéutico.

Las características del efluente, procedente de la estación depuradora Rincón de Caya de Badajoz, se recogen en la Tabla 7.8.

Tabla 7.8. Caracterización del efluente de la EDAR Rincón de Caya de Badajoz.

Parámetro	Valor medio
pH	7,4
Conductividad, μScm^{-1}	846
Turbidez, NTU	14,7
DQO, mgL^{-1}	47
DBO ₅ , mgL^{-1}	11
COT, mgL^{-1}	20
Cl, mgL^{-1}	46
N _T , mgL^{-1}	17,2
N-NH ₄ ⁺ , mgL^{-1}	14,6
P _T , mgL^{-1}	5,1
Abs ₂₅₄ , u.a.	0,29

Este efluente fue pretratado siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 7.2.1, consiguiendo reducir el contenido en carbonatos/bicarbonatos del efluente (expresado como CI) y la turbidez de la matriz hasta valores por debajo de 2 mgL^{-1} y 9-11 NTU, respectivamente.

En la Figura 7.19 se muestra la evolución de la concentración de contaminantes emergentes durante los ensayos realizados en agua Milli-Q (ensayo OZFC-13) y en el efluente de EDAR (OZFC-15), partiendo en ambos casos de una concentración inicial de cada uno de los compuestos farmacéuticos de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$. A la vista de la misma se deduce, tal como era de esperar, la influencia negativa de la matriz en la velocidad de eliminación de los contaminantes, de manera que el tiempo necesario para conseguir su total desaparición resulta ser de ~ 4 min y 20 min, en agua Milli-Q y en el efluente de EDAR, respectivamente. Pese a lo anterior, los resultados indican que la ozonización fotocatalítica resulta ser un tratamiento eficaz con vistas a la eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes secundarios de EDAR, aspecto que se estudia con más detalle en el siguiente apartado.

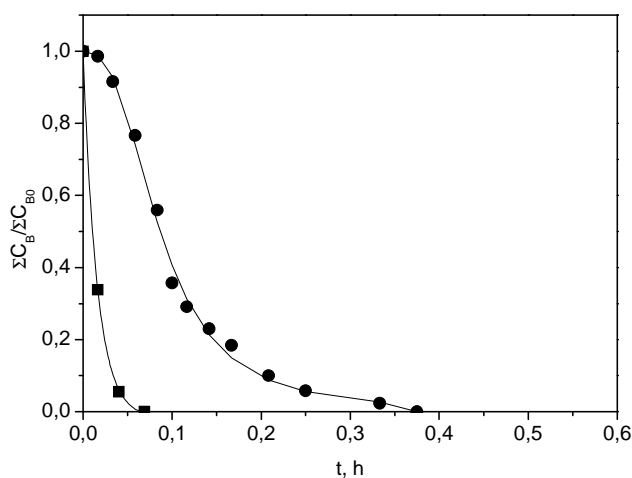


Figura 7.19. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de la suma de compuestos farmacéuticos durante la ozonización fotocatalítica solar de la mezcla. Influencia de la matriz acuosa. Símbolos: ■ agua Milli-Q (ensayo OZFC-13); ● efluente de EDAR (ensayo OZFC-15). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.6.

7.3.3 Comparación de diferentes sistemas de detoxificación que combinan O₃, TiO₂ y/o luz solar en la degradación de compuestos farmacéuticos presentes en un efluente secundario de EDAR

Durante la comparación de los resultados obtenidos al aplicar los diferentes sistemas de oxidación en la degradación de los contaminantes en agua Milli-Q tamponada (apartado 7.3.1),

se concluyó que la ozonización fotocatalítica solar resultaba, de entre los sistemas ensayados, el más eficaz en términos de mineralización y de consumo específico de ozono. Además de lo anterior, los análisis de ecotoxicidad indican que los subproductos que se generan en el proceso no resultan tóxicos frente a la *Daphnia magna*.

Por otro lado, al estudiar la influencia de variables en el proceso de ozonización fotocatalítica, se ha observado que este sistema conduce a la degradación de los compuestos farmacéuticos en pocos minutos, incluso en días con cielos parcialmente nublados, encontrándose que dicho tiempo se ve afectado fundamentalmente por la presencia de compuestos orgánicos/inorgánicos en la matriz acuosa.

Teniendo en cuenta estos resultados, se estimó oportuno realizar una última serie experimental al objeto de comparar la eficacia de los diferentes sistemas de oxidación resultantes de la combinación de ozono y/o TiO_2 y/o luz solar en el tratamiento del efluente secundario de la EDAR Rincón de Caya de Badajoz, dopado con $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ de cada uno de los compuestos farmacéuticos seleccionados. Previamente, se realizaron una serie de ensayos de fotocatalisis solar encaminados a determinar la dosis de catalizador a emplear en el tratamiento del efluente, trabajando con concentraciones de TiO_2 P25 de $0,1$; $0,25$ y 1 gL^{-1} . De acuerdo con los resultados obtenidos en estas experiencias respecto a la evolución de los compuestos farmacéuticos y del COT a lo largo del tratamiento, de las dosis ensayadas fue la de $0,25 \text{ gL}^{-1}$ la mínima que condujo a la desaparición total de los compuestos en un tiempo inferior a 5 h, por lo que decidió fijar la dosis de catalizador en este valor para continuar el estudio. En estas condiciones, la mineralización fue escasa (en torno al 5%), mientras que al emplear 1 gL^{-1} de catalizador la mineralización alcanzada tras 5 horas de fotoexposición fue de $\sim 25\%$. Las condiciones de trabajo de los ensayos de esta serie se recogen en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9. Ensayos de oxidación de compuestos farmacéuticos en un efluente de EDAR mediante sistemas que combinan O_3 , TiO_2 y/o luz solar.

Ensayo	C_{TiO_2} , mgL^{-1}	C_{O_3} , mgL^{-1}	Luz solar
F-2	-	-	Sí
FC-2	0,25	-	Sí
OZ-2	-	19	No
OZC-2	0,25	19	No
OZF-2	-	19	Sí
OZFC-15	0,25	19	Sí

Condiciones experimentales: $\text{C}_{\text{B}0} = 0,5 \text{ mgL}^{-1}$; $\text{pH} = 7$; $V = 5 \text{ L}$; $V_{\text{i,T}} = 1,8 \text{ L}$; $Q_{\text{g}} = 45 \text{ Lh}^{-1}$; $T = 18\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 7.20 se muestra la evolución de la concentración remanente normalizada de ATN, HCT, OFX y TMP durante la aplicación de los distintos tratamientos.

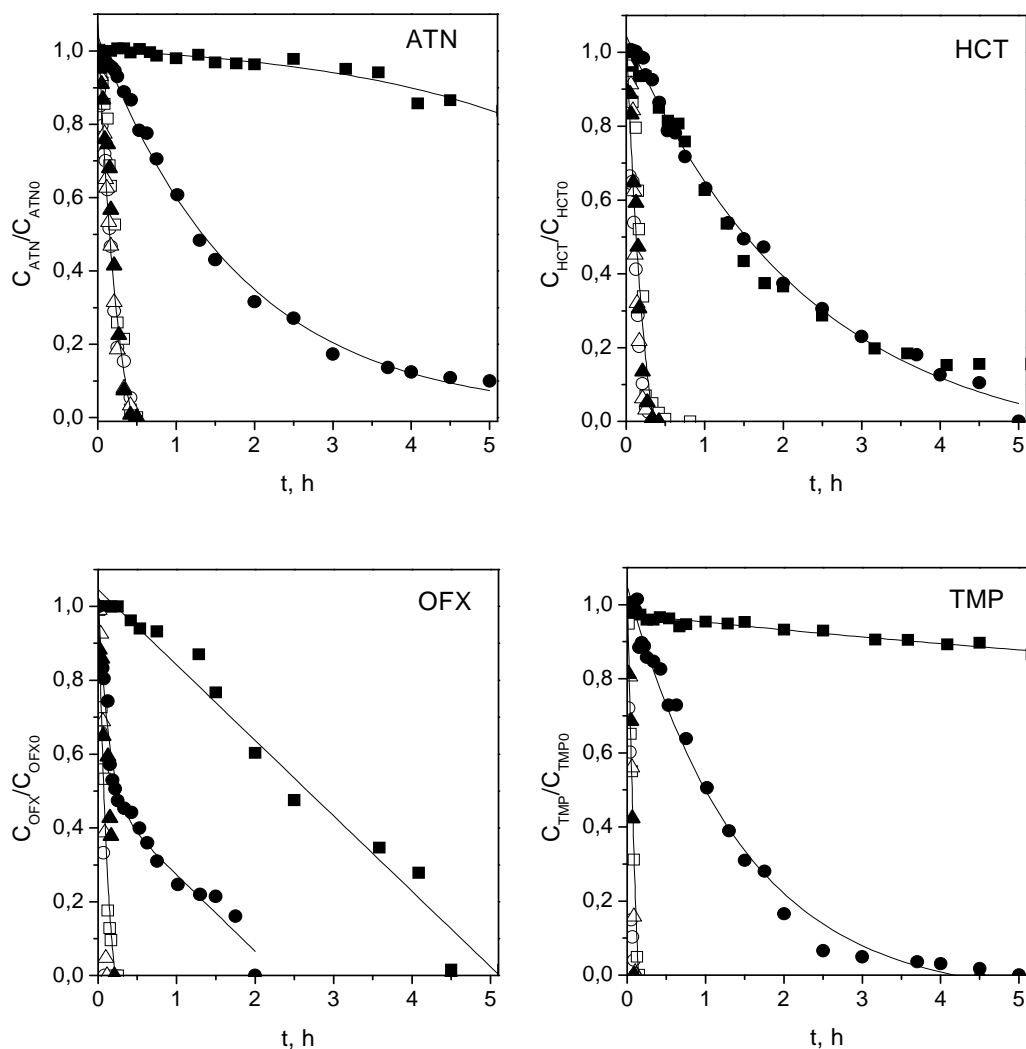


Figura 7.20. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de los distintos compuestos farmacéuticos en un efluente secundario de EDAR durante la aplicación de diferentes sistemas de oxidación en la degradación de la mezcla en efluente de EDAR. Símbolos: ■ Luz solar (ensayo F-2); ● TiO_2 /luz solar (ensayo FC-2); ▲ O_3 (ensayo OZ-2); □ O_3/TiO_2 (ensayo OZC-2); ○ O_3 /luz solar (ensayo OZF-2); △ O_3/TiO_2 /luz solar (ensayo OZFC-15). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.9.

Como se observa en la figura anterior y en consonancia con los resultados obtenidos en agua Milli-Q (ver Figura 7.4), el tratamiento fotolítico condujo a elevados porcentajes de degradación de OFX y HCT, atribuible, al menos en parte, al solapamiento de los espectros de absorción de los compuestos y de emisión solar terrestre. Así, tras 5 horas de irradiación la desaparición de OFX fue total y la concentración de HCT se redujo en un 90%. De forma similar, puesto que no existe solapamiento entre los espectros de absorción de ATN y TMP y de emisión solar, no es de esperar que tenga lugar la fotólisis directa de estos compuestos, tal como se observó en los

ensayos en agua Milli-Q. Sin embargo, en el efluente de EDAR se observa una cierta eliminación de estos contaminantes, en el caso de ATN durante la última hora de tratamiento y en el caso de TMP lentamente desde el inicio, alcanzándose una reducción de ~ 16% de ATN y 13% de TMP al cabo de 5 horas. Tanto la elevada velocidad de degradación fotolítica de OFX y HCT como la conversión no esperada de ATN y TMP mediante fotólisis, podrían estar relacionadas con la presencia en el efluente de EDAR de sustancias capaces de actuar como sensibilizadores. Este es el caso por ejemplo de los iones nitrito y nitrato que, considerando los valores de N_T y $N-NH_4^+$ del efluente mostrados en la Tabla 7.8, estarían inicialmente presentes en una concentración de ~ 3 mgL⁻¹ (como $N-NO_3^-$ y $N-NO_2^-$), y cuya concentración podría aumentar durante el tratamiento debido a los procesos de oxidación/reducción que tienen lugar en el medio de reacción. Ambos iones son fotosensibilizadores de la generación del radical HO· ([48], [49]). Así, en el trabajo desarrollado por Ryan y col. en 2011 en el que se estudió la fotólisis de TMP en diferentes matrices acuosas, se determinó que este compuesto fotoliza más rápidamente en un efluente de EDAR que en agua Milli-Q [50].

La presencia de TiO₂ durante la fotólisis, es decir, el sistema de fotocatalisis solar heterogénea, condujo a velocidades y porcentajes de degradación de ATN, OFX y TMP muy superiores a los obtenidos mediante la simple fotólisis. Dado que se ha determinado experimentalmente que la adsorción de los compuestos disueltos en el efluente de EDAR sobre la superficie del TiO₂ es despreciable, el efecto positivo de la presencia del catalizador estaría directamente relacionado con su actividad fotocatalítica. En el caso de OFX, y tal como se ha observado en los estudios realizados tanto con luz negra como con luz solar en agua Milli-Q, la elevada velocidad inicial de desaparición del antibiótico estaría relacionada con los distintos mecanismos a través de los que discurre la degradación de este compuesto, discutidos en el apartado 5.3.6 del Capítulo 5. Pese a lo anterior y a diferencia de lo observado en agua Milli-Q, tras este periodo inicial la eliminación de OFX se ralentiza. Asumiendo para este compuesto el mecanismo mostrado en la Figura 5.45 del Capítulo 5, esto podría deberse a que, conforme disminuye la concentración de OFX en el medio, su capacidad de interactuar con la superficie del catalizador también disminuye, debido a la presencia en la matriz de sustancias capaces de adsorberse sobre el catalizador e inhibir la transferencia de cargas.

En el caso de HCT, la velocidad de degradación mediante fotocatalisis fue prácticamente idéntica a la correspondiente a la fotólisis, resultados muy diferentes a los obtenidos en agua Milli-Q (Figura 7.4), en los que la velocidad de eliminación fotocatalítica de este contaminante fue muy superior a la observada mediante fotólisis solar. Este resultado podría estar nuevamente relacionado con la presencia en el efluente de EDAR, por una parte de sustancias fotosensibilizadoras que aceleren la fotodegradación del HCT; y por otra de sustancias que

presenten una alta reactividad frente al radical HO con las que tendrá que competir, haciendo que en el balance final ambos sistemas conduzcan a resultados similares.

A la vista de la Figura 7.20 se deduce que, de los sistemas ensayados y en las condiciones de trabajo aplicadas, los procesos en los que interviene el ozono son los que resultan ser más efectivos en términos de velocidad de eliminación de los compuestos farmacéuticos, alcanzándose la eliminación completa de los mismos en menos de 30 min. Las escasas diferencias encontradas entre los perfiles de concentración correspondientes a los diferentes sistemas que emplean ozono sugieren que es la reacción directa ozono-compuesto la principal vía a través de la cual son degradados, resultados similares a los obtenidos en los ensayos realizados en agua Milli-Q (ver Figura 7.4).

Por otra parte, en la Figura 7.21 se muestra la evolución de la concentración del contenido en PT a lo largo de los ensayos de esta serie.

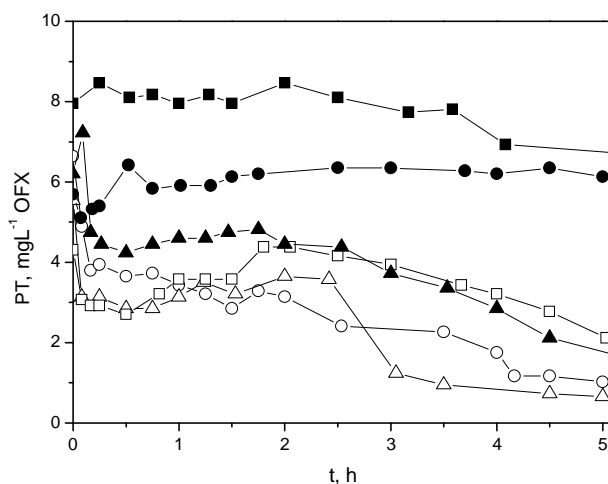


Figura 7.21. Evolución con el tiempo del contenido en PT durante los diferentes sistemas de oxidación aplicados en la degradación de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR. Símbolos: ■ Luz solar (ensayo F-2); ● TiO₂/luz solar (ensayo FC-2); ▲ O₃ (ensayo OZ-2); □ O₃/TiO₂ (ensayo OZC-2); ○ O₃/luz solar (ensayo OZF-2); △ O₃/TiO₂/luz solar (ensayo OZFC-16). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.9.

Llama la atención, en todos los casos, el elevado valor de este parámetro y su fluctuación en el efluente de EDAR sin tratar, lo que estaría relacionado con la presencia en el mismo de sustancias que dan positivo en el test de Folin-Ciocalteu. Algo similar se ha observado en el caso del efluente de EDAR sintético empleado en los ensayos mostrados en el Capítulo 6 (ver a modo de ejemplo la Figura 6.16). Además, el hecho de que el valor inicial de contenido en PT fluctúe (entre 4-8 mgL⁻¹, expresado como equivalentes de OFX), podría estar relacionado con la etapa previa de aireación en la oscuridad a la que es sometida el agua antes de cada ensayo, en

ausencia/presencia de TiO_2 , que haría que una determinada sustancia pueda encontrarse oxidada en mayor o menor grado y, por tanto, alterar la respuesta frente al reactivo Folin-Ciocalteu (este método de análisis, descrito en el apartado 3.3.1.e del Capítulo 3, se basa en la capacidad antioxidante de una sustancia, esto es, su capacidad para ser oxidada). En conclusión, teniendo en cuenta que en estos ensayos la concentración inicial de los contaminantes fue de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$, el análisis de PT da una idea sobre el contenido global de sustancias fácilmente oxidables presentes en el efluente de EDAR.

En lo que respecta a la evolución del contenido en PT durante el tratamiento, la fotólisis y la fotocatalisis solar apenas redujeron la señal. Por su parte, en los sistemas que emplearon ozono se observa un perfil similar: una reducción inicial (que podría ser debida a la rápida oxidación de compuestos presentes en la matriz que dan positivo en el test de Folin y son altamente reactivos frente al ozono), seguida de un aumento hasta alcanzar un máximo y un periodo final de reducción progresiva hasta prácticamente desaparecer.

La variación del COT durante los ensayos de degradación de la mezcla de compuestos en el efluente de EDAR se muestra en la Figura 7.22. Debe indicarse que en estos ensayos los compuestos farmacéuticos tan sólo aportaban un 5% al COT del efluente a tratar (1 mgL^{-1} de los 21 mgL^{-1} de COT total), de modo que las reducciones de COT se deben fundamentalmente a la mineralización de los constituyentes orgánicos presentes en la matriz.

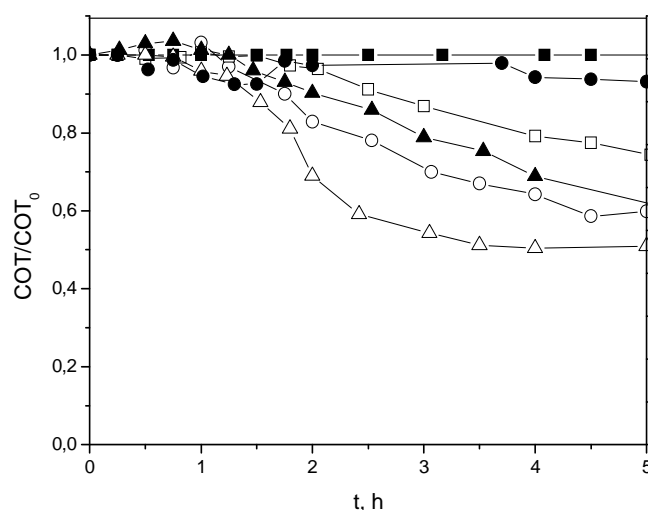


Figura 7.22. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de COT durante los diferentes sistemas de oxidación aplicados en la degradación de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR. Símbolos: ■ Luz solar (ensayo F-2); ● TiO_2 /luz solar (ensayo FC-2); ▲ O_3 (ensayo OZ-2); □ O_3/TiO_2 (ensayo OZC-2); ○ O_3 /luz solar (ensayo OZF-2); △ O_3/TiO_2 /luz solar (ensayo OZFC-16). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.9.

En dicha figura se puede observar, nuevamente, la mayor eficacia del sistema O₃/TiO₂/luz solar frente al resto de sistemas, alcanzándose una reducción de COT del 50% tras 3 horas de tratamiento. En los procesos que condujeron a un cierto grado de mineralización (ozonización y ozonización fotolítica, catalítica y fotocatalítica) se observó en todos los casos un periodo de inducción que correspondería con el tiempo de tratamiento necesario para transformar los compuestos orgánicos presentes en la matriz en productos de más fácil mineralización. En lo que respecta al orden de eficacia de los diferentes sistemas en términos de reducción de COT tras 5 horas de tratamiento, fue el siguiente: luz solar (no hubo mineralización) < TiO₂/luz solar (4% reducción de COT) << O₃/TiO₂ (26%) < O₃ (40%) < O₃/luz solar (40%) < O₃/TiO₂/luz solar (50%). Este orden coincide con el observado en los ensayos realizados en agua Milli-Q (ver Figura 7.7) a excepción del sistema TiO₂/luz solar, cuya aplicación en el tratamiento del efluente de EDAR apenas consiguió reducir el COT de la matriz.

En la Tabla 7.10 se indican los valores de $k_{obs-COT}$ de estos ensayos, calculados mediante la aplicación de la ecuación (7.3) una vez se inicia la mineralización. En la tabla se incluye entre paréntesis, la relación entre los valores de $k_{obs-COT}$ obtenidos en agua Milli-Q y en efluente de EDAR (ver Tabla 7.2), trabajando en iguales condiciones de operación y con idéntico COT inicial.

Tabla 7.10. Constante aparente de mineralización ($k_{obs-COT}$) durante la oxidación de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR. Resultados del ajuste a la ecuación (7.3).

Ensayo	$k_{obs-COT}, h^{-1}$	R ²
FC-2	-	-
OZ-2	0,067 (3,5)	0,989
OZC-2	0,054 (4,4)	0,976
OZF-2	0,071 (3,1)	0,991
OZFC-16	0,112 (4,9)	0,981

Condiciones experimentales recogidas en Tabla 7.9. Entre paréntesis se indica el valor del cociente $k_{obs-COT}$ Milli-Q/ $k_{obs-COT}$ efluente EDAR (ver Tabla 7.2).

Los valores de los cocientes entre los valores de $k_{obs-COT}$ obtenidos reflejan el carácter recalcitrante del efluente de EDAR frente a la mineralización en comparación con la mezcla de 10 mgL⁻¹ de cada contaminante emergente en agua Milli-Q, ya sea por la propia naturaleza de los compuestos orgánicos que la componen; y/o por la existencia en el efluente de sustancias inorgánicas que podrían actuar como sumideros de radicales HO; y/o de sustancias que pudieran inhibir la producción de los mismos. Además, esta pérdida de eficacia resulta superior en los sistemas catalíticos (FC, OZC y OZFC), lo que podría indicar, además, una cierta desactivación del TiO₂ debida a algún/os componentes de la matriz.

En lo que respecta al consumo específico de ozono en estas experiencias, en la **Tabla 7.11** se comparan los consumos de ozono observados para alcanzar diferentes objetivos de mineralización. De la misma se deduce, por una parte un consumo más eficaz en el caso de la ozonización fotocatalítica con respecto al resto de sistemas que emplean ozono; y por otra, nuevamente el efecto negativo de la matriz, puesto que los consumos resultan ser, en todos los casos, superiores a los obtenidos en agua Milli-Q para una mezcla de los contaminantes emergentes con idéntico COT inicial (ver Tabla 7.3).

Tabla 7.11. Consumo de ozono durante la oxidación mediante diferentes sistemas que emplean ozono de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR.

Ensayo	η_{COT} , mol O ₃ (mol COT) ⁻¹	
	20 % de eliminación de COT	40 % de eliminación de COT
OZ-2	18,1	15,3
OZC-2	28,5	-
OZF-2	15,1	13,0
OZFC-17	13,9	9,2

Condiciones experimentales recogidas en Tabla 7.9

Pese a que la reducción de COT es un parámetro comúnmente usado para describir el rendimiento de los sistemas de oxidación, sólo informa sobre la oxidación total, es decir, la conversión de moléculas orgánicas a CO₂ y no se ve alterado por cambios parciales en el medio de reacción. Debido a ese concepto extremo, es útil calcular otros parámetros que permitan describir la selectividad de un proceso hacia la oxidación parcial [51]. En este sentido, en la Figura 7.23 se muestra la evolución de la demanda química de oxígeno (DQO), evaluada durante los diferentes ensayos.

La tendencia observada en los diferentes procesos fue similar a la determinada para el COT: luz solar (degradación despreciable) < TiO₂/luz solar (10% de reducción de DQO) << O₃/TiO₂ (43%) ~ O₃/ luz solar (45%) ~ O₃ (46%) < O₃/TiO₂/luz solar (57%). En la figura se observa que, a diferencia de los resultados de evolución del COT, no existe un periodo inicial de inducción, lo que significa que la materia orgánica está siendo parcialmente oxidada desde el inicio.

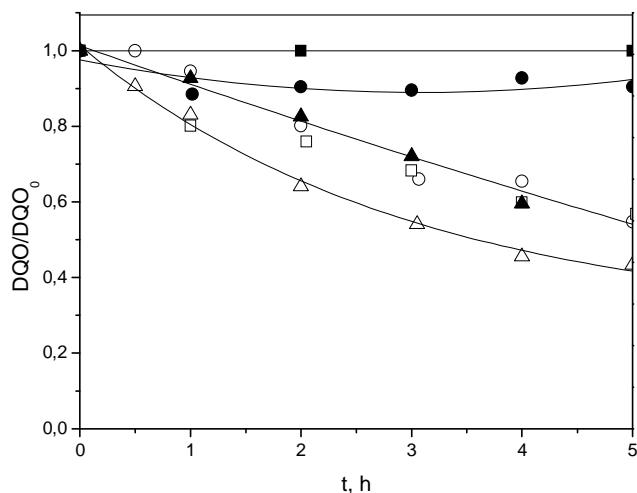


Figura 7.23. Evolución con el tiempo de la DQO remanente normalizada durante los diferentes sistemas de oxidación aplicados en la degradación de la mezcla de compuestos farmacéuticos en efluente de EDAR. Símbolos: ■ Luz solar (ensayo F-2); ● TiO₂/luz solar (ensayo FC-2); ▲ O₃ (ensayo OZ-2); □ O₃/TiO₂ (ensayo OZC-2); ○ O₃/luz solar (ensayo OZF-2); △ O₃/TiO₂/luz solar (ensayo OZFC-16). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 7.9.

La combinación de la evolución de COT y DQO en un proceso ofrece información acerca del porcentaje de materia orgánica que es degradada parcialmente sin llegar a transformarse en CO₂ ($\mu_{DQO_{partox}}$). Este parámetro puede ser calculado a través de la expresión (7.4) [51]:

$$\mu_{DQO_{partox}} = \frac{DQO_{partox}}{DQO_0 - DQO} \quad (7.4)$$

donde:

$$DQO_{partox} = \left(\frac{DQO_0}{COT_0} - \frac{DQO}{COT} \right) COT \quad (7.5)$$

El valor del parámetro $\mu_{DQO_{partox}}$ puede oscilar entre 1 (oxidación total nula; 100% de oxidación parcial) y 0 (100% de oxidación total de la materia orgánica a CO₂), de manera que cuanto menor sea su valor mayor será el grado de oxidación.

Los valores de $\mu_{DQO_{partox}}$ calculados mediante la ecuación (7.4) para los diferentes sistemas tras 2 y 5 horas de tratamiento se muestran en la Tabla 7.12, en la que además se indica entre paréntesis la relación DQO/COT de las muestras de reacción, siendo dicha relación de 2,4 para el efluente secundario de EDAR sin tratar.

Tabla 7.12. Valor de $\mu_{DQO_{partox}}$ (ec. (7.4)) y de la relación DQO/COT para los diferentes sistemas de oxidación de la mezcla de contaminantes emergentes en efluente de EDAR.

Ensayo	2 horas	5 horas
F-2	-	-
FC-2	0,72 (2,3)	0,60 (2,3)
OZ-2	0,44 (2,6)	0,14 (2,5)
OZC-2	0,85 (2,5)	0,41 (2,4)
OZF-2	0,14 (2,4)	0,11 (2,3)
OZFC-17	0,14 (2,8)	0,13 (2,5)

Condiciones experimentales recogidas en Tabla 7.9. Entre paréntesis se indica el valor del cociente DQO/COT.

Tal como se deduce de la tabla anterior, la ozonización fotolítica y la ozonización fotocatalítica fueron los sistemas que condujeron a los mejores resultados en términos de $\mu_{DQO_{partox}}$, de manera que a lo largo del tratamiento el 86-89% de la DQO que fue eliminada fue también mineralizada. Por otra parte, el valor del cociente DQO/COT resulta prácticamente constante e igual al correspondiente al efluente antes del tratamiento, lo que indicaría que, de forma global, los intermedios orgánicos generados presentan una oxidabilidad al dicromato similar a la correspondiente a los compuestos orgánicos presentes inicialmente en el efluente de EDAR.

Finalmente, en los diferentes ensayos realizados en esta serie se determinó la demanda biológica de oxígeno (DBO₅) al inicio y tras 5 horas de reacción, con el objetivo de determinar la relación DBO₅/DQO y, con ello, la biodegradabilidad del efluente. Los valores de esta relación para los diferentes sistemas se muestran en la Tabla 7.13.

Tabla 7.13. Valores de DBO/DQO inicial y final para los diferentes sistemas de oxidación de la mezcla de contaminantes emergentes en efluente de EDAR.

Ensayo	(DBO ₅ /DQO) del efluente inicial	(DBO ₅ /DQO) del efluente tratado
F-2	0,20	0,31
FC-2	0,18	0,19
OZ-2	0,21	0,53
OZC-2	0,19	0,25
OZF-2	0,20	0,60
OZFC-17	0,22	0,78

Condiciones experimentales recogidas en Tabla 7.9

De los resultados mostrados en la Tabla 7.13 se desprende que la ozonización fotocatalítica y la ozonización fotolítica son los sistemas que conducen a un efluente más biodegradable. Además, la biodegradabilidad resulta ser superior a la que presenta el efluente secundario de la

EDAR antes de ser tratado, aspecto de especial relevancia ya que cuanto más biodegradable sea el vertido más fácilmente se producirá su transformación biótica en el medio natural.

7.4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se extraen del estudio presentado y discutido en este capítulo son las siguientes:

- El solapamiento entre los espectro de absorción de OFX y HCT y de emisión solar terrestre conduce a la degradación fotolítica de ambos contaminantes. Más aún, en un efluente de EDAR se observa incluso una cierta degradación de ATN y TMP, para los cuales no existe solapamiento, lo que podría indicar la existencia en el efluente de sustancias fotosensibilizadoras.
- Todos los sistemas ensayados que emplean ozono y/o TiO_2 resultan eficaces en la eliminación de los contaminantes seleccionados, con independencia de la naturaleza de la matriz acuosa. De dichos sistemas, aquéllos en los que interviene el ozono son los que conducen a una eliminación más rápida tanto de los compuestos farmacéuticos como de los intermedios fenólicos que se generan, dada su alta reactividad frente al ozono.
- De los sistemas ensayados, la ozonización fotocatalítica solar y, en menor medida, la ozonización fotolítica, son los que conducen a un mayor grado de mineralización y un menor consumo específico de ozono. La composición de la matriz acuosa afecta de forma directa al grado de mineralización que puede alcanzarse. Así, mientras que en agua ultrapura una mezcla de los contaminantes con un COT inicial de 20 mgL^{-1} consigue mineralizarse en un 80-85%, la mineralización del efluente de EDAR con idéntico COT inicial no superó el 50-55%. La reducción de COT del efluente al aplicar el sistema TiO_2 /luz solar fue prácticamente nula, lo que podría indicar una desactivación del catalizador debido a algún/os de los compuestos orgánicos/inorgánicos presentes en la matriz.
- Los principales parámetros que afectan a la eficacia de la ozonización fotocatalítica solar son el caudal másico de ozono, la intensidad de radiación UV solar, la dosis de catalizador y la composición de la matriz. La aplicación de este sistema en el tratamiento de una mezcla de los contaminantes seleccionados genera intermedios de degradación que presentan una baja toxicidad frente a la *Daphnia magna*.
- Durante la ozonización fotocatalítica del efluente de EDAR empleado en el estudio el 86-89% de la DQO que es eliminada es a su vez mineralizada. Además, el efluente del proceso presenta una mayor biodegradabilidad, expresada como la relación entre DBO_5 y DQO.

7.5. BIBLIOGRAFÍA


- [1] Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes". *Environment International* 35 (2009) 402-417.
- [2] Fatta-Kassinos, D.; Vasquez, M. I.; Kümmerer, K. "Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes—Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency". *Chemosphere* 85 (2011) 693-709.
- [3] Al-Hayek, N.; Legube, B.; Dore, M. "Catalytic ozonation (Fe(III)/Al₂O₃) of phenol and its ozonation by-products". *Environmental Technology Letters* 10 (1989) 416-426.
- [4] Lin, S.H.; Lai, C.L. "Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed bed activated carbon beds". *Water Research* 34 (2000) 763-772.
- [5] Beltrán, F.J.; Pocostales, P.; Álvarez, P.M.; López-Piñero, F. "Catalysts to improve the abatement of sulfamethoxazole and the resulting organic carbon in water during ozonation". *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 262-270.
- [6] Ikhtlaq, A.; Brown, D.R.; Kasprzyk-Hordern, B. "Mechanisms of catalytic ozonation: An investigation into superoxide ion radical and hydrogen peroxide formation during catalytic ozonation on alumina and zeolites in water". *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 437-449.
- [7] Hewes, C.G.; Davison, R.R. "Renovation of wastewater by ozonation". *AIChE Symposium Series* 129 (1972) 71-80.
- [8] Beltrán, F.J. "Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems". Lewis Publishers, CRC Press. Boca Ratón, Florida (YS), 2004.
- [9] Legube, B.; Delouane, B.; Paillard, H.; Allemane, H. "Comparative efficiency of three systems (O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/TiO₂) for the oxidation natural organic matter in water". *Ozone Science and Engineering* 15 (1993) 419-432.
- [10] Molnar, J.J.; Agbaba, J.R.; Dalmacija, B.D.; Klačnjak, M.T.; Dalmacija, M.B.; Kragulj, M.M. "A comparative study of the effects of ozonation and TiO₂-catalyzed ozonation on the selected chlorine disinfection by-product precursor content and structure". *Science of the Total Environment* 425 (2012) 169-175.

- [11] Kasprzyk-Hordern, B.; Ziólek, M.; Nawrocki, J. "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment". *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 639-669.
- [12] Ernst, M.; Lurot, F.; Schrotter, J.C. "Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide". *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 15-25.
- [13] Rosal, R.; Rodríguez, A.; Zerhouni, M. "Enhancement of gas-liquid mass transfer during the unsteady-state catalytic decomposition of ozone in water". *Applied Catalysis A: General* 305 (2006) 169-175.
- [14] Ohtani, B.; Zhang, S.W.; Nishimoto, S.I.; Kagiya, T. "Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium (IV) dioxide". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 88 (1992) 1049-1053.
- [15] Armerding, W.; Comes, F.J.; Schulke, B. "¹O quantum yields of ozone photolysis in the UV from 300 nm to its threshold and at 355 nm". *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 3137-3143.
- [16] http://www.vidrasa.com/esp/productos/duran/duran_pf.html (consultada en noviembre de 2012).
- [17] Rodríguez, E.M.; Fernández, G.; Álvarez, P.M.; Beltrán, F.J. "TiO₂ and Fe(III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water". *Water Research* 46 (2012) 152-166.
- [18] Beduk, F.; Aydin, M.E.; Ozcan, S. "Degradation of malathion and parathion by ozonation, photolytic ozonation, and heterogeneous catalytic ozonation processes". *Clean-Soil, Air, Water* 40 (2012) 179-187.
- [19] Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F. "Kinetic modelling of TOC removal in the photocatalytic ozonation of diclofenac aqueous solutions". *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 289-298.
- [20] Tomova, D.; Iliev, V.; Rakovsky, S.; Anachkov, M.; Eliyas, A.; Puma, G.L. "Photocatalytic oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of ozone under irradiation with UV and visible light". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 231 (2012) 1-8.

- [21] Mehrjoui, M.; Müller, S.; Möller, D. "Degradation of oxalic acid in a photocatalytic ozonation system by means of Pilkington Active™ glass". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217 (2011) 417-24.
- [22] Araña, J.; Herrera, J.A.; Doña, J.M.; González, O.; Viera, A.; Pérez, J.; Marrero, P.M.; Espino, V. "TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater". *Catalysis Today* 76 (2002) 279-289.
- [23] Oyama, T.; Yanagisawa, I.; Takeuchi, M.; Koike, T.; Serpone, N.; Hidaka, H. "Remediation of simulated aquatic sites contaminated with recalcitrant substrates by TiO₂/ozonation under natural sunlight". *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 242-246.
- [24] Oyama, T.; Otsu, T.; Hidano, Y.; Koike, T.; Serpone, N.; Hidaka, H. "Enhanced remediation of simulated wastewaters contaminated with 2-chlorophenol and other aquatic pollutants by TiO₂-photoassisted ozonation in a sunlight driven pilot-plant scale photoreactor". *Solar Energy* 85 (2011) 938-944.
- [25] Sirtori, C.; Agüera, A.; Gernjak, W.; Malato, S. "Effect of water-matrix composition on trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways". *Water Research* 44 (2010) 2735-2744.
- [26] De la Cruz, N.; Dantas, R.F.; Giménez, J.; Esplugas, S. "Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light". *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131 (2013) 249-256.
- [27] Sousa, M.A.; Gonçalves, C.; Pereira, J.; Vilar, V.; Boaventura, R.; Alpendurada, M.F. "Photolytic and TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of the anxiolytic drug lorazepam (Lorenin® pills) under artificial UV light and natural sunlight: A comparative and comprehensive study". *Solar Energy* 87 (2013) 219-22.
- [28] Andreozzi, R.; Raffaele, M.; Nicklas, P. "Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment". *Chemosphere* 50 (2003) 1319-1330.
- [29] Yamamoto, H.; Nakamura, Y.; Moriguchi, S.; Nakamura, Y.; Honda, Y.; Tamura, I.; Hirata, Y.; Hayashi, A.; Sekizawa, J. "Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments". *Water Research* 43 (2009) 351-362.
- [30] Rizzo, L.; Fiorentino, A.; Anselmo, A. "Effect of solar radiation on multidrug resistant *E. coli* strains and antibiotic mixture photodegradation in wastewater polluted stream". *Science of the Total Environment* 427-428 (2012) 263-268.

- [31] Rosal, R.; Rodríguez, R.; Gonzalo, M.S.; García-Calvo, E. "Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide". *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 48-57.
- [32] Rosal, R.; Gonzalo, M.S.; Boltes, K.; Letón, P.; Vaquero, J.J.; García-Calvo, E. "Identification of intermediates and assessment of ecotoxicity in the oxidation products generated during the ozonation of clofibric acid". *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 1061-1068.
- [33] Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F.; Oropesa, A. "Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water". *Water Research* 42 (2008) 3799-3808.
- [34] Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F. "Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water". *Water Research* 43 (2009) 1359-1369.
- [35] Aguinaco, A.; Beltrán, F.J.; García-Araya, J.F.; Oropesa, A. "Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables". *Chemical Engineering Journal* 189-190 (2012) 275-282.
- [36] Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F. "Application of ozone involving Advanced Oxidation Processes to remove some pharmaceutical compounds from urban wastewaters". *Ozone: Science and Engineering* 34 (2012) 3-15.
- [37] Rivas, F.J.; Beltrán, F.J.; Encinas, A. "Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis". *Journal of Environmental Management* 100 (2012) 10-15.
- [38] Rey, A.; Quiñones, D.H.; Álvarez, P.M.; Beltrán, F.J.; Plucinski, P.K. "Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon". *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112 (2012) 246-253.
- [39] Klamerth, N.; Miranda, N.; Malato, S.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R.; Maldonado, M.I., Coronado, J.M. "Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂". *Catalysis Today* 144 (2009) 124-130.
- [40] Sugihara, M.N.; Moeller, D.; Paul, T.; Strathmann, T.J. "TiO₂ photocatalyzed transformation of the recalcitrant X-ray contrast agent Diatrizoate". *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 114-122.
- [41] Rendal, C.; Trapp, S.; Kusk, K.O. "Critical evaluation and further development of methods for testing ecotoxicity at multiple pH using *Daphnia magna* and *Pseudokirchneriella subcapitata*". *Environmental Toxicology and Chemistry* 31 (2012) 1843-1852.

- [42] Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). "Daphnia sp. acute immobilization test. Test guideline No. 202". OECD Guidelines for Testing of chemicals, 2004.
- [43] Rodríguez, E.M.; Fernández, G.; Álvarez, P.M.; Hernández, R.; Beltrán, F.J., "Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Effects of pH and light source". Applied Catalysis B: Environmental 102 (2011) 572-583.
- [44] Zhao, D.; Chen, C.; Wang, Y.; Ji, H.; Ma, W.; Zang, L.; Zhao, J. "Surface modification of TiO₂ by phosphate: Effect on photocatalytic activity and mechanism implication". The Journal of Physical Chemistry (2008) 5993-6001.
- [45] Bahnemann, D.; Bockelmann, D.; Goslich, R. "Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions". Solar Energy Materials 24 (1991) 564-583.
- [46] Liu, X.; Garoma, T.; Chen, Z.; Wang, L.; Wu, Y. "SMX degradation by ozonation and UV radiation: A kinetic study". Chemosphere 87 (2012) 1134-1140.
- [47] Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. "Critical review of constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solutions". Journal of Physical and Chemical Reference Data 17 (1988) 513-886.
- [48] Mack, J.; Bolton, J.R. "Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: A review". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 128 (1999) 1-13.
- [49] Blough, N.V.; Zepp, R.G. "Reactive oxygen species in natural waters". In: Foote, C., Valentine, J. (Eds.), Active Oxygen in Chemistry. Blakie Academic and Professional, London (1995) 290-333.
- [50] Ryan, C.C.; Tan, D.T.; Arnold, W.A. "Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent". Water Research 45 (2011) 1280-1286.
- [51] Hellenbrand, R.; Mantzavinos, D.; Metcalfe, I.S.; Livingston, A.G. "Integration of wet oxidation and nanofiltration for treatment of recalcitrant organics in wastewater". Industrial and Engineering Chemistry Research 36 (1997) 5054-5062.



Capítulo 8.
Contribución al estudio de la preparación
de catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ para su
aplicación en la detoxificación de aguas

8.1. INTRODUCCIÓN

8.1.1. Principales inconvenientes del empleo de TiO₂ en el tratamiento de aguas

Los resultados obtenidos de la aplicación de sistemas de oxidación heterogénea que emplean TiO₂ estudiados en esta Tesis (oxidación y ozonación fotocatalítica), indican la eficacia de los mismos en la eliminación de contaminantes emergentes presentes en efluentes acuosos. Hasta el momento, las nanopartículas de TiO₂ P25 constituyen el fotocatalizador estrella en la aplicación de estos procesos debido a su bajo coste, buena estabilidad química, alta actividad fotocatalítica y naturaleza no tóxica. Sin embargo su aplicación posee ciertas limitaciones, en cuya resolución se trabaja en la actualidad.

Por un lado, la eficiencia de la reacción fotocatalítica se ve afectada por la recombinación del par electrón-hueco (al no existir una separación física entre los sitios de reacciones anódica y catódica) y, en el caso de procesos de detoxificación solar, por el bajo aprovechamiento del espectro solar que alcanza la superficie terrestre. En este sentido, desde hace varios años se trabaja en estrategias que permitan una mejora de ambos aspectos, como la deposición de metales nobles como Pt, Ag, Ni, Cu, Rh en la superficie del semiconductor, el dopaje de TiO₂ con iones metálicos como Fe, Cr o V o aniones como N, C o S, el acoplamiento con otros semiconductores como el CdS o WO₃ o la adsorción de fotosensibilizadores como colorantes sobre la superficie de TiO₂ ([1], [2]).

Por otro lado, la aplicación de procesos de oxidación basados en el empleo de nanopartículas de TiO₂ en suspensión requiere, una vez finalizado el tratamiento, de una etapa posterior de separación de las partículas (de 300 nm a 2-4 µm en función del pH del medio [3]), la cual lleva asociada un coste elevado [4]. Con vistas a solventar este aspecto, existen en la actualidad dos líneas fundamentales de investigación, la primera de ellas enfocada a la fijación de TiO₂ sobre un soporte inerte, lo que permitiría una fácil separación del catalizador una vez finalizado el tratamiento así como su reutilización; y una segunda línea basada en la preparación y empleo de partículas de TiO₂ con propiedades magnéticas que puedan ser separadas del agua por aplicación de un campo magnético.

8.1.2. TiO₂ soportado sobre un medio inerte

De forma general, se considera que para que un material pueda ser empleado como soporte de TiO₂ con vistas a su empleo en fotocatalisis, debe cumplir las siguientes condiciones ([5], [6]):

- Ser transparente a la luz UV
- Unirse fuertemente al TiO₂ sin que ello altere su reactividad

- Poseer una elevada superficie específica
- Poseer una elevada capacidad para adsorber los compuestos a degradar
- Que su configuración permita una fácil separación líquido-sólido
- Permitir diseños de reactor que faciliten la transferencia de materia
- Ser químicamente inerte

Atendiendo a lo anterior, se han propuesto distintos sustratos como soporte del TiO_2 para su aplicación en la detoxificación de aguas. La mayoría de ellos se basa en el empleo de SiO_2 (vidrio, cuarzo, arenas, gel de sílice, etc.) como material de partida, si bien también han dado resultados interesantes soportes tales como arcillas, cerámicas, zeolitas, polímeros, carbón activado y acero inoxidable, entre otros ([6], [7]).

En 1995, Fernández y col. publicaron un estudio sobre la degradación fotocatalítica del ácido málico empleando como catalizador TiO_2 soportado sobre diferentes sustratos rígidos de vidrio y cuarzo. De las muestras preparadas, la soportada sobre cuarzo fue la que mostró una mayor actividad catalítica, lo cual se atribuyó a la mejor adherencia de la capa de óxido de titanio sobre este soporte [8]. Bozzi y col. realizaron un estudio sobre la eliminación de cianuros presentes en las aguas residuales de la industria galvánica empleando TiO_2 soportado sobre anillos Rasching de vidrio, observando que el catalizador presentaba una gran estabilidad a largo plazo y permitía degradar la disolución de cianuro en cuestión de minutos de forma repetitiva [9]. Por su parte, Kim y col. impregnaron con TiO_2 mediante el método sol-gel la superficie de perlas de vidrio Pyrex huecas. El catalizador preparado fue empleado como inhibidor del crecimiento de algas bajo la iluminación con luz UV, observándose que la concentración de clorofila se reducía en más de un 50% por la acción de este fotocatalizador [10]. Yazawa y col. en el año 2009, encontraron que el TiO_2 soportado sobre un tubo de vidrio poroso presentaba una actividad fotocatalítica alta, lo que se atribuyó a la elevada transparencia y área superficial del tubo de vidrio [11]. Miranda-García y col., utilizaron esferas de 6 mm de diámetro de vidrio borosilicatado como soporte de TiO_2 , empleando para la síntesis el método sol-gel con adición de TiO_2 Aeroxide P25 y polietilenglicol (PEG). Estos últimos se añadieron al sol de titanio con el objetivo de mejorar las propiedades fotocatalíticas del catalizador a través de la existencia de diferentes fuentes de TiO_2 y de un aumento de porosidad. Dichas esferas resultaron ser estables y fotoactivas en la degradación fotocatalítica de 15 contaminantes emergentes presentes en diferentes matrices acuosas durante cinco ciclos de reutilización ([12], [13]). Fabiyi y Skelton sintetizaron un catalizador de TiO_2 soportado sobre cuentas de poliestireno para la fotodegradación de azul de metileno en medio acuoso, resultando tener este soporte una alta

estabilidad mecánica [14]. Recientemente, el catalizador preparado por Rey y col. soportando TiO_2 sobre carbón activado magnetizado ha resultado ser fotoactivo en la degradación de metoprolol en agua, además de ser estable y fácilmente separable al final del tratamiento [15].

Aunque el empleo de catalizadores soportados en el tratamiento de aguas es una tecnología prometedora, numerosos aspectos deben aún clarificarse/optimizarse. Así, aún no está claro cuál es el mejor soporte y método de impregnación en términos de estabilidad mecánica y actividad fotocatalítica del producto resultante, de manera que ninguno de los métodos desarrollados parece garantizar ambos aspectos y, de forma general, parece existir una relación inversa entre la buena adherencia al soporte (estabilidad mecánica) y la buena actividad fotocatalítica. Además, los problemas relacionados con el transporte de materia y la distribución de la radiación en la superficie del catalizador son otros aspectos a optimizar ([5], [16]).

8.1.3. TiO_2 con propiedades magnéticas

Los problemas de baja transferencia de materia y escasa superficie fotoexpuesta que presentan los catalizadores soportados podría solucionarse con el uso de nanopartículas de TiO_2 magnéticas, ya que presentarían las ventajas del catalizador en suspensión pero podrían ser retiradas fácilmente del medio tras el tratamiento ([17], [18]).

a) Catalizadores $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Los primeros catalizadores de TiO_2 con propiedades magnéticas se sintetizaron por deposición directa del dióxido de titanio sobre la superficie de las partículas magnéticas de óxido de hierro (sistemas $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$). Los catalizadores así obtenidos resultaron altamente inestables, con elevados niveles de fotodisolución del óxido de hierro inducida por la fotoactividad del dióxido de titanio, debido a las interacciones electrónicas existentes en la zona de unión de fases. Además de lo anterior, diversos estudios han confirmado que la presencia de cationes con un radio iónico similar al del Ti(IV) (68 Å) cataliza la transformación de anatasa a rutilo (de menor actividad fotocatalítica) durante la etapa de calcinación. Así, teniendo en cuenta los radios iónicos de Fe(II) (74 Å) y Fe(III) (64 Å), la existencia de iones férricos acelera la transformación anatasa-rutilo, tal como han puesto de manifiesto distintos trabajos en los que se ha estudiado la influencia de la presencia de sales de Fe(III) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ([16], [19]).

Sin embargo, no es difícil encontrar hoy día nuevos trabajos sobre la preparación de catalizadores magnéticos de TiO_2 carentes de capa aislante y su empleo en la degradación fotocatalítica de distintos compuestos ([20], [21], [22]). En algunos de estos estudios, como es el caso del publicado por Cheng y col. sobre la preparación de catalizadores $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ empleando distintas relaciones molares de ambos óxidos [20], y su aplicación en la degradación

de una disolución acuosa de $2,2 \text{ mgL}^{-1}$ de índigo carmín en agua destilada empleando LED (Light Emitting Diode) que emitían a 475 nm , no se realiza un seguimiento de la posible fotodisolución del óxido de hierro durante el tratamiento, por lo que no podría descartarse que la degradación del colorante observada, y que resulta ser nula para la muestra de TiO_2 preparada en ausencia de Fe_3O_4 , sea debida, al menos en parte, a la aparición de iones férricos en disolución y su posterior fotólisis dando lugar a la aparición de radicales $\text{HO}\cdot$. Además, puesto que las dosis de catalizador empleadas en dicho trabajo fueron muy elevadas ($3,5 \text{ gL}^{-1}$), habría sido interesante igualmente determinar qué porcentaje de desaparición del colorante es atribuible a su adsorción sobre los catalizadores preparados.

b) Catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

La solución a los problemas de fotodisolución del óxido de hierro y de transformación anatasa-rutilo comentados en el apartado anterior, pasa por introducir entre las capas de óxido de hierro y dióxido de titanio una capa aislante que impida el contacto eléctrico directo entre los dos semiconductores.

Se consideran aislantes aquellos materiales que presentan un salto de banda superior a 5 eV y semiconductores los que poseen un salto de banda inferior a 5 eV . Uno de los aislantes más empleados en fotocatalisis es sin duda la sílice, SiO_2 , cuyo salto de banda es de 11 eV [23] y, por tanto, no conduce la corriente eléctrica. Su carácter aislante está relacionado con la estructura desordenada (amorfa) que presenta [24]. Además de lo anterior, el SiO_2 es un material prácticamente inerte y no absorbe radiación de longitud de onda superior a 200 nm [19].

En los últimos años, la mayor parte de los trabajos publicados sobre síntesis de catalizadores de TiO_2 magnéticos para su empleo en el tratamiento de aguas responde al sistema $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. En la preparación de estos catalizadores es importante que la capa aislante de sílice sea tan delgada como sea posible para asegurar el mantenimiento de las propiedades magnéticas, si bien un espesor demasiado bajo puede dar lugar a que la inhibición de la fotodisolución no sea suficiente [16]. Estos aspectos se comentan con mayor detalle en el siguiente apartado.

8.1.4. Preparación de catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

La síntesis de los catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ consta de dos etapas bien diferenciadas: una primera etapa enfocada al recubrimiento de la magnetita con SiO_2 dando lugar a la formación de $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$; y una segunda etapa en la que las partículas anteriores son recubiertas con TiO_2 ,

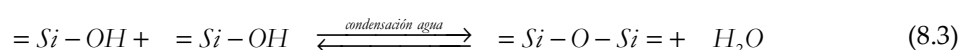
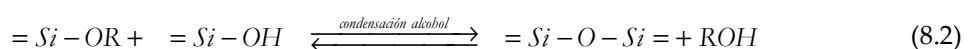
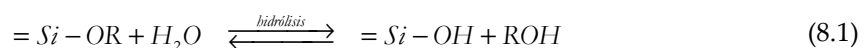
generándose las partículas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Además puede existir una etapa previa de síntesis de la magnetita utilizando distintas sales de hierro como precursor ([18], [25]).

a) Preparación de partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

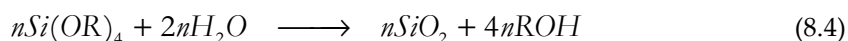
El recubrimiento de la magnetita con SiO_2 puede llevarse a cabo empleando diferentes métodos, siendo la técnica sol-gel la más empleada. El proceso se basa en la hidrólisis del precursor (por ejemplo tetraetoxisilano, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, TEOS) en presencia de un catalizador (hidróxido amónico, NH_4OH). El núcleo (en este caso la magnetita) es recubierto con una capa uniforme de SiO_2 gracias al establecimiento de una unión química entre los átomos metálicos presentes en la superficie del núcleo magnético y el TEOS. Tras dicha unión tiene lugar una polimerización lateral y finalmente la generación de una red tridimensional a través de la formación de enlaces siloxano (Si-O-Si) conforme aumenta la concentración de TEOS y el grado de hidrólisis [26].

Con vistas a mejorar las propiedades de las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Philipse y col. propusieron un método sol-gel modificado, en el que se realiza un primer recubrimiento empleando una disolución acuosa de silicato sódico, seguido del recubrimiento con TEOS [27]. Pese a la mejora que este procedimiento conlleva en relación con las propiedades de las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ así formadas, una de las principales desventajas del método es la porosidad que crea el recubrimiento con SiO_2 . Por ello, al objeto de inhibir la lixiviación de los óxidos de hierro en medio ácido sería necesaria una capa gruesa de recubrimiento que, a su vez, disminuiría la magnetización de las partículas. Para solventar este problema, Liu y col. propusieron un nuevo método de dos etapas: recubrimiento mediante sol-gel seguido de un recubrimiento por líquido denso, consistente este último en recubrir la capa de SiO_2 obtenida mediante sol-gel modificado con otra nueva capa empleando una disolución de SiO_2 supersaturada. Este nuevo método permite minimizar el grosor de la capa de SiO_2 necesario para impedir la lixiviación y/o corrosión del óxido, a la vez que permite mantener las propiedades magnéticas [26].

Cuando se recurre al método sol-gel para llevar a cabo el recubrimiento, la formación de SiO_2 tiene lugar a través de la hidrólisis y condensación de un alcóxido de Si (como es el caso del TEOS), a través de las reacciones que se muestran a continuación:



En la reacción de hidrólisis los grupos alcóxido (OR) son reemplazados por grupos hidroxilo (OH), mientras que las reacciones de condensación que involucran a los grupos silanol conducen a la formación de enlaces silanol (Si-O-Si) más alcohol (ROH) o agua. Las reacciones de hidrólisis y condensación del alcóxido pueden combinarse para dar la siguiente reacción global:



que en el caso de emplear TEOS como alcóxido puede escribirse como:



El procedimiento típico de preparación de partículas SiO_2/Fe_3O_4 es el siguiente: una cantidad determinada de partículas de magnetita se dispersan en etanol con ayuda de un baño de ultrasonidos. Por otra parte, en el matraz de reacción se introducen las cantidades de etanol, agua e hidróxido amónico requeridas. Una vez dispersas las partículas de magnetita se transfieren al medio de reacción y la mezcla es dispersada nuevamente mediante ultrasonidos. A continuación, se añade al medio la cantidad requerida de TEOS y la mezcla se transfiere a un baño de ultrasonidos a una temperatura prefijada y durante un tiempo determinado. La reacción puede paralizarse con ayuda de un baño de hielo. Las partículas ya recubiertas se separan (por ejemplo mediante centrifugación, con ayuda de un imán, etc.), se lavan repetidas veces con etanol y, finalmente, se secan en estufa.

b) Preparación de partículas $TiO_2/SiO_2/Fe_3O_4$

En lo que respecta a la segunda etapa de síntesis, referida al recubrimiento del SiO_2/Fe_3O_4 con TiO_2 , éste suele llevarse a cabo igualmente mediante el método sol-gel. De forma similar a lo expuesto para la formación de SiO_2 a través de las reacciones (8.1)-(8.3), la formación de TiO_2 tiene lugar a través de la hidrólisis de un alcóxido de Ti (etóxido, isopropóxido, butóxido), obteniéndose el hidróxido de Ti y el alcohol correspondiente (etanol, isopropanol, butanol); y la posterior condensación de alcóxido e hidróxido generando las partículas primarias de TiO_2 , con formación de H_2O y alcohol. Para evitar la agregación de las partículas primarias en otras mayores, suelen mantenerse condiciones ácidas o básicas que garanticen una alta carga superficial en las partículas, de manera que el tamaño y la densidad de las partículas obtenidas dependerá de la concentración de ácido (o base) y la temperatura a la que transcurre el proceso [28].

El procedimiento general para la preparación de las partículas $TiO_2/SiO_2/Fe_3O_4$ es el siguiente: en primer lugar, se sumergen las partículas de SiO_2/Fe_3O_4 en etanol y se dispersan

mediante ultrasonidos. A continuación esta dispersión se transfiere a un matraz conteniendo los volúmenes de agua y etanol requeridos, y se somete la mezcla así obtenida de nuevo a ultrasonidos. Por otra parte, se disuelve la cantidad deseada de tetrabutyl titanato ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, TBT) en alcohol (etanol, isopropanol), en ocasiones en medio ácido (clorhídrico, acético), y se añade a la mezcla anterior. La mezcla resultante se deja envejecer en un baño ultrasonido un cierto tiempo, formándose así las partículas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, que son separadas (por ejemplo mediante centrifugación, con ayuda de un imán, etc.), lavadas repetidas veces (primero con el alcohol y luego con agua ultrapura) y, finalmente, secadas en estufa.

Dado que en las muestras así preparadas el recubrimiento de TiO_2 presenta forma amorfa y, por tanto, carecen de actividad fotocatalítica, las partículas son calcinadas en un horno mufla a $T < 600\text{ }^\circ\text{C}$, al objeto de minimizar la transformación de anatasa en rutilo.

La mayoría de trabajos que recoge la bibliografía sobre la preparación de catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ para su aplicación en la degradación fotocatalítica de contaminantes en agua, se basan en el proceso de preparación descrito, diferenciándose entre sí, además de por el tipo de luz empleada y el compuesto de prueba a degradar, por las cantidades de reactivos empleadas, temperaturas de trabajo, tiempos de reacción, métodos de separación, presencia de dopantes, etc., con vistas a determinar la influencia de las distintas variables en la actividad del fotocatalizador obtenido.

Entre dichos trabajos cabe citar el realizado por Xu y col. en el año 2005 en el que se estudia la influencia que el dopaje del catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con Ag tiene sobre la eficacia en la degradación fotocatalítica del colorante Naranja II, así como la reutilización del catalizador [18]; el llevado a cabo por Gad-Allah y col. en 2007, en el que se investiga la influencia del diámetro del núcleo magnético y del contenido en SiO_2 en la degradación fotocatalítica del colorante naranja de metilo con el catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [29], así como el correspondiente a Gad-Allah y col. del año 2008 [30], en el que se estudia, entre otros aspectos, el efecto de la temperatura de calcinación en la actividad fotocatalítica utilizando también naranja de metilo como compuesto de prueba y luz UVA; el trabajo realizado por Chang y Man en 2011, en el que se investiga la importancia que la relación $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti}$ empleada en la preparación de las muestras ejerce en sus propiedades magnéticas y su fotoactividad, empleando ftalato de dimetilo como compuesto de prueba y encontrando que existe una relación óptima agua/ TiO_2 de ~130 [31]; el estudio publicado por Liu y col. sobre la influencia que la relación másica $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ ejerce en las características y actividad fotocatalítica de las muestras preparadas, empleando el colorante rodamina B como compuesto de prueba y luz UV-Vis y encontrando un valor óptimo de 50:50 [32]; y el trabajo publicado por He y col. sobre la síntesis de un catalizador de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

sin dopar/dopado con yodo y su aplicación en la degradación fotocatalítica (1 gL^{-1} de catalizador) de fenol en agua (20 mgL^{-1}), empleando luz visible. De acuerdo con el trabajo realizado por dichos autores, si bien un aumento del contenido en TiO_2 en el sistema $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ condujo a un incremento en la actividad fotocatalítica del catalizador, el mismo tuvo un efecto negativo sobre sus propiedades magnéticas. En relación con el agente dopante, cuya adición persigue ampliar a la zona del visible el espectro de actuación del catalizador, encontraron que la muestra con mayor fotoactividad se obtenía empleando una relación molar $\text{I}_2:\text{TiO}_2$ 1:10 [33].

La literatura también recoge trabajos en los que se han sintetizado nanopartículas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ empleando otros procesos diferente al sol-gel y en los que se evita la etapa de calcinación, dado que la misma puede causar la aglomeración de las partículas, la pérdida de las propiedades magnéticas e incluso reacciones químicas no deseadas entre los materiales [34]. Es el caso del publicado por Joo y col. recientemente, que han obteniendo nanoclusters híbridos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ en condiciones de reacción solvotermal, con tratamiento en autoclave a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas de la mezcla obtenida. El material así preparado, con una superficie BET de $\sim 160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un tamaño medio de poro de $2,2 \text{ nm}$ y un tamaño medio de cristalito de $7,5 \text{ nm}$, mostró una actividad fotocatalítica (en términos de velocidad de pérdida de absorbancia a 660 nm de una disolución de 10 mgL^{-1} de azul de metileno, empleando 1 gL^{-1} de catalizador y luz UVC), incluso superior a la de TiO_2 Aeroxide P25, y dicha actividad se mantuvo prácticamente inalterable tras 10 ciclos de reutilización [35].

Dentro del grupo de investigación Tratuas se viene desarrollando desde hace unos años una vía de trabajo centrada en la síntesis de fotocatalizadores con propiedades magnéticas. Fruto de ello es el trabajo publicado por Álvarez y col. (2010) [36], en el que se pone de manifiesto la eficacia del catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ preparado en la oxidación de distintos contaminantes emergentes empleando radiación UVC. En dicho trabajo el catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizado mostró una estabilidad muy superior a aquéllos en los que el núcleo magnético no se encontraba recubierto de SiO_2 . Este capítulo pretende ser una continuación de dicho trabajo, con el objetivo de determinar la actividad de este tipo de catalizadores al emplear como fuente de radiación la luz solar.

8.1.4. Objetivos y alcance de este capítulo

En base a lo expuesto en los apartados anteriores, el objetivo final a alcanzar es el de sintetizar un catalizador de TiO_2 con propiedades magnéticas que sea estable y fácilmente separable, con vistas a su aplicación en el tratamiento terciario de efluentes secundarios de

EDAR y, en concreto, para la eliminación de los contaminantes emergentes que pudieran existir en el mismo, empleando luz UVA y luz solar.

Para alcanzar este fin, los objetivos concretos planteados fueron:

- Sintetizar catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ siguiendo procedimientos recogidos en bibliografía que hayan conducido a resultados satisfactorios.
- Determinar algunas de las características de los materiales sintetizados a través de análisis de superficie específica, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Determinar la estabilidad y la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la degradación de atenolol en disolución acuosa empleando radiación UVA (luz negra). La elección de ATN como compuesto de prueba se ha basado, por una parte en el hecho de que, teniendo en cuenta su espectro de absorción, no sufre fotólisis al ser irradiado con luz negra (ver apartado 5.3.2 del Capítulo 5); y por otra, que en su degradación fotocatalítica parecen participar de forma exclusiva los radicales hidroxilo (ver apartado 5.3.4 del Capítulo 5).
- Determinar la influencia que distintas variables del proceso de síntesis ejercen sobre las características, estabilidad y actividad fotocatalítica de los materiales $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizados.
- Finalmente, para aquellos materiales que conduzcan a los mejores resultados en presencia de luz negra, determinar su actividad fotocatalítica en la degradación de ATN en disolución acuosa empleando como fuente de luz la luz solar.

8.2. METODOS EXPERIMENTALES

En este apartado se describen los métodos experimentales empleados para determinar la actividad fotocatalítica de los diferentes materiales sintetizados en este trabajo. Tal como se ha indicado, dicha actividad se determinó mediante su aplicación en la oxidación fotocatalítica de ATN en disolución acuosa.

Es importante indicar que los primeros ensayos se llevaron a cabo empleando radiación solar artificial (simulador solar Suntest CPS+) y utilizando agitación magnética. En los mismos, una vez finalizado el tiempo de tratamiento, al proceder a la retirada del catalizador con ayuda de un imán se observó que, si bien el catalizador se separaba fácilmente (poseía buenas propiedades magnéticas), la disolución no quedaba totalmente transparente y existían algunas partículas en suspensión. Tras realizar distintas pruebas, se comprobó que las mismas procedían de la disgregación del catalizador debida a la abrasión causada sobre el catalizador

por el diablillo magnético empleado. Dado que, por las características de diseño del simulador solar, esta instalación no permite adaptar un sistema de agitación mecánica con vistas a evitar en lo posible la abrasión/disgregación de los catalizadores, se decidió continuar el estudio en instalaciones en las que la mezcla era agitada de forma mecánica, empleando como fuente de radiación lámparas de luz negra o luz solar.

8.2.1. Ensayos de fotocatalisis empleando luz negra

En el apartado 3.2.3.c del Capítulo 3 se describe la instalación en la que se han realizado los ensayos de degradación fotocatalítica de ATN en disolución acuosa empleando luz UVA cercana al visible (luz negra). La instalación dispone de una carcasa de madera en cuyas esquinas se sitúan cuatro lámparas de luz negra (LAMP15TBL HQPOWER™ de 15 W de potencia). El reactor (cilíndrico de fondo redondo y 0,8 L de capacidad), descansaba sobre un soporte en el centro de la instalación y se cargaba en todos los casos con 0,5 L de la disolución de ATN a tratar. Para esta instalación, mediante actinometría con ferrioxalato (ver procedimiento seguido en el apartado 3.3.1.r) se ha determinado que la intensidad de radiación UVA que llega al seno de reacción (I_0') resulta ser de $\sim 3,05 \times 10^{-7}$ einstein s^{-1} .

El procedimiento experimental se iniciaba encendiendo las lámparas y esperando un tiempo de 30 minutos (tiempo que se estimó suficiente para que las lámparas alcanzaran el régimen estacionario de emisión). Paralelamente, fuera de la carcasa se procedía a cargar el reactor (recubierto con papel de aluminio para evitar la entrada de luz natural), con 500 mL de disolución acuosa de 5 mgL^{-1} de ATN en medio tampón fosfato $0,01 \text{ M}$ de pH 7. Se conectaban al reactor los sistemas de agitación mecánica (a 500 r.p.m.) y de aireación y se tomaba una muestra para su análisis. A continuación, se añadía la cantidad de catalizador requerida en función del ensayo, manteniendo el sistema en agitación, aireación y en la oscuridad durante 30 minutos. Transcurrido ese tiempo se tomaba una muestra (al objeto de determinar la posible adsorción de ATN sobre el catalizador) y se introducía el reactor (desprovisto del papel de aluminio) y los sistemas de aireación y agitación en el interior de la carcasa, tiempo que era considerado como de inicio de reacción fotocatalítica, manteniendo invariables la velocidad de agitación y el burbujeo. A partir de este instante y a distintos intervalos de tiempo se tomaban muestras para su análisis posterior.

Las muestras eran filtradas (empleando filtros de $0,20 \mu\text{m}$, Macherey-Nagel PET) y se procedía al análisis de la concentración remanente de ATN, COT, contenido en PT (expresados como equivalentes de ATN), concentración de peróxido de hidrógeno y de iones de Fe en disolución. Al final del ensayo se anotaba el pH y temperatura de la mezcla.

8.2.2. Ensayos de fotocatalisis empleando luz solar natural

Los ensayos de degradación fotocatalítica de ATN en disolución acuosa empleando como fuente de radiación la luz solar se llevaron a cabo en un reactor consistente en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad (105 mm de diámetro externo y 145 mm de altura) fabricado en vidrio borosilicatado. El reactor se mantenía abierto a la atmósfera. Para conseguir una mezcla homogénea del medio de reacción se utilizaban agitadores de varilla analógico RW 11 basic Lab Egg, IKA. La toma de muestras se realizaba por la parte superior del reactor, empleando una jeringuilla de 10 mL.

El procedimiento seguido para llevar a cabo los ensayos de degradación fotocatalítica de ATN empleando luz solar natural fue el siguiente: en el laboratorio y protegido de la luz con papel de aluminio, en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad se añadían 800 mL de la disolución acuosa de 5 mgL⁻¹ de ATN (tampón fosfato 0,01 M, pH 7), se conectaba el sistema de agitación mecánica y se tomaba una muestra. A continuación, se añadía la cantidad de catalizador requerida y se mantenía la suspensión en agitación durante 30 minutos en la oscuridad. Transcurrido ese tiempo se tomaba una muestra (al objeto de determinar la posible adsorción de ATN sobre el catalizador) y se trasladaba la instalación al exterior, momento que era considerado como inicio de reacción. A partir de este instante y a distintos intervalos de tiempo se tomaban muestras para su análisis posterior.

Las muestras eran filtradas (empleando filtros de 0,20 µm, Macherey-Nagel PET) y se procedía al análisis de la concentración de ATN, COT, contenido en PT (expresados como equivalentes de ATN), concentración de peróxido de hidrógeno y de iones de Fe en disolución. Al final del ensayo se anotaba el pH y temperatura de la mezcla.

La evolución de la intensidad de la irradiación UVA solar instantánea (Wm⁻²) durante los ensayos se determinaba mediante un radiómetro UVA de banda ancha ACADUS 85 conectado a un cuadro de control y a una pantalla digital en la que se registraban los valores de esta magnitud. Estos elementos se hallaban acoplados a un reactor fotocatalítico solar CPC descrito en el apartado 3.2.5 del Capítulo 3.

8.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se exponen y discuten los resultados obtenidos durante la realización de la presente investigación.

8.3.1. Experiencias previas de degradación fotocatalítica de ATN empleando TiO₂ Aeroxide P25

Como paso previo a la preparación, caracterización y aplicación de catalizadores magnéticos, se llevó a cabo una primera serie experimental de degradación de ATN en disolución acuosa empleando como catalizador TiO₂ Aeroxide P25 (cuyas características se muestran en el apartado 5.3.3 del Capítulo 5), material estándar en el campo de las reacciones fotocatalíticas. Estos ensayos se realizaron con la finalidad de comparar la composición y actividad de los materiales magnéticos sintetizados con las correspondientes al TiO₂ P25.

Las experiencias se realizaron siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 8.2.1, trabajando con una concentración inicial de ATN en disolución acuosa de ~ 5 mgL⁻¹ en medio tampón fosfato 0,01 M de pH 7 y empleando dosis de catalizador de 5 y 25 mgL⁻¹. La evolución de la concentración remanente normalizada de ATN a lo largo de estos ensayos se muestra en la Figura 8.1

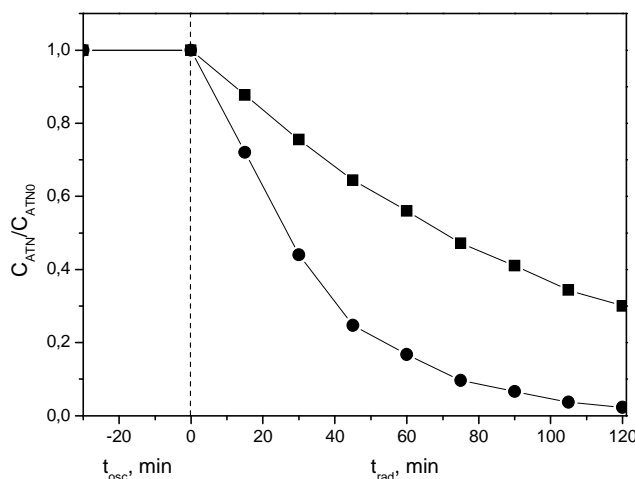


Figura 8.1. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de ATN durante su degradación fotocatalítica con TiO₂ Aeroxide P25. Influencia de la concentración de catalizador. Símbolos: ■ C_{TiO₂} = 5 mgL⁻¹; ● C_{TiO₂} = 25 mgL⁻¹. Condiciones experimentales: C_{ATN0} = 5 mgL⁻¹; pH 7; I = 0,01 M (tampón fosfato); I₀' = 3,1x10⁻⁷ einstein s⁻¹; T = 20-25 °C.

De la figura anterior se deduce que, en las condiciones ensayadas, el aumento en la concentración de TiO₂ P25 lleva aparejado un incremento considerable en la velocidad de degradación del contaminante. Así, fueron necesarios tiempos de tratamiento de 30 y 70 minutos para reducir en un 50% la concentración del compuesto empleando concentraciones de

catalizador de 5 y 25 mgL⁻¹, respectivamente, obteniendo en ambas experiencias reducciones de ATN del 70% y 100% al cabo de 2 horas.

De acuerdo con los resultados mostrados en el apartado 5.3.4.d del Capítulo 5, la degradación de ATN mediante el sistema TiO₂/luz negra transcurre fundamentalmente a través de su oxidación por parte de los radicales HO· en disolución generados tras la fotoexcitación del semiconductor. Por tanto, su velocidad de eliminación vendrá dada por la expresión (8.4):

$$-\frac{dC_{ATN}}{dt} = k_{HO-ATN} C_{ATN} C_{HO\cdot} \quad (8.4)$$

en la que k_{HO-ATN} es la constante de reacción entre el ATN y los radicales HO· cuyo valor es de 8,2×10⁹ M⁻¹s⁻¹ (ver tabla 4.7, [37]). En caso de que la concentración de radicales HO· en el medio se mantenga prácticamente constante (régimen estacionario), la ecuación anterior se simplifica en la expresión (8.5):

$$-\frac{dC_{ATN}}{dt} = k_{obs} C_{ATN} \quad (8.5)$$

en la que k_{obs} es la constante de pseudo-primer orden (que engloba el producto de k_{HO-ATN} por la concentración del radical hidroxilo), y cuya integración, una vez establecidos los límites de integración ($t = 0, C_{ATN} = C_{ATN0}; t = t, C_{ATN} = C_{ATN}$), conduce a la expresión (8.6), según la cual la representación del término de la izquierda frente al tiempo debe conducir a una línea recta de ordenada en el origen 0 y pendiente $-k_{obs}$.

$$\ln \frac{C_{ATN}}{C_{ATN0}} = -k_{obs} t \quad (8.6)$$

A partir del ajuste de los datos experimentales correspondientes a los ensayos realizados con 5 y 25 mgL⁻¹ de TiO₂ P25 a la expresión (8.6), se han obtenido valores de k_{obs} de 0,010 y 0,032 min⁻¹, respectivamente, siendo los coeficientes de correlación de ambos ajustes satisfactorios ($R^2 > 0,998$).

Aunque la disminución en la concentración de ATN fue significativa en ambos ensayos, el contenido en COT se mantuvo prácticamente constante, lo que indica que en las condiciones de trabajo ensayadas la oxidación de ATN conduce a la formación y acumulación de intermedios de reacción. En este sentido, el análisis del contenido en PT revela que alguno/s de dichos intermedios son de naturaleza fenólica, ya que la desaparición de ATN lleva aparejada un aumento del contenido en PT (expresado como equivalentes de ATN) desde 5 mgL⁻¹ (concentración inicial de ATN) hasta los 19 y 18 mgL⁻¹ al cabo de dos horas, al emplear concentraciones de catalizador de 5 y 25 mgL⁻¹, respectivamente. El hecho de que el contenido

en PT al cabo de 2 horas en la experiencia realizada con una concentración de catalizador mayor (en la que el porcentaje de eliminación de ATN fue del 100%), sea similar al obtenido con menor concentración de catalizador (70% de degradación de ATN), podría indicar que en la experiencia con mayor dosis de catalizador los intermedios fenólicos formados también están siendo degradados en cierta extensión.

Tal como se mostró en el apartado 6.3.2.a, el análisis de los intermedios generados en la degradación fotocatalítica de ATN realizado por Radjenovic y col. empleando el sistema TiO_2 /luz solar revela la formación de este tipo de intermedios [38]. Así, los autores proponen que el radical $\text{HO}\cdot$ generado puede adicionarse al anillo aromático de la molécula de ATN dando lugar al intermedio fenólico 3-hidroxil-4-[2-hidroxil-3-(metiletilamino)propoxi]benzaldehído, que en una etapa posterior sufriría una apertura del anillo, perdiendo así el carácter fenólico.

En lo que respecta a la generación de H_2O_2 durante el proceso fotocatalítico, su evolución se muestra en la Figura 8.2.

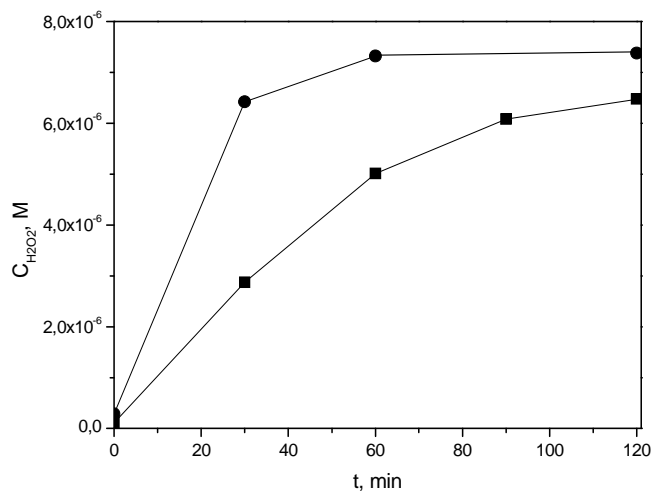


Figura 8.2. Evolución con el tiempo de la concentración de H_2O_2 durante la degradación fotocatalítica de ATN con TiO_2 Aeroxide P25. Influencia de la concentración de catalizador. Símbolos: ■ $C_{\text{TiO}_2} = 5 \text{ mgL}^{-1}$; ● $C_{\text{TiO}_2} = 25 \text{ mgL}^{-1}$. Condiciones experimentales: $C_{\text{ATN}0} = 5 \text{ mgL}^{-1}$; pH 7; $l = 0,01 \text{ M}$ (tampón fosfato); $I_0' = 3,1 \times 10^{-7} \text{ einstein s}^{-1}$; $T = 20-25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La formación de H_2O_2 se explica en base al mecanismo de fotoexcitación del semiconductor dado por las reacciones (5.1) a (5.13) mostradas en el apartado 5.1.2 del Capítulo 5. De acuerdo con dicho mecanismo, los e^- generados a través de (5.1) reaccionan con el oxígeno disuelto (reacción 5.5) dando lugar a la aparición de radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$, mayoritarios a pH 7 de

acuerdo con el equilibrio 5.6) que, a su vez, se recombinan a través de (5.8) dando lugar a la formación de H_2O_2 . En las condiciones de este trabajo, en las que se burbujea aire continuamente y, por tanto, el O_2 no es el reactivo limitante (C_{O_2} 8-9 $\text{mgL}^{-1} \ll 2,5 \times 10^{-4} - 2,8 \times 10^{-4}$ M), la reacción (5.5) se ve favorecida con el aumento en la producción de e^- , es decir, con el aumento en la concentración de catalizador, tal como se observa en la Figura 8.2. A su vez, el H_2O_2 formado puede: reaccionar con los radicales superóxido a través de (5.10) generando radicales HO; reaccionar con los radicales HO a través de (5.11), si bien la constante de dicha reacción es relativamente baja; y/o actuar como aceptor de e^- a través de (5.9), aunque esta última reacción probablemente no pueda competir con la reacción (5.5) puesto que, aunque las constantes de reacción de O_2 y H_2O_2 con los e^- son similares, la concentración de O_2 en disolución es muy superior a la de H_2O_2 ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} < 10^{-5}$ M, ver Figura 8.2).

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en este apartado, puede concluirse que el TiO_2 Aeroxide P25 en suspensión presenta una actividad fotocatalítica elevada incluso en dosis relativamente bajas. Pese a lo anterior, como se ha comentado al inicio de este capítulo el principal inconveniente de los sistemas que emplean catalizadores en suspensión es el coste económico asociado a la etapa de separación de las partículas una vez finalizado el tratamiento. Se hace necesario buscar nuevos catalizadores que puedan ser retirados del medio de reacción de una forma fácil y económica, si bien en detrimento de una cierta pérdida de fotoactividad. Por ello, se han sintetizado catalizadores de dióxido de titanio con propiedades magnéticas que permitan, una vez finalizado el tratamiento, su retirada del medio de forma sencilla mediante la aplicación de un campo magnético.

En el siguiente apartado se presentan y discuten los resultados del estudio realizado sobre la preparación y caracterización de diferentes catalizadores de dióxido de titanio con base magnética, así como de su actividad fotocatalítica en la eliminación del ATN en disolución acuosa.

8.3.2. Preparación y empleo de catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Para la preparación de los catalizadores magnéticos se empleó en todos los casos un óxido de hierro negro sintético comercializado por Bendix, S.A. De acuerdo con el análisis de este material por difracción de rayos X recogido en el trabajo de Fernández (2011), cuyo difractograma se muestra en la Figura 8.3, los picos a $2\theta = 30,2^\circ, 35,7^\circ, 37,2^\circ, 43,2^\circ, 53,7^\circ, 57,1^\circ$ y $62,8^\circ$ y sus intensidades relativas son característicos de la magnetita, Fe_3O_4 (JCPDS nº 19-0629), de lo que se deduce que el óxido comercial está constituido fundamentalmente por magnetita [39]. Además, en el mismo trabajo se indica que el óxido presenta una superficie BET de 25,9

m^2g^{-1} y un volumen de poros de $0,06 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, es decir, se trata de un material poco poroso con una superficie específica muy pequeña.

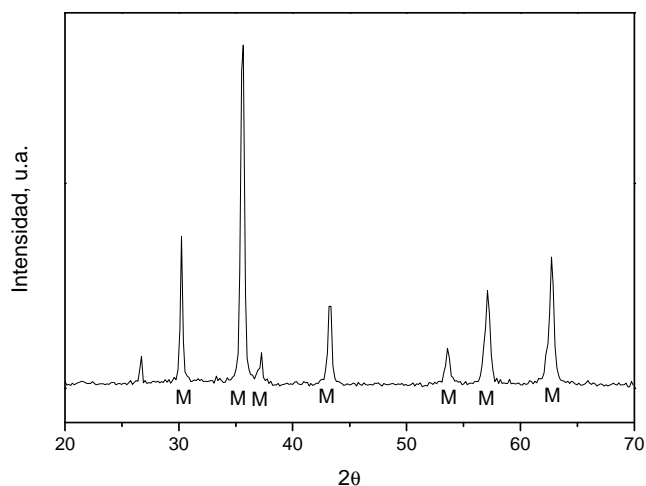


Figura 8.3. Diffractograma de rayos X del óxido comercial empleado [39].

A partir de los resultados del análisis de DRX, con ayuda de la ecuación de Debye-Scherrer (ec. (8.7)) puede estimarse el tamaño de los cristales que componen una muestra policristalina.

$$t_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8.7)$$

donde β es la anchura a mitad de altura del pico seleccionado (en radianes); λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (que en el caso del Cu toma el valor de $1,5406 \text{ \AA}$); K es la constante de Scherrer, que depende de los perfiles de las partículas cristalinas presentes en la muestra y puede tomar valores comprendidos entre 0,8 y 1,1, siendo su valor de 0,9 en caso de asumir una forma esférica para los cristales; y θ es el ángulo de difracción correspondiente al máximo del pico seleccionado.

Seleccionando el pico de mayor intensidad correspondiente a la magnetita ($2\theta = 35,7^\circ$), mediante la aplicación de la ecuación (8.7) se ha estimado un tamaño medio del cristalito de magnetita en el óxido comercial de 27,8 nm.

a) Catalizador 1 (CAT1)

- Síntesis

A continuación se describe el método de preparación seguido para la preparación del material denominado CAT1, el cual se muestra de forma esquemática en la Figura 8.4.

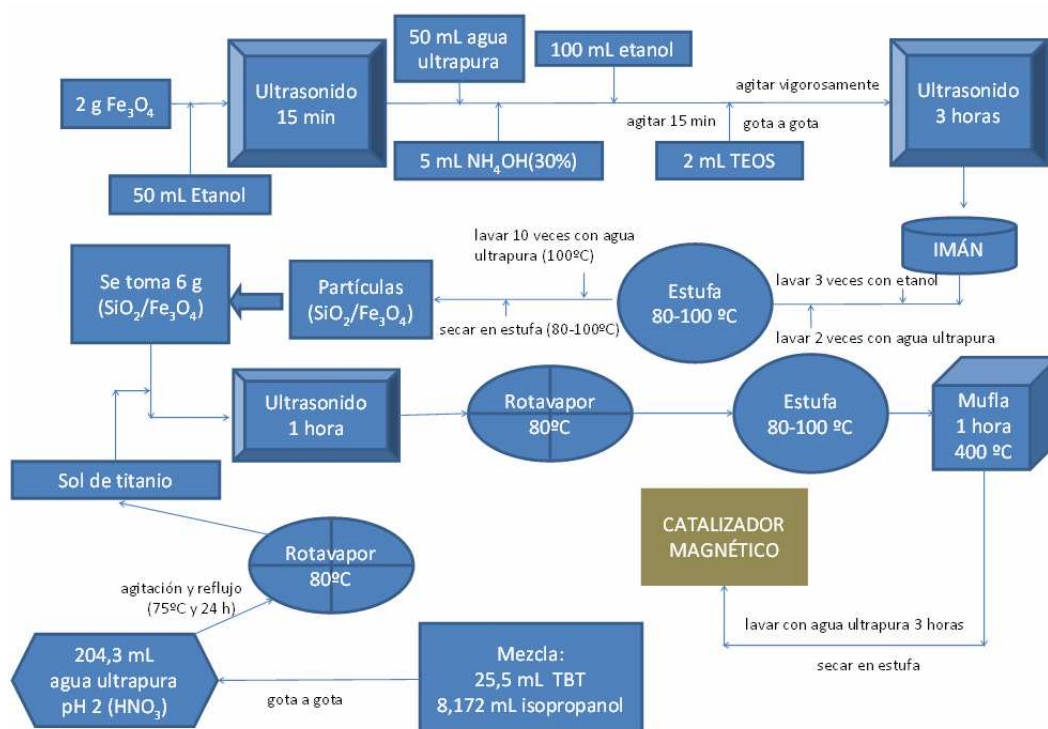


Figura 8.4. Esquema del procedimiento seguido en la síntesis de CAT1.

En primer lugar se llevó a cabo el recubrimiento de las partículas de magnetita comercial (Fe_3O_4) con óxido de silicio (SiO_2), obteniendo así las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Para ello, se tomaron 2 g de Fe_3O_4 comercial y se dispersaron en 50 mL de etanol, manteniendo la mezcla en un baño de ultrasonidos durante un tiempo de 15 minutos. Una vez dispersadas las partículas de Fe_3O_4 , se adicionaron 50 mL de agua Milli-Q, 100 mL de etanol y 5 mL de NH_4OH (30%), agitando la mezcla durante 15 minutos.

Transcurrido ese tiempo, a la mezcla anterior se añadían, gota a gota, 2 mL de tetraetoxisilano ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, TEOS), manteniendo una agitación vigorosa. La hidrólisis en condiciones alcalinas (gracias al NH_4OH) del TEOS, se llevó a cabo en el baño de ultrasonidos por un periodo de 3 horas. Pasado dicho tiempo, las partículas de Fe_3O_4 ya recubiertas de SiO_2 se separaron magnéticamente con ayuda de un imán, se lavaron tres veces con etanol y dos

veces con agua ultrapura y se secaron en la estufa a 80-100 °C durante 12 h. Para eliminar todo resto de materia orgánica que pudiera aún existir en las partículas, se realizaron 10 nuevos lavados con agua Milli-Q a una temperatura de ~ 100 °C. Tras el último lavado, las partículas fueron separadas de nuevo con ayuda de un imán e introducidas en la estufa a 80-100 °C. En cada tanda de preparación se obtenían aproximadamente 2 g de partículas SiO₂/Fe₃O₄. En las condiciones aplicadas, la relación SiO₂:Fe₃O₄ teórica resulta ser 20:80 (m:m).

Una vez obtenidas las partículas SiO₂/Fe₃O₄ se llevó a cabo la preparación del sol de TiO₂ y el posterior recubrimiento de las partículas SiO₂/Fe₃O₄ para así obtener el material TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄. El sol de TiO₂ se obtuvo mediante el método sol-gel propuesto por Ao y col. [40], trabajando en condiciones suaves (presión atmosférica y 75 °C) y empleando tetrabutil titanato (Ti(C₄H₈O)₄, TBT) como precursor. A 25,5 mL de TBT se añadían 8,172 mL de 2-propanol (2-PrOH) y se agitaba la mezcla. A continuación, esta mezcla se adicionaba gota a gota sobre 204,3 mL de agua Milli-Q acidificada a pH 2 con HNO₃, bajo agitación vigorosa. En estas condiciones, las relaciones molares 2-PrOH/TBT y H₂O/TBT fueron 1,42 y 1,51, respectivamente.

La solución se mantenía en agitación y a reflujo a 75 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, el gel se trasvasaba a un rotavapor y el alcohol existente (exceso de 2-PrOH y el butanol formado) se destilaba a 80 °C aplicando vacío (volumen de destilado ~ 30 mL), obteniendo así el sol de titanio.

Para recubrir las partículas SiO₂/Fe₃O₄ con TiO₂, 6 g de SiO₂/Fe₃O₄ (obtenidos tras realizar al menos tres tandas de preparación), se dispersaban en el sol de titanio durante 1 hora con ayuda de un baño de ultrasonidos. De la mezcla resultante se eliminaba el agua en el rotavapor a 80 °C y vacío hasta prácticamente sequedad, realizando el secado total de las partículas en la estufa a 80-100 °C durante 12 h.

Para eliminar cualquier resto de materia orgánica que pudiera aún existir en las partículas TiO₂(amorfo)/SiO₂/Fe₃O₄ formadas, se realizaron 10 nuevos lavados con agua Milli-Q a una temperatura de ~ 100°C, agitando vigorosamente la mezcla y separando la partículas con ayuda de un imán. Tras estos lavados, las partículas se secaron nuevamente en la estufa a 80-100 °C y, finalmente, fueron calcinadas durante 1 hora a 400 °C en un horno mufla para obtener las partículas TiO₂(cristalino)/SiO₂/Fe₃O₄. En las condiciones aplicadas, las relaciones másicas teóricas TiO₂:SiO₂:Fe₃O₄ y TiO₂:Fe₃O₄ empleadas resultan ser 50:10:40 y 55:45, respectivamente.

Para retirar las posibles partículas de TiO₂ que no hubieran quedado fijadas al SiO₂ durante el proceso de calcinación, las nanopartículas resultantes se lavaban con 2 L de agua Milli-Q durante 3 horas y en agitación (mecánica), se separaban magnéticamente y se secaban en la

estufa. El catalizador así preparado se guardaba en botes de plástico con cierre hermético, perfectamente limpios, secos e identificados, hasta su empleo y/o caracterización.

- Caracterización

El análisis de la superficie específica realizado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx) indica que muestra CAT1 presenta una superficie BET de $94,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Del análisis mediante difracción de rayos X del material CAT1 se ha obtenido el difractograma que se muestra en la Figura 8.5.

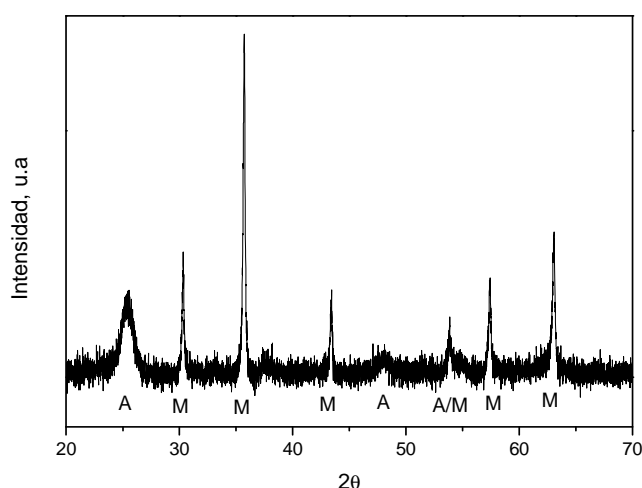


Figura 8.5. Difractograma correspondiente a CAT1.

Teniendo en cuenta los difractogramas correspondientes a los cristales de anatasa (JCPDS nº 21-1272), rutilo (JCPDS nº 21-1276) y magnetita (JCPDS nº 19-0629), en el difractograma anterior los picos a $2\theta = 30,4^\circ$, $35,7^\circ$, $43,4^\circ$ y $57,4^\circ$ y $63,0^\circ$ indican la existencia de cristales de magnetita; y los picos a $2\theta = 25,5^\circ$ y 48° la presencia de anatasa. El pico a $53,8^\circ$ englobaría la señal de anatasa y magnetita. Se deduce, además, que no existen especies cristalinas de SiO_2 y, por tanto, éste se encuentra presente en forma amorfa, dado que el pico característico de SiO_2 -cuarzo aparece a $26,6^\circ$ y los de SiO_2 -cristobalita a $21,9^\circ$, $36,0^\circ$ y $62,0^\circ$.

Por otra parte, a partir de la intensidad de las líneas de difracción y con ayuda del software que posee el equipo, se ha determinado de forma semicuantitativa el porcentaje de las diferentes fases cristalinas. Teniendo en cuenta la altura de los picos en el difractograma correspondiente a CAT1 se ha estimado que las fases cristalinas son en un 42,9% anatasa y en

57,1% magnetita. Estos porcentajes difieren de los esperados de acuerdo con el contenido teórico de los óxidos ($\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 55:45), lo que indicaría que no todo el TBT empleado en la síntesis ha hidrolizado, condensado y cristalizado hasta la formación de TiO_2 anatasa.

Además, seleccionando el pico de mayor intensidad para cada fase cristalina ($2\theta = 35,7^\circ$ para magnetita y $2\theta = 25,5^\circ$ para anatasa), mediante la aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer (8.7) se ha estimado un tamaño medio de los cristales de anatasa de 7 nm y de 40 nm en el caso de los cristales de magnetita. El aumento del tamaño de cristal de magnetita con respecto al correspondiente al óxido inicial (27,8 nm) podría estar relacionado con el proceso de calcinación al que ha sido sometido.

La morfología superficial de las partículas fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) mostrándose los resultados en la Figura 8.6.

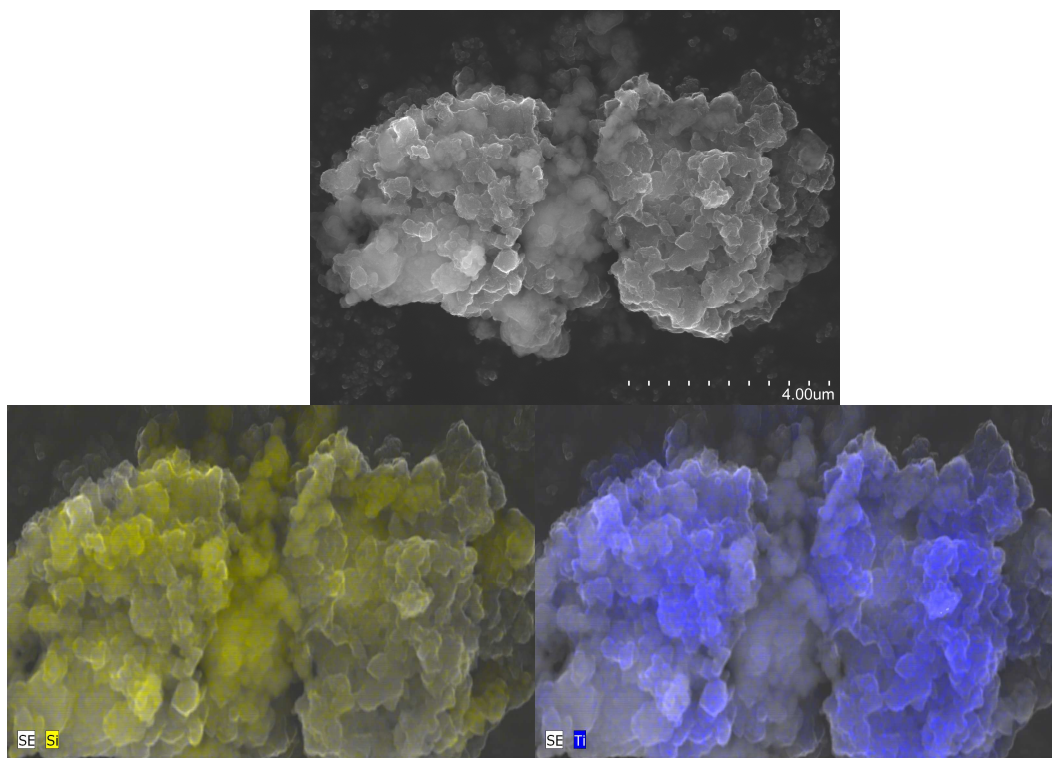


Figura 8.6. Imagen de SEM (arriba) y mapeo EDX (abajo) para CAT1.

En la Figura 8.6 (arriba) se muestra una microscopía de CAT1. En la misma se observa cómo las partículas se encuentran formando agregados que poseen una superficie rugosa. La distribución de Fe, Si y Ti en el material se analizó mediante energía dispersiva de rayos X (EDX), escaneando el mismo área que se muestra en la imagen de SEM. Los resultados indican una distribución uniforme de hierro en el material (no se muestra), mientras que el mapeo de Si

y Ti, representado en la Figura 8.6 (abajo) por los colores amarillo y azul, respectivamente, deja entrever que la concentración de Si es uniforme, mientras que la de Ti lo es en un menor grado. En consonancia, el análisis semicuantitativo de EDX de diferentes aglomerados indica una baja regularidad en la composición de este material, de manera que la concentración normalizada de Fe varió entre un 13 y 39%, la de Ti entre 9 y 35%, y sólo la de Si presentó una escasa variación, con porcentajes comprendidos entre el 3 y 5%. Comparando la imagen del SEM con el escaneado de EDX, se puede observar cómo las zonas más borrosas de la microscopía corresponden con zonas más ricas en Si en los mapeos, mientras que las zonas con una apariencia más rocosa son aquéllas que presentan una mayor concentración de Ti.

- Actividad fotocatalítica

Para determinar la actividad catalítica del material CAT1 se llevó a cabo una experiencia de degradación de ATN (5 mgL^{-1}) en disolución acuosa trabajando con una concentración de catalizador de $0,4 \text{ gL}^{-1}$ a pH 7 (tampón fosfato $0,01 \text{ M}$), empleando luz negra. La evolución de la concentración de ATN y de COT remanente normalizada durante el ensayo se muestra en la Figura 8.7.

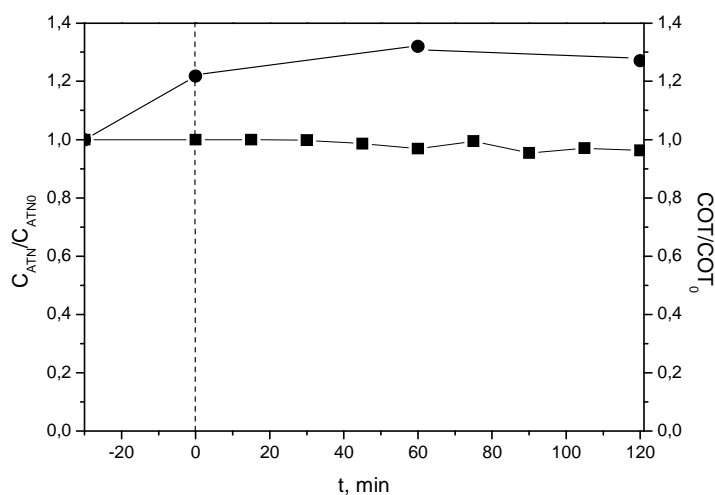


Figura 8.7. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de ATN y COT durante su degradación fotocatalítica con CAT1. Símbolos: ■ ATN; ● COT. Condiciones experimentales: $C_{\text{ATN}0}=5 \text{ mgL}^{-1}$; pH 7; $I = 0,01 \text{ M}$ (tampón fosfato); $I_0' = 3,1 \times 10^{-7} \text{ einstein s}^{-1}$; $T = 20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En dicha figura se puede observar cómo tras 30 minutos de contacto en la oscuridad (periodo de adsorción) y dos horas de fotoexposición, la concentración de contaminantes se mantuvo prácticamente constante, lo que indica que el material CAT1 presenta una baja

capacidad de adsorción y nula actividad fotocatalítica. Más aún, la concentración de COT en disolución aumentó a lo largo del ensayo, lo que sería indicativo de que, pese a los múltiples lavados a los que se ha sometido el catalizador durante y tras su preparación, en el mismo parecen existir restos de materia orgánica que pasan a disolución.

Por otra parte, al separar el catalizador al final del tratamiento la disolución quedó perfectamente clara, de lo que se deduce que la agitación mecánica evita el desarrollo de los fenómenos de abrasión/disgregación observados en experiencias previas realizadas con agitación magnética. Además, la concentración de iones hierro en disolución a lo largo del ensayo fue despreciable, lo que sería indicativo de que el recubrimiento del Fe_3O_4 con SiO_2 ha sido efectivo, evitando la interacción $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y con ello la fotodisolución del óxido ([16], [19]).

En conclusión, las partículas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ CAT1 preparadas no parecen presentar actividad fotocatalítica y no se recomienda su empleo.

b) Catalizador 2.1 (CAT2.1)

- Síntesis

A continuación se describe el método de preparación seguido en la síntesis del material denominado CAT2.1, basado en el propuesto por Xu y col. (2005) [18] y mostrado de forma esquemática en la Figura 8.8.

En primer lugar se llevó a cabo el recubrimiento de las partículas de magnetita comercial (Fe_3O_4) con óxido de silicio (SiO_2), obteniendo así las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Para ello, a un vaso de precipitados conteniendo 1 g de Fe_3O_4 se añadieron 50 mL de dodecilsulfato sódico (DSS) 0,01 M, agitando la mezcla lentamente durante dos horas a temperatura ambiente. A continuación, se añadían 5 mL de TEOS y 6 mL de NH_4OH al 28%, manteniendo la agitación durante 3 horas a temperatura ambiente. El papel del DSS (tensoactivo aniónico) es la de reducir la tensión superficial del sistema y favorecer la agregación de las partículas coloidales de SiO_2 .

Trascurrido este tiempo, se lavaba la mezcla con etanol tres veces separando entre los lavados la base del catalizador con ayuda de un imán. Tras el último lavado, la mezcla se llevaba al rotavapor y se secaba a 110 °C y vacío durante cinco horas. Finalmente, para eliminar el surfactante, el material era calcinado a 400 °C durante 3 horas en el horno mufla, obteniendo así el $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. En cada tanda de preparación se obtenía aproximadamente 1 g de partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. En las condiciones aplicadas, la relación $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ teórica resulta ser 57:43 (m:m).

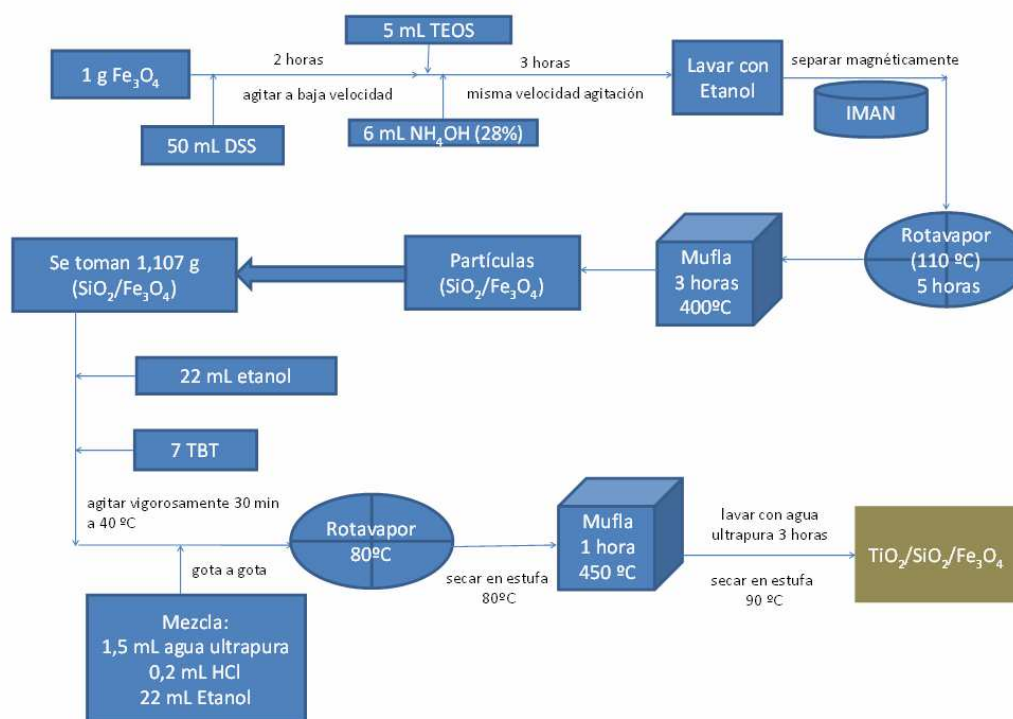


Figura 8.8. Esquema del procedimiento seguido en la síntesis de CAT2.1.

Una vez obtenidas las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, la obtención del sol de TiO_2 y el recubrimiento con él del $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se hacía de forma simultánea, empleando el método sol-gel siguiente [18]. En un matraz se introducían 1,107 g de las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (cantidad obtenida tras realizar al menos dos tandas de preparación), 22 mL de etanol y 7 mL de TBT, agitando la mezcla vigorosamente durante 30 minutos a 40 °C. Por otra parte, se preparaba una mezcla formada por 1,5 mL de agua ultrapura, 0,2 mL de HCl concentrado y 22 mL de etanol. Esta mezcla se añadía, gota a gota, a la dispersión anterior, manteniendo la agitación hasta la formación del gel. Una vez formado el gel, éste se introducía en el rotavapor a 80 °C y vacío hasta sequedad. El material obtenido ($\text{TiO}_2(\text{amorfo})/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$), se molía y se calcinaba a 450 °C durante una hora para obtener las partículas de $\text{TiO}_2(\text{cristalino})/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. En las condiciones aplicadas, las relaciones másicas teóricas $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ empleadas resultan ser 60:23:17 y 78:22, respectivamente.

Finalmente, las partículas eran lavadas con agua ultrapura en agitación mecánica durante tres horas, separadas con ayuda de un imán y secadas en la estufa.

- Caracterización

El análisis realizado por el SAIUEx indica que la superficie específica BET de la muestra CAT2.1 es de $73,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Del análisis mediante difracción de rayos X del material CAT2.1 se ha obtenido el difractograma que se muestra en la Figura 8.9 del que, teniendo en cuenta los difractogramas correspondientes a los cristales de anatasa (JCPDS nº 21-1272), rutilo (JCPDS nº 21-1276) y magnetita (JCPDS nº 19-0629) puros, se deduce la presencia de cristales de anatasa y magnetita.

Por otra parte, a partir de la intensidad de las líneas de difracción y con ayuda del software que posee el equipo, se ha determinado de forma semicuantitativa el porcentaje de las diferentes fases cristalinas. Teniendo en cuenta la altura de los picos en el difractograma correspondiente a CAT2.1 se ha estimado que las fases cristalinas son en un 40,5% anatasa y en un 59,5% magnetita. Estos porcentajes difieren de los esperados de acuerdo con el contenido teórico de los óxidos ($\text{TiO}_2\text{:Fe}_3\text{O}_4$ 78:22), lo que indicaría que sólo una pequeña parte del TBT empleado en la síntesis ha hidrolizado, condensado y cristalizado hasta la formación de TiO_2 anatasa.

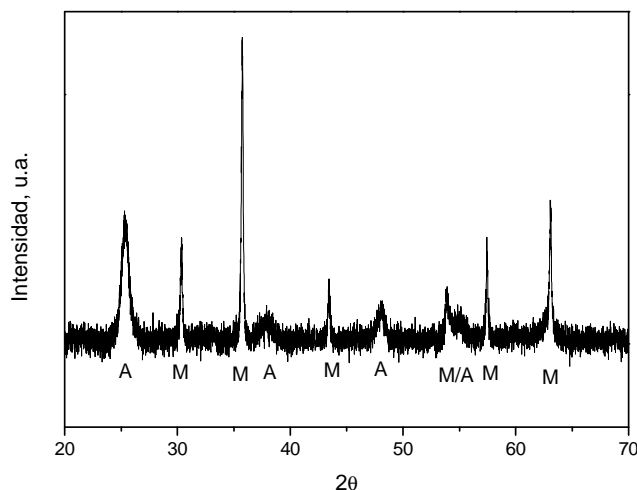


Figura 8.9. Difractograma correspondiente a CAT2.1.

Además, seleccionando el pico de mayor intensidad para cada fase cristalina ($35,7^\circ$ para magnetita y $25,5^\circ$ para anatasa), mediante la aplicación de la ecuación (8.7) se ha estimado un tamaño medio de los cristales de anatasa de 10,2 nm y de 39,8 nm en el caso de los cristales de magnetita.

La morfología superficial de CAT2.1 se analizó mediante SEM, mostrándose en la Figura 8.10 (arriba) dos de las micrografías más representativas de entre las obtenidas.

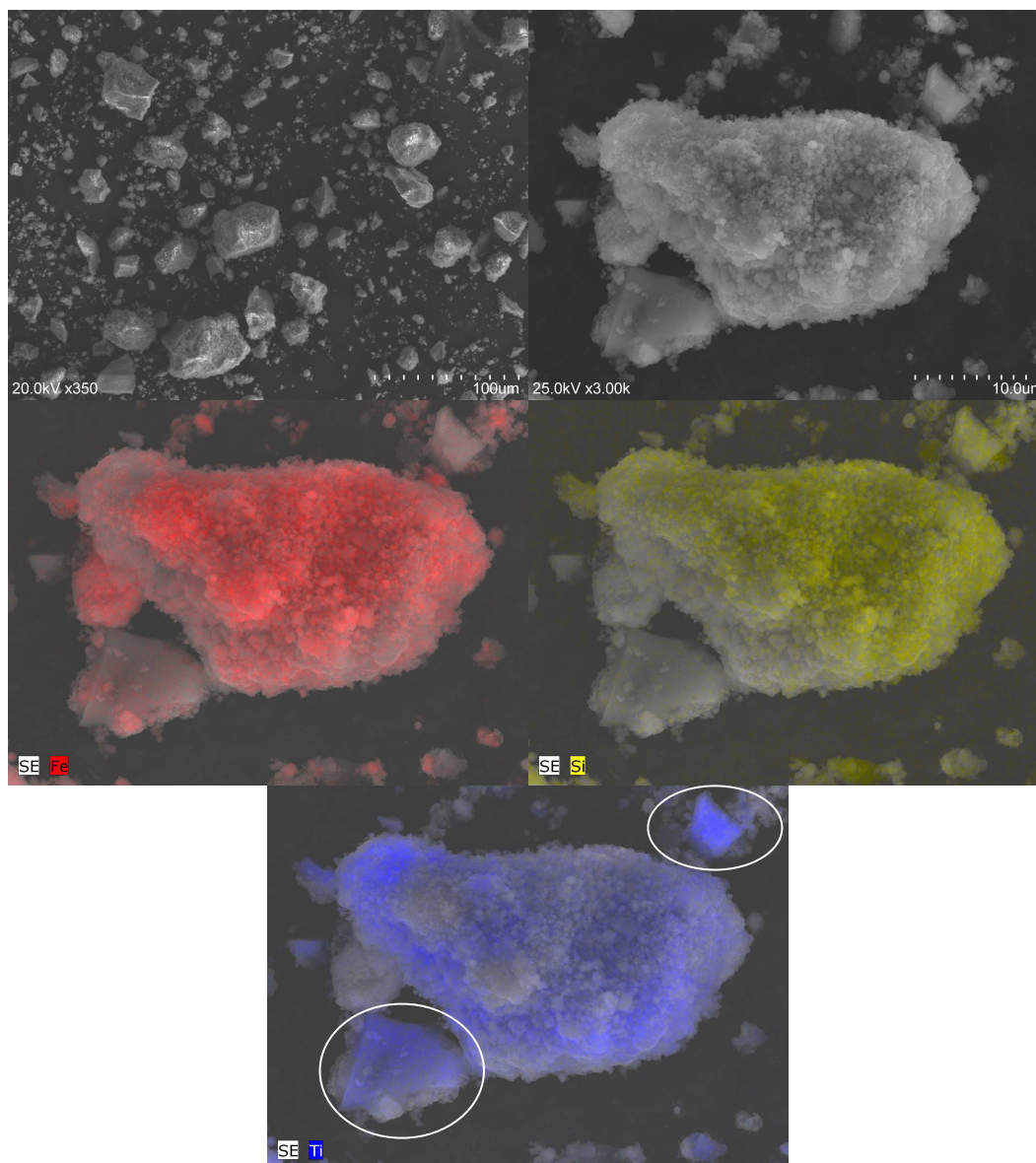


Figura 8.10. Imágenes de SEM (arriba) y mapeo EDX (centro y abajo) para CAT2.1.

Se observa, de forma más clara en la micrografía con menor aumento, la existencia de agregados con formas y dimensiones variables. La distribución de Fe, Si y Ti en las partículas fue analizada mediante EDX, mostrándose en la Figura 8.10 (centro y abajo) el escaneo del área seleccionada en la micrografía de mayor aumento. En la misma se observa que en el aglomerado examinado la concentración de Fe (rojo) y de Si (amarillo) es uniforme, mientras que la concentración de Ti (azul) es algo más variable. Sin embargo, el análisis elemental de

EDX de otros aglomerados refleja una menor concentración de Fe y una mayor concentración de Ti. Así, mientras que el porcentaje de Si fue en todas las partículas analizadas próximo al 2%, el de Fe varió entre 17-50% y el de Ti entre 17-52%. En el escaneo de Ti se observan aglomerados con una mayor concentración de dicho elemento (zonas rodeadas). A la vista de dichos aglomerados en la micrografía de mayor tamaño (arriba e izquierda), las mismas estarían relacionadas con un mayor crecimiento de los cristales de anatasa. En conclusión, estos resultados indican que el material CAT2.1 presenta una gran heterogeneidad.

- Actividad fotocatalítica

Para determinar la actividad catalítica de CAT2.1 se llevó a cabo una experiencia de degradación de ATN (5 mgL^{-1}) en disolución acuosa trabajando con una dosis de catalizador de $0,4 \text{ gL}^{-1}$ a pH 7 (tampón fosfato $0,01 \text{ M}$), empleando luz negra. Tras 30 minutos de contacto en la oscuridad (periodo de adsorción) y dos horas de fotoexposición, no hubo disminución alguna en la concentración de ATN, lo que indica que tanto la adsorción del contaminante sobre CAT2.1 como su oxidación fotocatalítica fueron despreciables. Además de lo anterior, el contenido en COT en disolución aumentó de forma notable, lo que indica que el material CAT2.1 posee materia orgánica que pasa a disolución. Teniendo en cuenta estos resultados, el material preparado no parece ser idóneo en la detoxificación de aguas mediante fotocatalisis.

Estos resultados difieren claramente de los obtenidos en el trabajo de Xu y col. [18] en el que, si bien el óxido Fe_3O_4 se preparó mediante co-precipitación empleando sales de Fe(II) y Fe(III) en cantidades estequiométricas a pH 11 (es decir, no se empleó un óxido comercial), el resto de los pasos seguidos en la preparación del catalizador CAT2.1 han sido los referidos por dichos autores.

Xu y col. determinaron la fotoactividad del catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ empleando como compuesto de prueba el colorante azoico Naranja II en concentración $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($\approx 17,5 \text{ mgL}^{-1}$), una dosis de catalizador de $0,5 \text{ gL}^{-1}$ y luz UV. Aunque no se especifica el tipo de radiación que se emplea (UVA/B/C) ni su intensidad, el hecho de que el fotorreactor fuera de cuarzo hace pensar que se pudiera tratar de radiación que comprende UVC.

De acuerdo con los autores, la velocidad a la que es eliminado el Naranja II al emplear catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ preparado es muy elevada y sólo ligeramente inferior a la obtenida empleando TiO_2 P25, aspecto este último que resulta sorprendente; no se muestran resultados ni se menciona en el texto la existencia o no de fotólisis directa del colorante; no se analiza el paso de Fe a disolución ni el contenido en COT a lo largo del proceso; finalmente, en el difractograma de rayos X del material $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ no se observa el pico a $35,7^\circ$, característico de la magnetita.

En conclusión, no puede determinarse la/s causa/s de las discrepancias observadas en la actividad del material CAT2.1 preparado en este trabajo y el catalizador obtenido por Xu y col. [18].

c) Catalizador 2.2 (CAT2.2)

- Síntesis

A continuación se describe el método de preparación seguido para la síntesis del material denominado CAT2.2, en el que para la obtención de las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se ha seguido el procedimiento propuesto por Álvarez y col. en el año 2010 [36]; y para la preparación del sol de TiO_2 y de las partículas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ el propuesto por Xu y col. [18]. El método de preparación se muestra de forma esquemática en la Figura 8.11.

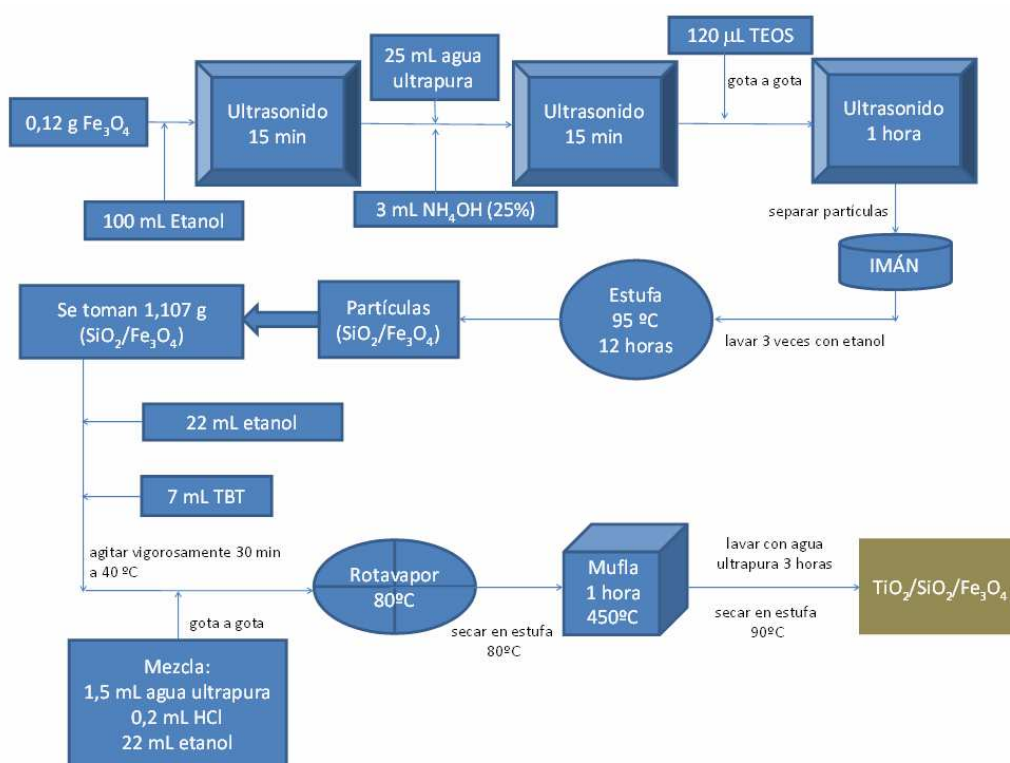


Figura 8.11. Esquema del procedimiento seguido en la síntesis de CAT2.2.

En primer lugar se llevó a cabo el recubrimiento de las partículas de magnetita comercial (Fe_3O_4) con óxido de silicio (SiO_2), empleando el procedimiento seguido por Álvarez y col. [36] con ligeras modificaciones, obteniendo así las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Para ello, en un matraz se

introducían 0,12 g de magnetita y se dispersaban en 100 mL de etanol (en el trabajo de Álvarez y col. (2010) se empleó isopropanol en lugar de etanol), manteniendo el matraz en el baño de ultrasonidos durante 15 minutos para favorecer la dispersión. A continuación se añadían 25 mL de agua ultrapura y 3 mL de NH_4OH (25%), manteniendo la muestra en el baño de ultrasonidos durante 15 minutos. Pasado ese tiempo se añadían 120 μL de TEOS y volvía a introducirse la mezcla 1 hora en el baño de ultrasonidos. Tras este paso, las partículas se separaban con ayuda de un imán y se lavaban tres veces con etanol, separando entre los lavados las partículas con ayuda del imán. Las partículas de $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ así obtenidas se secaban en la estufa a unos 95 °C (en el trabajo de Álvarez y col. (2010) se secaban a 60 °C). En cada tanda de preparación se obtenía aproximadamente 0,1 g de partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. En las condiciones aplicadas, la relación $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ teórica resulta ser 20:80 (m:m).

Una vez obtenidas las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, la obtención del sol de TiO_2 y el recubrimiento con él del $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se hicieron de forma simultánea, empleando el método sol-gel propuesto por Xu y col. (2005) [18], ya descrito en la preparación del material CAT2.1 y partiendo igualmente de 1,107 g de las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (cantidad obtenida tras realizar al menos once tandas de preparación). En las condiciones aplicadas, las relaciones másicas teóricas $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ empleadas resultan ser 60:8:32 y 65:35, respectivamente.

- Caracterización

El análisis realizado por el SAIUEx indica que la superficie específica BET de la muestra CAT2.2 es de 50,3 m^2g^{-1} .

Del análisis mediante difracción de rayos X del material CAT2.2 se ha obtenido el difractograma que se muestra en la Figura 8.12 del que, teniendo en cuenta los difractogramas correspondientes a los cristales de anatasa (JCPDS nº 21-1272), rutilo (JCPDS nº 21-1276) y magnetita (JCPDS nº 19-0629) puros, se deduce la presencia de cristales de anatasa y magnetita.

Por otra parte, a partir de la intensidad de las líneas de difracción y con ayuda del software que posee el equipo, se ha determinado de forma semicuantitativa el porcentaje de las diferentes fases. Teniendo en cuenta la altura de los picos en el difractograma correspondiente a CAT2.2 se ha estimado que las fases cristalinas son en un 37,3% anatasa y en un 62,7% magnetita. Estos porcentajes difieren de los esperados de acuerdo con el contenido teórico de los óxidos ($\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 65:35), lo que indicaría que sólo una parte del TBT empleado en la síntesis ha hidrolizado, condensado y cristalizado hasta la formación de TiO_2 anatasa.

Además, seleccionando el pico de mayor intensidad para cada fase cristalina (35,7° para magnetita y 25,5° para anatasa), mediante la aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer (ec.

8.7) se ha estimado un tamaño medio de los cristales de anatasa de 12,2 nm y de 49,1 nm en el caso de los cristales de magnetita.

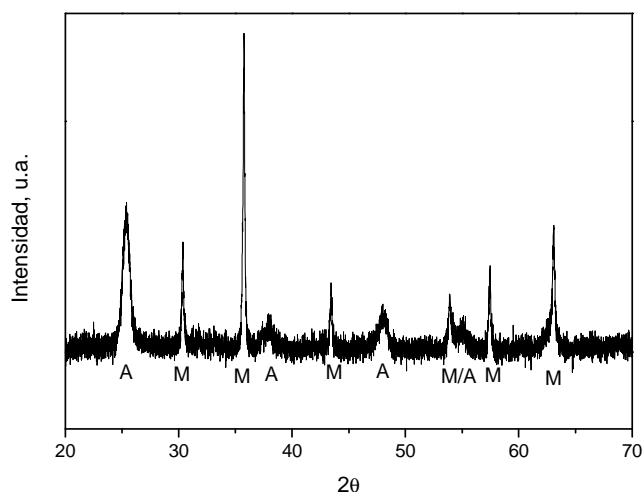


Figura 8.12. Difractograma correspondiente a CAT2.2.

La morfología superficial del material CAT3.2 también fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido, mostrándose en la Figura 8.13 dos de las imágenes más representativas. La micrografía con menor aumento refleja la heterogeneidad del material CAT3.2, constituido por aglomerados con formas y dimensiones variables, pudiéndose distinguir entre partículas de polvo fino y partículas de mayor tamaño. Una de estas últimas partículas es la que se puede ver en el área seleccionada en la micrografía de mayor aumento. La distribución de Fe, Si y Ti en dicha partícula fue analizada mediante EDX, mostrándose los resultados en la Figura 8.13 (centro y abajo). En este caso, la distribución de Fe (rojo) en el aglomerado seleccionado parece ser menos uniforme que la de Si (amarillo) y Ti (azul). El análisis semicuantitativo multipunto realizado en uno de los aglomerados de mayor tamaño mostró porcentajes de Fe comprendidos entre 1-28% y porcentajes de Ti entre 31-70%, mientras que el porcentaje de Si fue prácticamente constante e inferior al 1,5%, resultados que confirman la heterogeneidad del material.

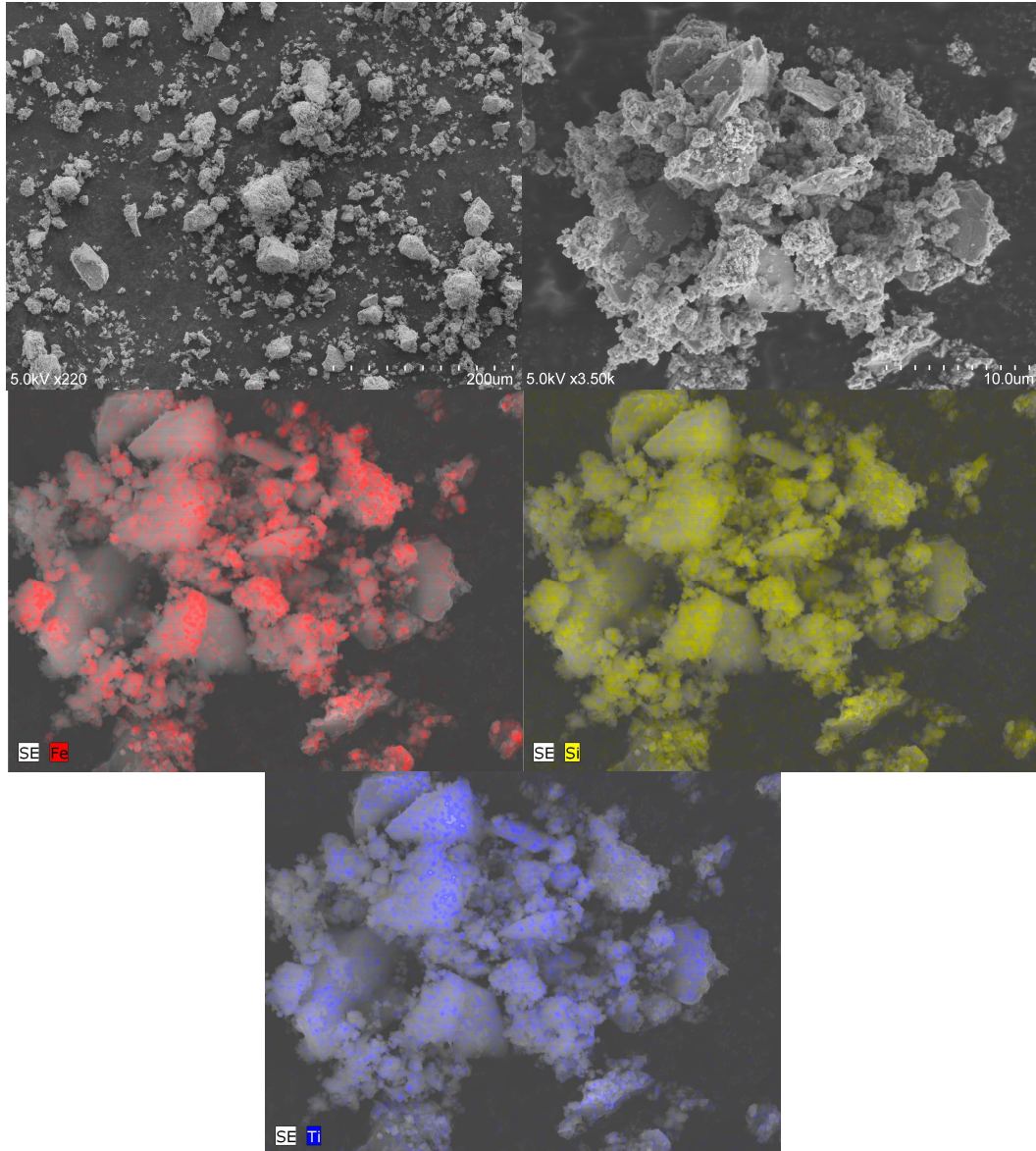


Figura 8.13. Imágenes de SEM (arriba) y mapeo EDX (centro y abajo) para CAT2.2.

- Actividad fotocatalítica

Para determinar la actividad catalítica de CAT2.2 se llevó a cabo una experiencia de degradación de ATN (5 mgL^{-1}) en disolución acuosa trabajando con una dosis de CAT2.2 de $0,4 \text{ gL}^{-1}$ a pH 7 (tampón fosfato $0,01 \text{ M}$), empleando luz negra. Tras 30 minutos de contacto en la oscuridad (periodo de adsorción) y dos horas de fotoexposición, no se observó disminución alguna en la concentración de ATN, lo que indica que tanto la adsorción del contaminante sobre CAT2.2 como su oxidación fotocatalítica fueron despreciables. Además de lo anterior, el contenido en COT en disolución aumentó (aunque en menor grado que al emplear el material

CAT2.1, lo que podría estar relacionado, al menos en parte, con la ausencia de DSS en la preparación de $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ en CAT2.2), lo que indica que en el material CAT2.2 quedan restos de materia orgánica que pasan a disolución. Teniendo en cuenta estos resultados, el material preparado no parece ser idóneo en la detoxificación de aguas mediante fotocatalisis.

d) Catalizador 3.1 (CAT3.1)

- Síntesis

A continuación se describe el método de preparación seguido en la síntesis del material denominado CAT3.1, basado en el propuesto por Liu y col. en el año 2011 [32] y mostrado de forma esquemática en la Figura 8.14.

En primer lugar se llevó a cabo el recubrimiento de las partículas de magnetita comercial (Fe_3O_4) con óxido de silicio (SiO_2), obteniendo así las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Para ello, a un matraz conteniendo 0,1 g de Fe_3O_4 se añadieron 80 mL de etanol, 20 mL de agua ultrapura y 1 mL de NH_4OH (28%), manteniendo la mezcla en el baño de ultrasonidos durante 30 minutos para favorecer la dispersión del Fe_3O_4 . A continuación se añadían, gota a gota con ayuda de una micropipeta y agitando la mezcla vigorosamente, 22,5 μL de TEOS, manteniendo la mezcla en agitación durante seis horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se separaban con ayuda de un imán, se lavaban con agua ultrapura tres veces (recuperando tras cada lavado las partículas con el imán), se secaban a vacío en un rotavapor a 50 °C durante doce horas y, finalmente, en la estufa a 90 °C.

En estas condiciones, atendiendo a las cantidades empleadas de Fe_3O_4 y de TEOS (siendo el peso molecular y la densidad de este último 208,3 g mol^{-1} y 0,933 g mL^{-1} , respectivamente), se obtienen teóricamente partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con un contenido en SiO_2 del 6% en peso ($\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 6:94, m:m). En cada tanda de preparación se obtenía aproximadamente 0,1 g de partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Una vez obtenidas las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se llevó a cabo la obtención del sol de TiO_2 y el recubrimiento con él del $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Para ello, en un matraz se introducían 0,15 g de las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (cantidad obtenida tras realizar al menos dos tandas de preparación) y 40 mL de etanol. La mezcla se mantenía en el baño de ultrasonidos durante 30 minutos para asegurar la dispersión de las partículas. A continuación se añadían los volúmenes de TBT y ácido acético (HAc) necesarios para obtener una relación $\text{TiO}_2:(\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4) \sim 50:50$ en peso en el material final (relación que conduce a los mejores resultados en términos de actividad fotocatalítica de acuerdo con Liu y col. [32]), es decir, para obtener $\sim 0,15$ g de TiO_2 ,

manteniendo una relación de volúmenes TBT:HAc 5:1. Estos volúmenes resultaron ser de 0,64 mL TBT y 0,128 mL HAc.

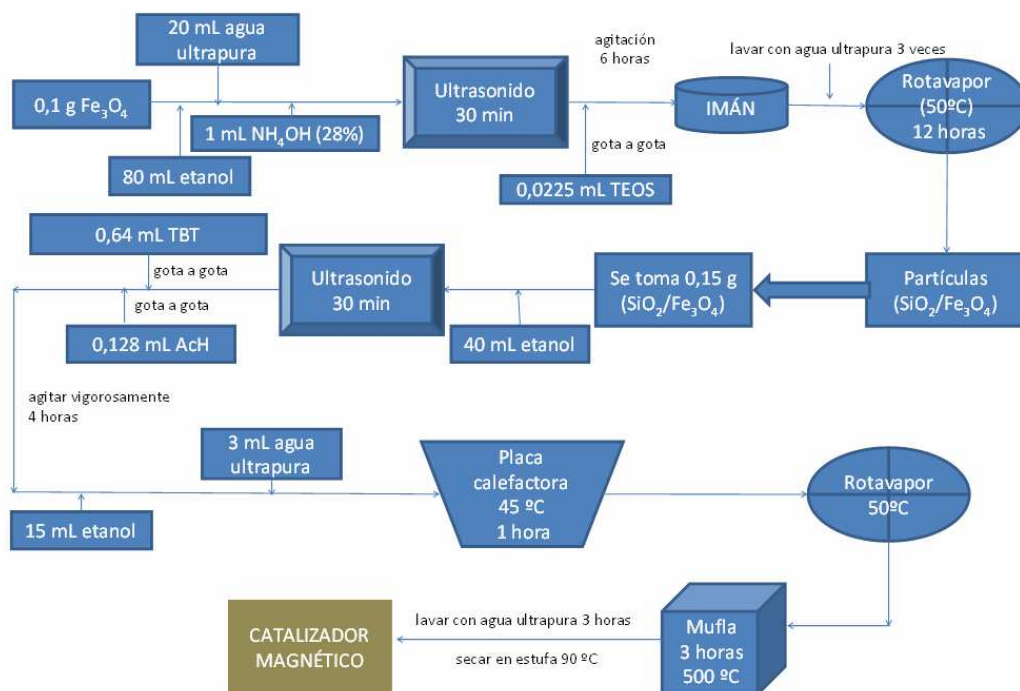


Figura 8.14. Esquema del procedimiento seguido en la síntesis de CAT3.1.

Los volúmenes de TBT y HAc se añadían gota a gota con ayuda de una micropipeta y en ese orden, manteniendo la mezcla en agitación vigorosa durante cuatro horas. Transcurrido ese tiempo, se añadían 15 mL de etanol y 3 mL de agua ultrapura y se calentaba la mezcla a 45 °C durante una hora en una placa calefactora y con agitación mecánica. El producto final se llevaba al rotavapor a 50 °C durante varias horas hasta la separación de las fases. Las partículas de $\text{TiO}_2(\text{amorfo})/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se calcinaban en el horno mufla a 500 °C durante tres horas, para obtener las partículas $\text{TiO}_2(\text{cristalino})/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. En las condiciones aplicadas, las relaciones másicas teóricas $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ empleadas resultan ser 50:3:47 y 51:49, respectivamente.

Finalmente, las partículas se lavaban con agua ultrapura y en agitación mecánica durante tres horas, se recuperaban con ayuda de un imán y se secaban en la estufa a 90 °C durante doce horas.

- *Caracterización*

El análisis realizado por el SAIUEx indica que la superficie específica BET de la muestra CAT3.1 es de $64,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Del análisis mediante difracción de rayos X del material CAT3.1 se ha obtenido el difractograma que se muestra en la Figura 8.15 del que, teniendo en cuenta los difractogramas correspondientes a los cristales de anatasa (JCPDS nº 21-1272), rutilo (JCPDS nº 21-1276) y magnetita (JCPDS nº 19-0629) puros, se deduce la presencia de cristales de anatasa y magnetita. Con picos de baja intensidad y algunos ellos difusos, también parece existir $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la muestra.

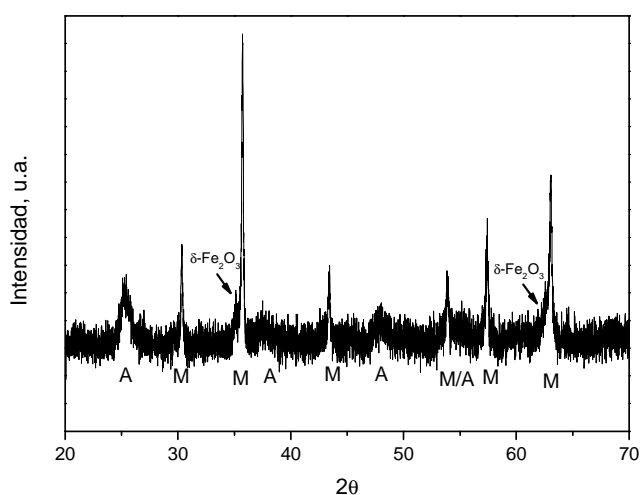


Figura 8.15. Difractograma correspondiente a CAT3.1.

Por otra parte, a partir de la intensidad de las líneas de difracción y con ayuda del software que posee el equipo, se ha determinado de forma semicuantitativa el porcentaje de las diferentes fases cristalinas. Según los datos aportados por el SAIUEx, teniendo en cuenta la altura de los picos en el difractograma correspondiente a CAT3.1 se ha estimado que las fases cristalinas son en un 32,1% magnetita, en un 22,5% anatasa y en un 45,4% $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Llama la atención la presencia de esta última fase, no observada en el resto de materiales preparados. Como se expondrá en el apartado dedicado a la comparación de los distintos materiales, la formación de $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (que procedería de una oxidación parcial de la magnetita) podría ser consecuencia de la baja relación $\text{SiO}_2\text{:Fe}_3\text{O}_4$ empleada (6:94), que resultaría insuficiente para

crear un recubrimiento que permita proteger por completo el núcleo de magnetita frente a la oxidación.

Finalmente, seleccionando el pico de mayor intensidad para cada fase cristalina ($35,7^\circ$ para magnetita y $25,5^\circ$ para anatasa), mediante la aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer (ec. 8.7) se ha estimado un tamaño medio de los cristales de anatasa de 12,2 nm y de 51,7 nm en el caso de los cristales de magnetita.

La morfología del material CAT3.1 se analizó mediante SEM, mostrándose en la Figura 8.16 (arriba) dos de las micrografías obtenidas del mismo.

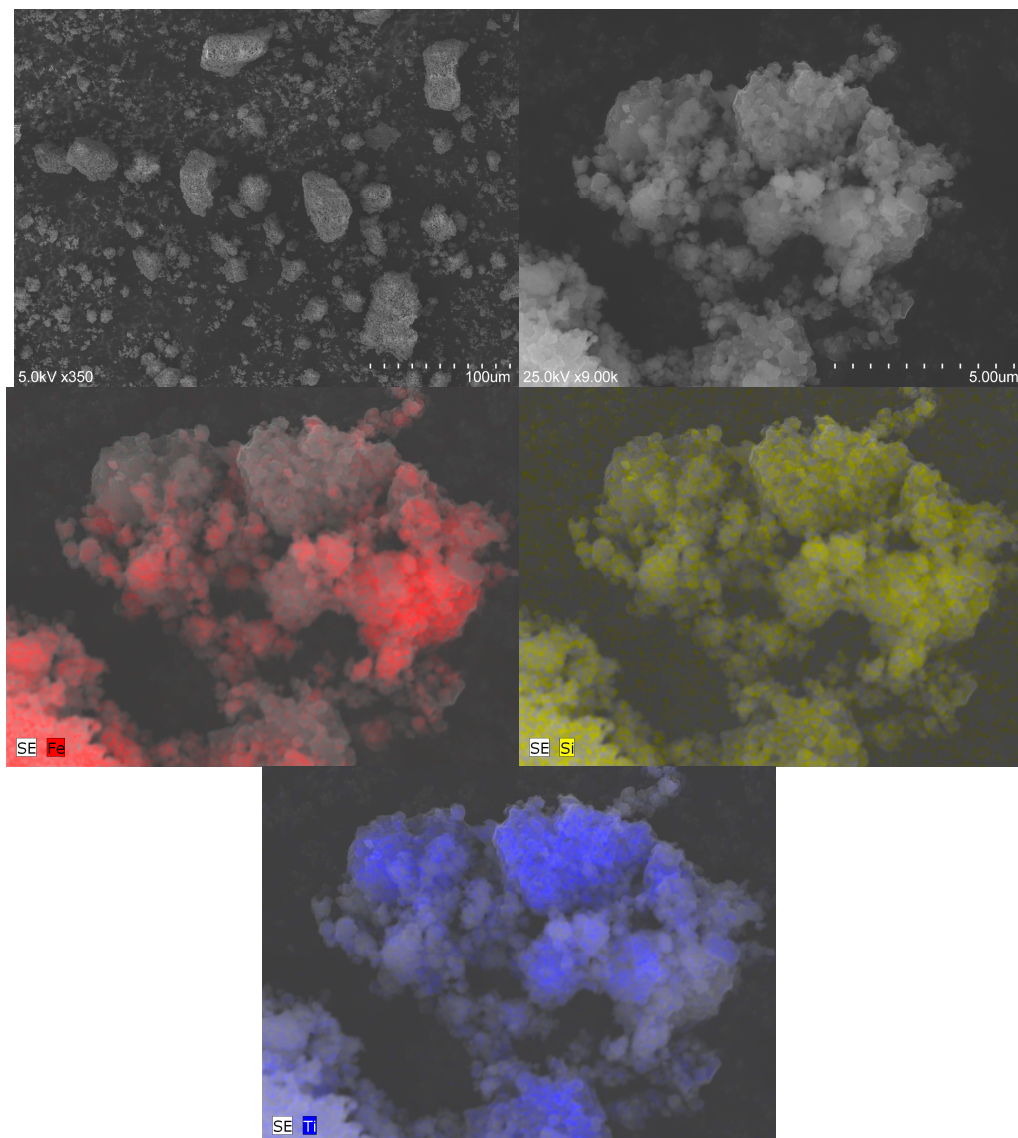


Figura 8.16. Imágenes de SEM (arriba) y mapeo EDX (centro y abajo) para CAT3.1.

En la micrografía con menor aumento se puede observar cómo el material CAT3.1 está constituido por aglomerados con diferente forma y tamaño. En la micrografía con mayor aumento se muestra con más detalle la estructura superficial de uno de estos aglomerados, observándose que está constituido por partículas más pequeñas. En algunas de estas partículas parece intuirse el núcleo más denso rodeado de una capa de apariencia más esponjosa, que podría representar el corazón magnético con la cobertura $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. En lo que respecta al análisis elemental de Fe, Si y Ti mediante EDX, en la Figura 8.16 (centro y abajo) se muestra el escaneo de los aglomerados mostrados en la micrografía de mayor aumento. En la misma se observa una cierta uniformidad en la concentración de Fe (rojo), Ti (azul) y Si (amarillo), algo mayor para este último elemento. Así, el análisis semicuantitativo multipunto realizado en dicho aglomerado indica que el porcentaje de Si fue constante (un 0,6%), el de Fe varió entre 10-32% y el de Ti entre 20-41%.

- Actividad fotocatalítica

Para determinar la actividad catalítica de CAT3.1 se llevó a cabo una experiencia de degradación de ATN (5 mgL^{-1}) en disolución acuosa trabajando con una dosis de catalizador de $0,2 \text{ gL}^{-1}$ a pH 7 (tampón fosfato $0,01 \text{ M}$), empleando luz negra. Tras 30 minutos de contacto en la oscuridad no se observó reducción en la concentración de ATN, por lo que puede descartarse la adsorción del compuesto sobre CAT3.1, en estas condiciones. En lo que respecta al tratamiento fotocatalítico, la concentración de contaminante disminuyó lentamente a lo largo del tiempo de fotoexposición, alcanzándose una conversión del 8% al cabo de dos horas, lo que sería indicativo de una cierta actividad fotocatalítica del material CAT3.1. Por su parte, el contenido en COT se mantuvo prácticamente constante, lo que significaría que en CAT3.1 apenas quedan restos de materia orgánica procedentes del proceso de síntesis que puedan pasar a disolución.

Sin embargo, llama la atención la diferencia de actividad observada entre el catalizador obtenido en este trabajo y el obtenido en las mismas condiciones por Liu y col. [32], por lo que a continuación se comentan algunos aspectos que podrían explicar, en mayor o menor medida, la desviación observada.

En el trabajo de Liu y col. (2011), no se parte de magnetita comercial, sino que se prepara a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y acetato sódico disueltos en etilenglicol, por tratamiento de dicha mezcla en autoclave a 200°C . Otra desviación respecto del trabajo de estos autores es que la calcinación de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ la realizaron en atmósfera de N_2 , mientras que en este trabajo se ha realizado en atmósfera de aire. En atmósfera inerte la posible oxidación de la magnetita por defecto de SiO_2 no tiene lugar.

En el estudio de actividad fotocatalítica realizado por Liu y col. se utiliza como compuesto de prueba el colorante de tipo xanteno rodamina B en concentración 10 mgL^{-1} en agua ultrapura no tamponada. Como fuente de luz se emplea una lámpara de mercurio de alta presión de elevada potencia (500W) situada sobre el recipiente que contiene la disolución a tratar. Si bien en el trabajo se indica que dicha lámpara emite a 365 nm, el espectro típico de estas lámparas presenta otros picos de emisión a 313, 436 y 546 nm, siendo la intensidad de los picos a 365 y 546 nm muy similar [41]. Dado que la lámpara se sitúa sobre el vaso que contiene la disolución, no existe un filtrado de la radiación y toda la radiación emitida por la lámpara puede llegar al seno de reacción. En lo que respecta a la rodamina B, su espectro de absorción en disolución acuosa indica que este colorante absorbe radiación en el espectro UV-visible, presentando un máximo de absorbancia a $\sim 550 \text{ nm}$ [42]. Por tanto, no puede descartarse la posible fotólisis directa del colorante sobre todo en la zona visible próxima a 550 nm, longitud de onda a la que existe un máximo de emisión de la lámpara y de absorción de la rodamina B. Sin embargo, dicha posibilidad no parece haber sido tenida en cuenta ni es mencionada en el estudio realizado por Liu y col (2011).

Por otra parte, estos autores emplearon dosis de catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ comprendidas entre 0,5 y $2,5 \text{ gL}^{-1}$, muy superiores a la dosis de CAT3.1 aplicada en este trabajo ($0,2 \text{ gL}^{-1}$), siendo probablemente éste uno de los motivos (entre otros tales como las características del material preparado y la naturaleza del adsorbato), por el cual en la etapa de adsorción en la oscuridad obtienen reducciones del 20-90% en la concentración del colorante en disolución. La elevada adsorción también puede estar relacionada con la elevada superficie específica BET del catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ preparado por Liu y col. (2011). Así, el análisis del catalizador en el que la relación en peso $\text{TiO}_2:(\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4)$ fue similar a la aplicada en este trabajo (50:(50)), revela una S_{BET} de $495,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mientras que CAT3.1 presenta una S_{BET} muy inferior, de $64,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Puesto que se han empleado las mismas relaciones másicas de precursores y el mismo procedimiento de síntesis, se desconoce el porqué de esta desviación tan marcada.

Pese a lo expuesto en los párrafos anteriores, el material CAT3.1 fue, de entre los sintetizados hasta el momento, el único que presentó una cierta actividad fotocatalítica y apenas aportó COT a la disolución, por lo que se decidió seleccionar el método de recubrimiento de las partículas de $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con TiO_2 propuesto por estos autores para continuar el estudio, no así el método de recubrimiento del Fe_3O_4 con SiO_2 .

e) Catalizador 3.2 (CAT3.2)

- Síntesis

En primer lugar se llevó a cabo el recubrimiento de las partículas de magnetita comercial (Fe_3O_4) con óxido de silicio (SiO_2), obteniendo así las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Para ello se siguió el procedimiento propuesto por Álvarez y col. (2010) [36], descrito en la preparación del material CAT2.2. En las condiciones aplicadas, la relación $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ teórica resulta ser 20:80 (m:m).

Una vez obtenidas las partículas $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, la obtención del sol de TiO_2 y el recubrimiento con él del $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se llevó a cabo empleando el método sol-gel seguido por Liu y col. (2011) [32] y descrito en la preparación del material CAT3.1, para obtener partículas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con un contenido $\text{TiO}_2:(\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4) \sim 50:50$ en peso en el material final. En las condiciones aplicadas, las relaciones másicas teóricas $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ empleadas resultan ser 50:10:40 y 55:45, respectivamente.

El procedimiento seguido para la preparación de CAT3.2 se muestra esquematizado en la Figura 8.17.

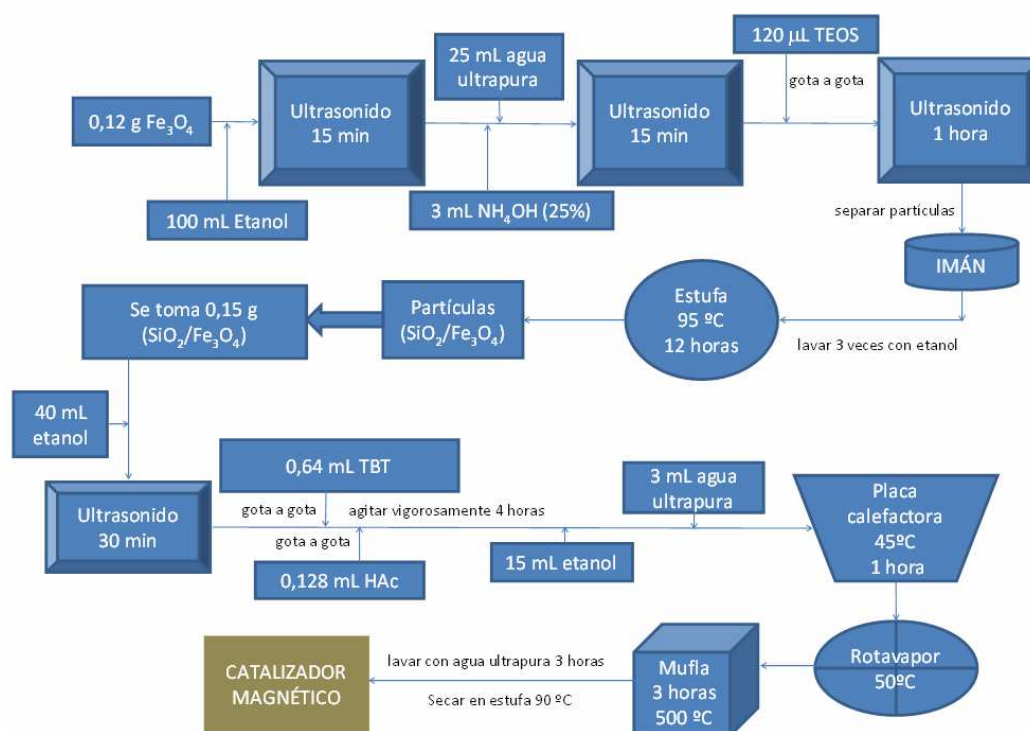


Figura 8.17. Esquema del procedimiento seguido en la síntesis de CAT3.2.

- Caracterización

El análisis de superficie específica realizado por el SAIUEx indica que la superficie específica BET de la muestra CAT3.2 es de $35,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, sensiblemente inferior a la correspondiente a CAT3.1.

Del análisis mediante difracción de rayos X del material CAT3.2 se ha obtenido el difractograma que se muestra en la Figura 8.18 del que, teniendo en cuenta los difractogramas correspondientes a los cristales de anatasa (JCPDS nº 21-1272), rutilo (JCPDS nº 21-1276) y magnetita (JCPDS nº 19-0629) puros, se deduce la presencia de cristales de anatasa y magnetita. A diferencia de lo observado en CAT3.1, no aparecen los picos correspondientes a $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

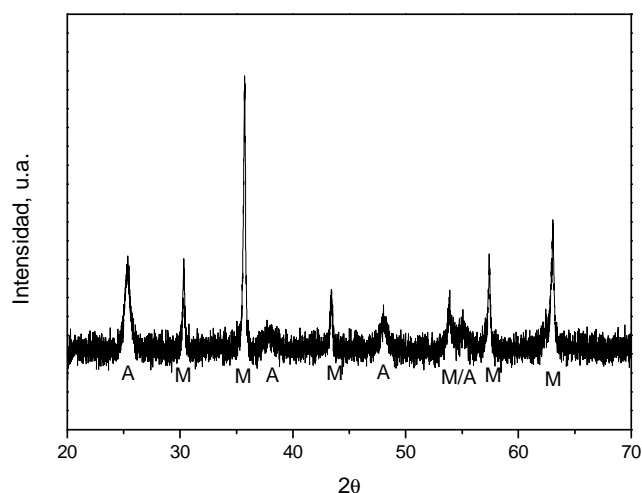


Figura 8.18. Difractograma correspondiente a CAT3.2.

Por otra parte, a partir de la intensidad de las líneas de difracción y con ayuda del software que posee el equipo, se ha determinado de forma semicuantitativa el porcentaje de las diferentes fases. Según los datos aportados por el SAIUEx, teniendo en cuenta la altura de los picos en el difractograma correspondiente a CAT3.2 se ha estimado que las fases cristalinas son en un 38,1% anatasa y en un 61,9% magnetita. Estos porcentajes difieren de los esperados de acuerdo con el contenido teórico de los óxidos ($\text{TiO}_2\text{:Fe}_3\text{O}_4$ 55:45), lo que indicaría que sólo una parte del TBT empleado en la síntesis ha hidrolizado, condensado y cristalizado hasta la formación de TiO_2 anatasa.

Finalmente, seleccionando el pico de mayor intensidad para cada fase cristalina ($35,7^\circ$ para magnetita y $25,5^\circ$ para anatasa), mediante la aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer (ec.

8.7) se ha estimado un tamaño medio de los cristales de anatasa de 16,4 nm (sensiblemente superior al correspondiente a CAT3.1), y de 41,7 nm en el caso de los cristales de magnetita.

La morfología superficial del material CAT3.2 se determinó mediante SEM, mostrándose en la Figura 8.19 (arriba) dos de las micrografías más representativas de entre las obtenidas.

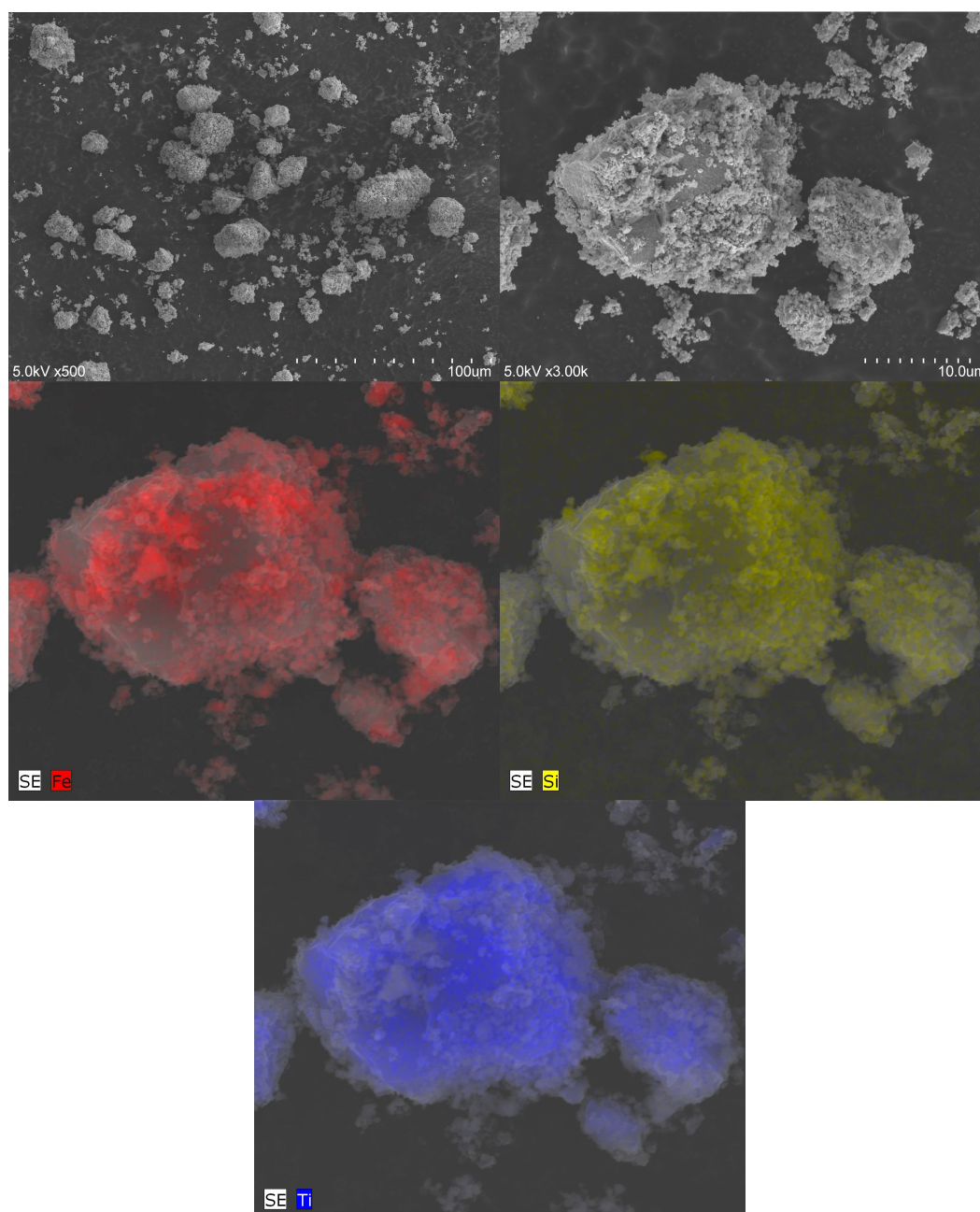


Figura 8.19. Imágenes de SEM (arriba) y mapeo EDX (centro y abajo) para CAT3.2.

La micrografía de menor aumento revela la heterogeneidad del material, observándose aglomerados de diferente tamaño. El área de la micrografía realizada con mayor aumento se analizó mediante EDX. El análisis elemental de Fe (rojo), Si (amarillo) y Ti (azul) mostrado en la Figura 8.19 (centro y abajo) indica una distribución uniforme de los mismos en las partículas seleccionadas. Por su parte, el análisis semicuantitativo multipunto elemental realizado en diferentes puntos de un mismo aglomerado y en aglomerados diferentes muestra que el porcentaje de Ti varió entre 32-39%, el de Fe entre 19-30% y el de Si entre un 1-2%. De acuerdo con estos resultados, la variación en los porcentajes tanto de Fe como de Ti resulta ser menor que la obtenida para otros materiales sintetizados en este trabajo.

- Actividad fotocatalítica

Para determinar la actividad catalítica de CAT3.2 se llevaron a cabo experiencias de degradación de ATN (5 mgL^{-1}) en disolución acuosa trabajando con distintas dosis de catalizador ($0,1, 0,4$ y 1 gL^{-1}) a pH 7 en medio fosfato $0,01 \text{ M}$, empleando luz negra. La evolución de la concentración remanente normalizada de ATN a lo largo de estos ensayos se muestra en la Figura 8.20 en la que, a efectos comparativos, también se indican los resultados obtenidos al emplear una dosis de 5 mgL^{-1} de TiO_2 Aeroxide P25.

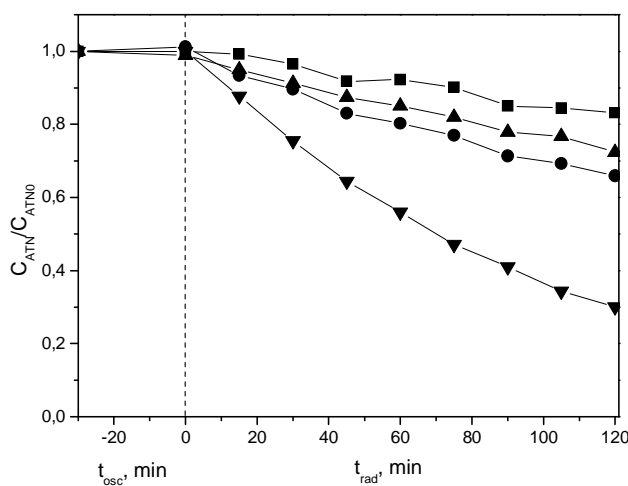


Figura 8.20. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de ATN durante su degradación fotocatalítica empleando CAT3.2. Influencia de la dosis de catalizador. Símbolos: ■ $C_{\text{CAT3.2}} = 0,1 \text{ gL}^{-1}$; ● $C_{\text{CAT3.2}} = 0,4 \text{ gL}^{-1}$; ▲ $C_{\text{CAT3.2}} = 1 \text{ gL}^{-1}$; ▼ $C_{\text{TiO}_2} = 5 \text{ mgL}^{-1}$. Condiciones experimentales: $C_{\text{ATN0}} = 5 \text{ mgL}^{-1}$; pH 7; $l = 0,01 \text{ M}$ (tampón fosfato); $I_0' = 3,1 \times 10^{-7} \text{ einstein s}^{-1}$; $T = 20-25 \text{ }^\circ\text{C}$.

De los resultados mostrados en la figura anterior pueden extraerse algunas conclusiones. Por una parte, en las condiciones ensayadas no tiene lugar la adsorción de ATN sobre CAT3.2. Además, el material presenta actividad fotocatalítica, aunque muy inferior a la correspondiente

al TiO₂ P25, consiguiéndose tras 120 minutos de fotoexposición una reducción en la concentración de ATN del 15, 35 y 28% al emplear dosis de catalizador de 0,1, 0,4 y 1 gL⁻¹, respectivamente. De acuerdo con estos resultados, parece existir una concentración óptima de CAT3.2 en torno a 0,4 gL⁻¹. El hecho de que dosis superiores conduzcan a peores resultados podría estar relacionado con un aumento en la turbidez del medio, de manera que las partículas de catalizador estarían apantallando la llegada de la radiación al seno de reacción, disminuyendo el rendimiento con el que la fotoexcitación del catalizador (reacción (5.1)) tiene lugar y, con ello, la extensión de la oxidación del ATN por parte de los radicales HO· a través de (5.13). Chang y Man observaron un comportamiento similar en su estudio sobre la degradación fotocatalítica de una disolución acuosa de 100 mgL⁻¹ de dimetil ftalato, si bien la dosis óptima del material TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ preparado por estos autores fue de 1,2 gL⁻¹ [31].

A partir del ajuste de los datos de evolución de la concentración de ATN con el tiempo obtenidos en estos ensayos a la ecuación (8.6), se obtuvieron valores de la constante cinética de pseudo-primer orden, k_{obs} , de 0,0017 min⁻¹ ($R^2 = 0,970$), 0,0035 min⁻¹ ($R^2 = 0,993$), y 0,0025 min⁻¹ ($R^2 = 0,995$), para las experiencias realizadas con dosis de CAT3.2 de 0,1, 0,4 y 1,0 gL⁻¹, respectivamente. De acuerdo con estos valores, para alcanzar un mismo porcentaje de reducción de ATN empleando 5 mgL⁻¹ de TiO₂ P25 ($k_{obs} = 0,0102$ min⁻¹) ó 0,4 gL⁻¹ de CAT3.2 ($k_{obs} = 0,0035$ min⁻¹), el empleo de CAT3.2 requiere de un tiempo de fototratamiento aproximadamente 3 veces superior al requerido al emplear TiO₂ P25.

Si bien la actividad de CAT3.2 es moderada y claramente inferior a la del TiO₂ P25, a diferencia de este último el material CAT3.2 puede ser retirado fácilmente del medio por aplicación de un campo magnético, tal como se observa en la Figura 8.21.

El contenido en COT en disolución a lo largo de los ensayos realizados con CAT3.2 se mantuvo prácticamente constante, de lo que se deduce, por una parte que el ATN está siendo transformado en intermedios de reacción (no mineralizado); y por otra, que no existen restos de materia orgánica en el catalizador que puedan pasar a disolución, a diferencia de lo observado al utilizar otros catalizadores preparados.

En lo que respecta a los intermedios de reacción formados, el análisis del contenido en PT al inicio y final de las experiencias de fotocatalisis con CAT3.2 indica que, de forma similar a lo observado en las experiencias realizadas empleando TiO₂ Aeroxide P25, algún/os de los intermedios de reacción formados son de naturaleza fenólica, existiendo una relación directa entre la conversión de ATN alcanzada y el contenido en PT en el medio.



Figura 8.21. Retirada de CAT3.2 con ayuda de un imán.

Por otra parte, la evolución de la concentración de H_2O_2 a lo largo del proceso fotocatalítico empleando $0,4 \text{ gL}^{-1}$ de CAT3.2 y 5 mgL^{-1} de TiO_2 P25 se muestra en la Figura 8.22, en la que se observa claramente la mayor producción de H_2O_2 en la experiencia realizada con TiO_2 P25.

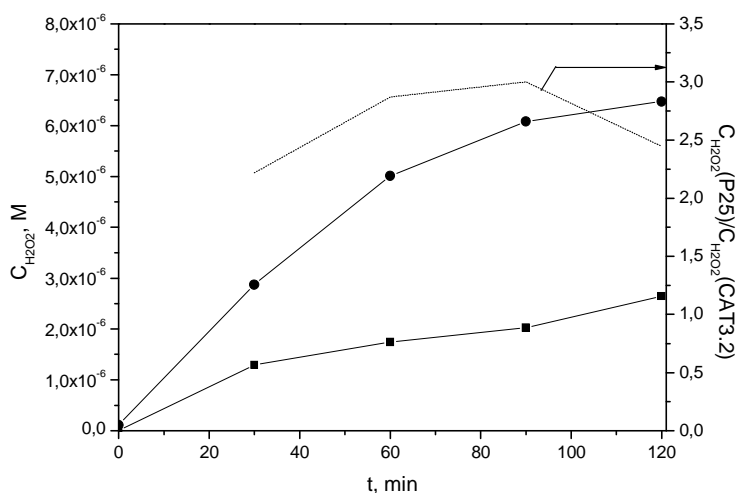


Figura 8.22. Evolución con el tiempo de la concentración de H_2O_2 durante la degradación fotocatalítica de ATN con CAT3.2. Símbolos: ■ $C_{CAT3.2} = 0,4 \text{ gL}^{-1}$; ● $C_{TiO_2} = 5 \text{ mgL}^{-1}$, ... relación de concentraciones. Condiciones experimentales: $C_{ATN_0} = 5 \text{ mgL}^{-1}$; pH 7; $I = 0,01 \text{ M}$ (tampón fosfato); $I_0' = 3,1 \times 10^{-7} \text{ einstein s}^{-1}$; $T = 20-25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 8.22 también se ha representado el valor del cociente entre las concentraciones de H_2O_2 a cada tiempo empleando TiO_2 P25 y CAT3.2, siendo el valor medio de dicho cociente $\sim 3,2$, muy próximo a la relación que existe entre los valores de la constante cinética de pseudo primer orden obtenidos en esas experiencias, de aproximadamente 3. En conclusión, la

fotoexcitación de 5 mgL^{-1} de TiO_2 conduce a la formación de H_2O_2 (y con ello de $\text{HO}\cdot$) en una concentración tres veces superior a la generada en la fotoexcitación de $0,4 \text{ gL}^{-1}$ de CAT3.2.

En lo que respecta a la estabilidad del catalizador CAT3.2, la concentración de iones hierro en disolución a lo largo del proceso se mantuvo por debajo del límite de detección del método analítico empleado, lo que confirma que el recubrimiento de la magnetita con SiO_2 inhibe de forma efectiva la interacción electrónica entre el TiO_2 y el Fe_3O_4 y con ello la fotodisolución del óxido.

Una vez puesta de manifiesto la actividad fotocatalítica y la estabilidad de CAT3.2, dos son los aspectos que claramente deben mejorarse. Por una parte, la actividad del catalizador, lo que tal vez podría conseguirse aumentando el porcentaje de TiO_2 en la muestra si bien, de acuerdo con Liu y col. (2011), el material preparado empleando una relación másica $\text{TiO}_2:(\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4) \sim 50:50$ fue el que presentó mayor actividad [32]; y por otra, la cantidad de catalizador obtenida en la síntesis, ya que el método aplicado permite obtener cantidades tan pequeñas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\sim 0,15 \text{ g}$ por cada síntesis) que hace difícil su empleo a mayor escala.

En relación con el primer aspecto, para determinar la influencia de la relación $\text{TiO}_2:(\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4)$ en la eficacia del catalizador se prepararon dos nuevas muestras, siguiendo el mismo procedimiento que el empleado en la obtención de CAT3.2 pero trabajando con relaciones másicas $\text{TiO}_2:(\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4) \sim 30:70$ (CAT3.2(30/70)); y $\text{TiO}_2:(\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4) \sim 70:30$ (CAT3.2(70/30)).

El procedimiento seguido en la preparación de CAT3.2(30/70) y CAT3.2(70/30) se muestra de forma esquemática en la Figura 8.23 y la Figura 8.24, respectivamente. En las condiciones ensayadas, las relaciones másicas teóricas $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ aplicadas resultan ser 30:14:56 y 35:65, para CAT3.2(30/70); y 70:6:24 y 75:25 para CAT3.2(70/30). Obsérvese que estos procedimientos se diferencian del correspondiente a CAT3.2 ($\text{TiO}_2:(\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4) \sim 50:50$, Figura 8.17) únicamente en las cantidades de TBT y HAc empleadas.

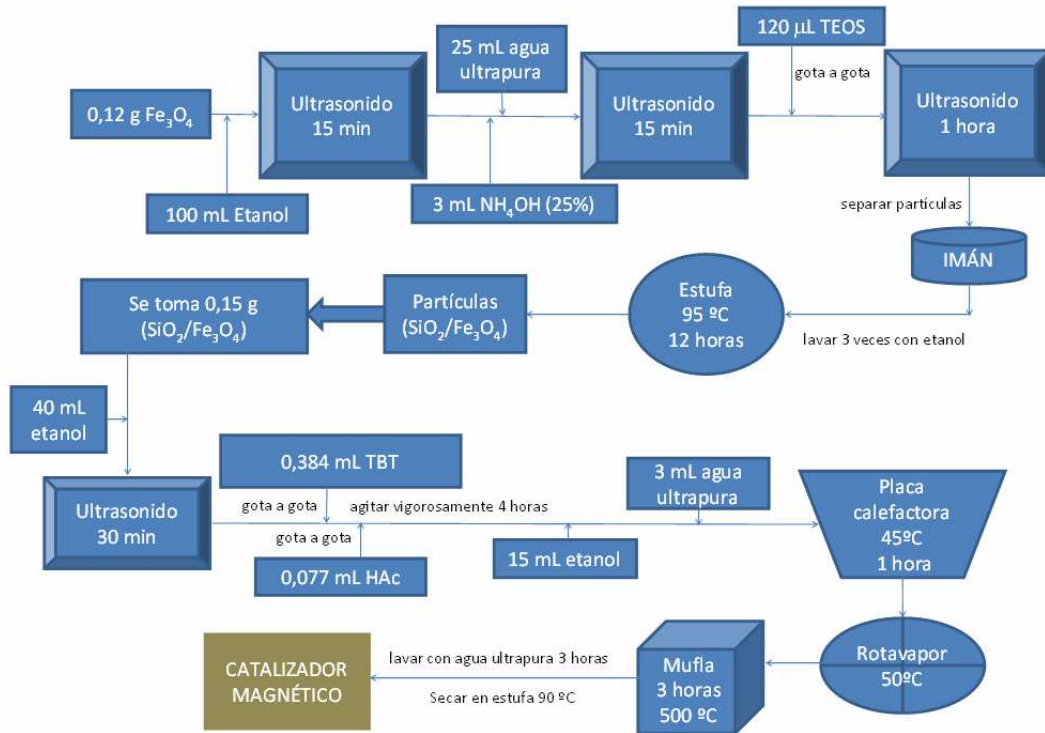


Figura 8.23. Esquema del procedimiento seguido en la síntesis de CAT3.2(30/70).

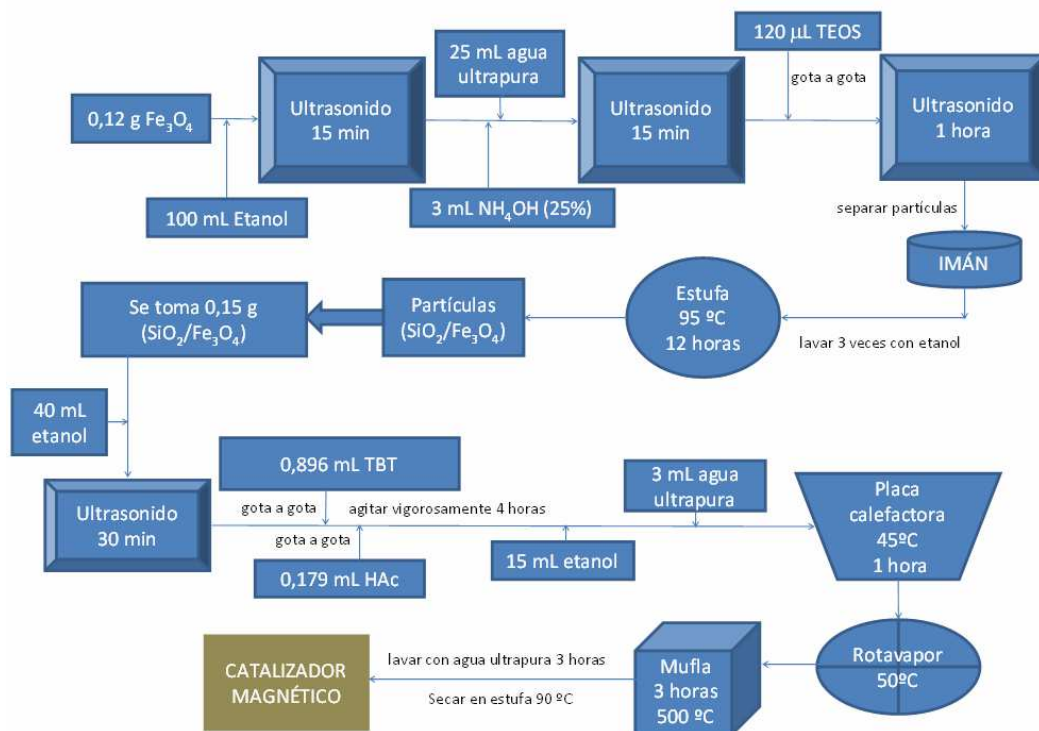


Figura 8.24. Esquema del procedimiento seguido en la síntesis de CAT3.2(70/30).

Una vez sintetizados CAT3.2(30/70) y CAT3.2(70/30), se determinó su actividad fotocatalítica empleando ATN (5 mgL^{-1}) en disolución acuosa de pH 7 (tampón fosfato $0,01 \text{ M}$), aplicando una dosis de catalizador de $0,4 \text{ gL}^{-1}$.

Los resultados indican que el empleo de CAT3.2(30/70) y CAT3.2(70/30) conduce, tras dos horas de tratamiento, a reducciones de la concentración de ATN del 10% y del 5%, respectivamente, muy inferiores a la reducción obtenida con CAT3.2(50/50) en iguales condiciones de operación (35%; ver Figura 8.20). Más aún, a lo largo del ensayo en el que se empleó CAT3.2(70/30) el contenido en COT en disolución aumentó en 4 mgL^{-1} , lo que podría indicar que dicho COT procede de la etapa de recubrimiento del $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con TiO_2 en la que se ha empleado una mayor cantidad de TBT y HAc. La materia orgánica no estaría siendo eliminada por completo ni durante la calcinación a 500°C ni durante los lavados posteriores con agua. Este aspecto podría ser, al menos en parte, responsable de la prácticamente nula eliminación de ATN observada al emplear CAT3.2(70:30), pues podría ocurrir que la materia orgánica que pasa del catalizador al seno de la disolución compita con el ATN por los radicales HO generados, inhibiendo así su degradación.

Teniendo en cuenta estos resultados puede concluirse que de los catalizadores preparados en esta serie siguiendo para la obtención de $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ el procedimiento descrito por Álvarez y col (2010) [36]; y el método de Liu y col (2011) para el recubrimiento con TiO_2 [32], aquél en el que el porcentaje en peso $\text{TiO}_2:(\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4)$ empleado en la síntesis fue de 50:50 es el que presenta una mayor actividad fotocatalítica. Porcentajes distintos (superiores e inferiores) conducen a una pérdida de actividad, aspecto que se discutirá más adelante al comparar todos los catalizadores preparados.

Como se comentó en párrafos anteriores, el segundo aspecto a mejorar es la cantidad de catalizador obtenida en la preparación, ya que el procedimiento seguido en la preparación de CAT3.2 (Figura 8.17) sólo permite obtener $\sim 0,15 \text{ g}$ de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ por cada síntesis. Este aspecto se presenta y discute en el siguiente apartado.

f) Catalizador 3.2 empleando el doble de reactivos en su preparación (CAT3.2($\times 2$))

- Síntesis

Con vistas a poder obtener una mayor cantidad de CAT3.2 durante la síntesis, se llevó a cabo la preparación del catalizador de forma idéntica a la descrita para CAT3.2 pero empleando el doble de cantidad de cada reactivo, dispersante, etc., en la preparación. El procedimiento seguido se muestra de forma esquemática en la Figura 8.25. En las condiciones ensayadas y al

igual que en CAT3.2, las relaciones másicas teóricas $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ empleadas resultan ser 50:10:40 y 55:45, respectivamente.

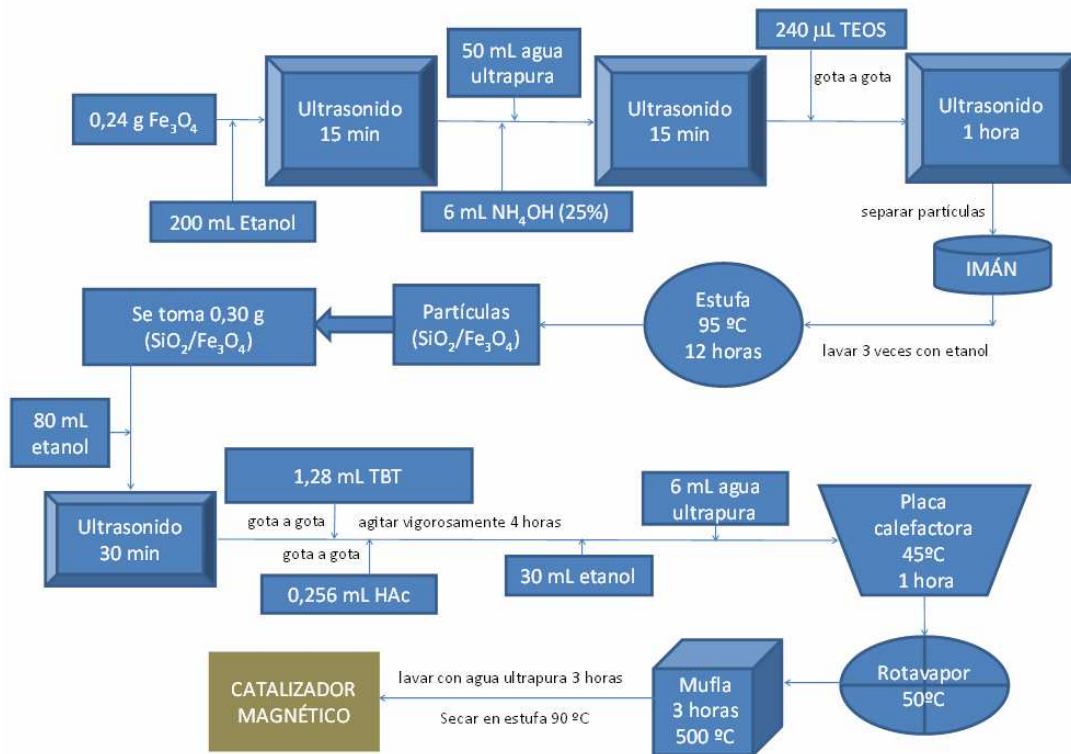


Figura 8.25. Esquema del procedimiento seguido en la síntesis de CAT3.2(x2).

- Caracterización

El análisis de superficie específica realizado por el SAIUEx indica que la superficie específica BET de la muestra CAT3.2(x2) es de $44,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un 25% superior a la determinada para CAT3.2 ($35,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Del análisis mediante difracción de rayos X del material CAT3.2(x2) se ha obtenido el difractograma que se muestra en la Figura 8.26 del que, teniendo en cuenta los difractogramas correspondientes a los cristales de anatasa (JCPDS nº 21-1272), rutilo (JCPDS nº 21-1276) y magnetita (JCPDS nº 19-0629) puros, se deduce la presencia de cristales de anatasa y magnetita.

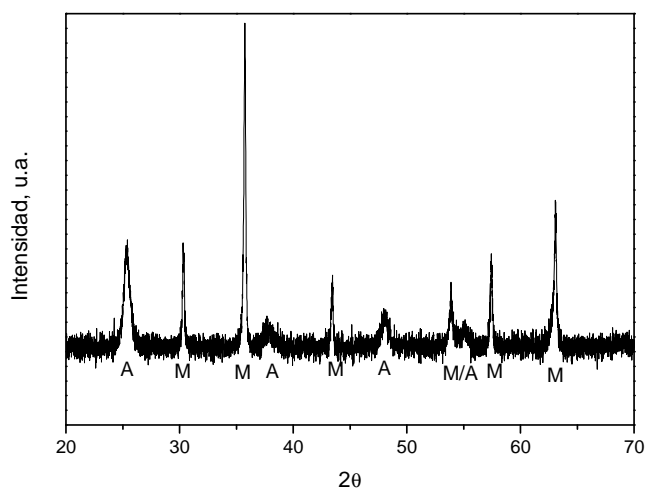


Figura 8.26. Diffractograma correspondiente a CAT3.2(x2).

Por otra parte, a partir de la intensidad de las líneas de difracción y con ayuda del software que posee el equipo, se ha determinado de forma semicuantitativa el porcentaje de las diferentes fases. Según los datos aportados por el SAIUEX, teniendo en cuenta la altura de los picos en el diffractograma correspondiente a CAT3.2(x2) se ha estimado que las fases cristalinas son en un 36,0% anatasa y en un 64,0% magnetita, presentando un contenido levemente inferior en anatasa que la muestra CAT3.2 (38,1% de anatasa y 61,9% de magnetita). Estos porcentajes difieren de los esperados de acuerdo con el contenido teórico de los óxidos ($\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 55:45), lo que indicaría que sólo una parte del TBT empleado en la síntesis ha hidrolizado, condensado y cristalizado hasta la formación de TiO_2 anatasa, y que este hecho es algo más notable que en la muestra CAT3.2.

Finalmente, seleccionando el pico de mayor intensidad para cada fase cristalina ($35,7^\circ$ para magnetita y $25,5^\circ$ para anatasa), mediante la aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer (ec. 8.7) se ha estimado un tamaño medio de los cristales de anatasa de 14,7 nm y de 41,7 nm en el caso de los cristales de magnetita. Al comparar estos datos con los correspondientes a CAT3.2 se observa que mientras que el tamaño estimado de los cristales de magnetita es el mismo en ambos casos, el tamaño de los cristales de anatasa en CAT3.2(x2) es un 10% inferior al estimado para CAT3.2 (16,4 nm).

La morfología superficial del material CAT3.2(x2) fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido, mostrándose algunas de las imágenes más significativas en la Figura 8.27 (arriba). En la micrografía con menor aumento se puede observar la heterogeneidad del

material, constituido por aglomerados con formas y tamaños variables. En el área seleccionada en la micrografía con mayor tamaño se muestra una de estas partículas, la cual fue analizada mediante energía dispersiva de rayos X mostrándose los resultados en la Figura 8.27 (centro y abajo). El análisis elemental indica que la distribución de Fe (rojo), Si (amarillo) y Ti (azul) es en gran medida homogénea. Sin embargo el análisis semicuantitativo en varios aglomerados de mayor tamaño mostró que el porcentaje de Fe variaba entre 20-29%, el de Si se mantenía constante en torno al 1% y el porcentaje de Ti oscilaba entre 19-46%.

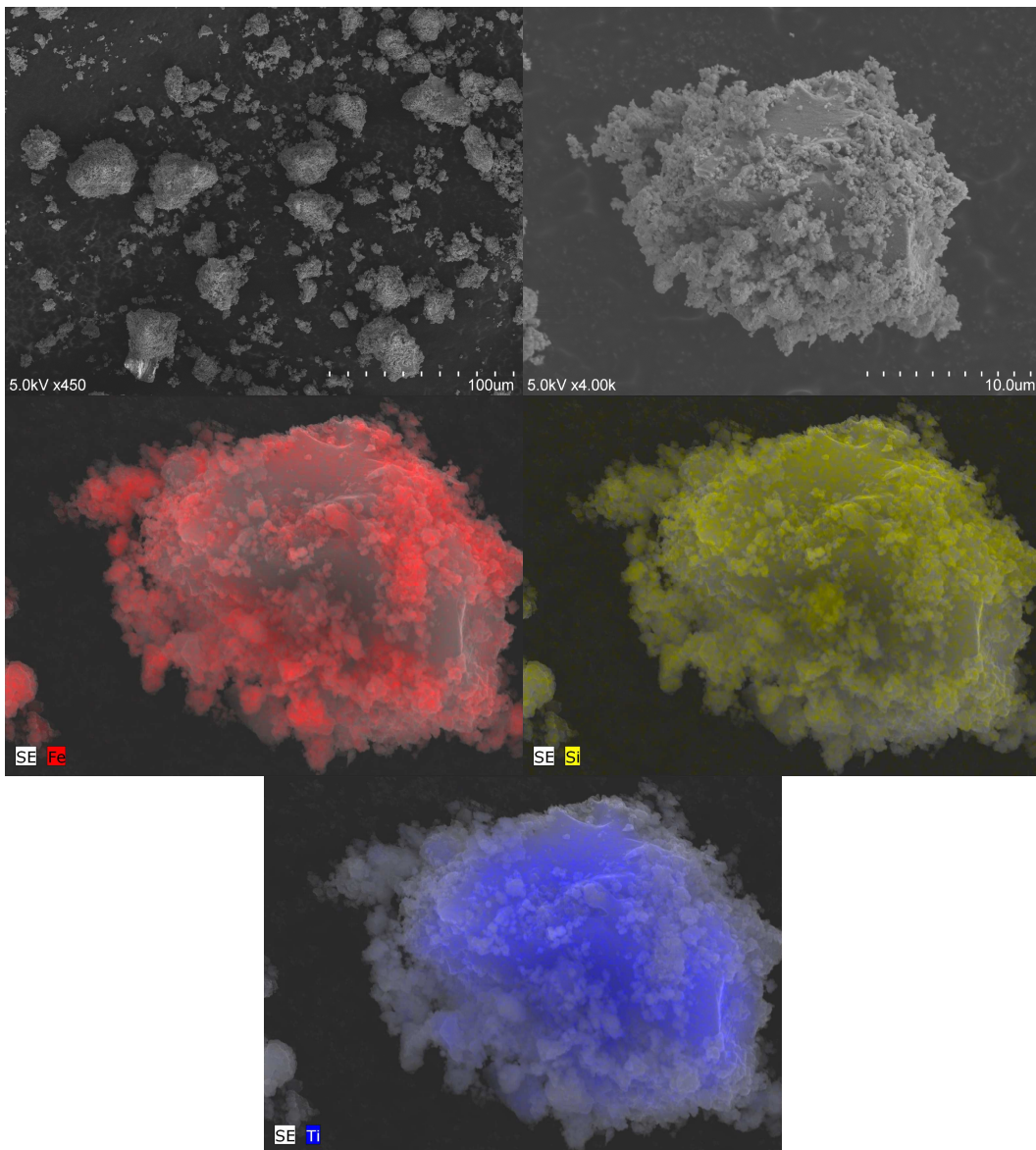


Figura 8.27. Imagen de SEM (arriba) y mapeo EDX (abajo) para CAT_{3.2}(x2).

- *Actividad fotocatalítica*

Para determinar la actividad catalítica de CAT3.2(x2) se llevó a cabo una experiencia de degradación de ATN (5 mgL^{-1}) en disolución acuosa de pH 7 (tampón fosfato $0,01 \text{ M}$), empleando una dosis de catalizador de $0,4 \text{ gL}^{-1}$ y luz negra. La evolución de la concentración remanente normalizada de ATN a lo largo de este ensayo, junto con la correspondiente a la experiencia realizada en iguales condiciones empleando CAT3.2, se muestra en la Figura 8.28.

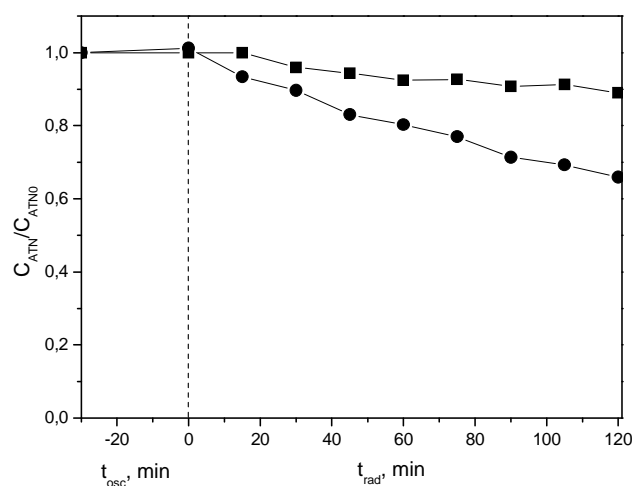


Figura 8.28. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de ATN durante su degradación fotocatalítica con CAT3.2(x2) y CAT3.2. Símbolos: ■ $C_{\text{CAT3.2}(x2)} = 0,4 \text{ gL}^{-1}$; ● $C_{\text{CAT3.2}} = 0,4 \text{ gL}^{-1}$. Condiciones experimentales: $C_{\text{ATN0}} = 5 \text{ mgL}^{-1}$; pH 7; $l = 0,01 \text{ M}$ (tampón fosfato); $I_0' = 3,1 \times 10^{-7} \text{ einstein s}^{-1}$; $T = 20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acuerdo con la figura anterior, el material CAT3.2(x2) presenta una actividad fotocatalítica menor que la correspondiente a CAT3.2, ya que tras dos horas de tratamiento con CAT3.2(x) se alcanza una reducción de ATN del 11%, frente al 35% obtenido con CAT3.2. Este resultado indicaría que las propiedades del material obtenido al duplicar las cantidades de reactivos, dispersante, etc., difieren de las correspondientes a CAT3.2 y, más concretamente, que el recubrimiento con TiO_2 en estas condiciones resulta menos efectivo. Si bien, de acuerdo con los análisis realizados de caracterización de los sólidos, en CAT3.2(x2) tanto el contenido en anatasa como el tamaño de las partículas primarias de anatasa fueron inferiores a los correspondientes a CAT3.2, las diferencias son relativamente bajas por lo que no parecen ser las únicas responsables de la menor actividad observada al emplear este material. Probablemente, al duplicar las cantidades, aun existiendo prácticamente el mismo contenido de anatasa en ambas muestras, el recubrimiento del $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con TiO_2 en CAT3.2(x2) ha sido menos

homogéneo. Para determinar este aspecto sería necesario realizar análisis de microscopía de transmisión electrónica de las muestras que permitiera determinar la mayor o menor efectividad del recubrimiento del corazón de magnetita con $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Sin duda alguna, esto supone una gran desventaja a la hora de llevar a cabo el escalado del proceso de síntesis, ya que haría necesario su optimización en función de las cantidades de reactivos a emplear.

g) Comparación de los materiales preparados

A modo de resumen y al objeto de poder extraer algunas conclusiones, la Tabla 8.1 recoge la actividad fotocatalítica (evaluada de forma arbitraria de 0 a 10 y asignando el valor máximo a la actividad del TiO_2 P25), el método de preparación y los principales resultados de la caracterización de los sólidos sintetizados en este trabajo.

De los materiales preparados sólo la muestra CAT3.2, en la que la relación másica teórica $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ empleada fue 50:10:40, presentó una actividad fotocatalítica moderada, asignándole un valor de 4. Esta relación másica teórica fue igual a la utilizada en CAT1 (actividad 0) y CAT3.2(x2) (actividad 1). La única diferencia existente en la preparación de CAT3.2(x2) respecto a CAT3.2 se encuentra en que las cantidades de reactivos, dispersantes, etc., empleadas fueron el doble de las correspondientes a CAT3.2, lo que indicaría que el aumento en la escala del proceso de síntesis no conduce a un catalizador con iguales características. Esto se refleja en un incremento en la superficie BET y una disminución en el porcentaje y tamaño de cristalito de anatasa en el catalizador CAT3.2(x2) con respecto a los valores correspondientes a CAT3.2.

Dado que en CAT1 las cantidades de reactivos han sido mucho mayores que en CAT3.2(x2), lo anterior podría explicar, al menos en parte, la nula actividad de CAT1. Además de lo anterior, la temperatura de calcinación de CAT1 fue la más baja de entre las ensayadas (400 °C), de lo que se derivaría una menor cristalización. Como resultado, este material presenta la mayor superficie BET de entre todos los preparados ($94,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ([35], [43]). Por otra parte, si bien la relación molar ácido/TBT empleada en la síntesis de CAT1 se desconoce (no se anotó el volumen de HNO_3 requerido para acidificar el agua hasta pH 2), la concentración del ácido podría ser la responsable del pequeño tamaño de los cristalitos de anatasa obtenidos en este sólido [28].

Tabla 8.1. Actividad fotocatalítica, condiciones de síntesis y caracterización de los distintos materiales preparados

MUESTRA	P25	Fe ₃ O ₄	CAT1	CAT2.1	CAT2.2	CAT3.1	CAT3.2	CAT3.2(x2)
							50:50	30:70
Actividad fotocatalítica	10	0	0	0	0	2	4	1
Dosis catalizador, gL ⁻¹	0,005		0,4	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4
Reducción ATN tras 2h, %	70		≤5	≤5	≤5	8	35	10
Recubrimiento con SiO ₂ , referencía bibliográfica	-	-	-	[20]	[36]	[32]	[36]	[36]
Recubrimiento con TiO ₂ , referencía bibliográfica	-	-	20:80	57:43	20:80	6:94	20:80	20:80
SiO ₂ :Fe ₃ O ₄ , m:m	-	-	[40]	[18]	[18]	[32]	[32]	[32]
TiO ₂ :(SiO ₂ /Fe ₃ O ₄), m:m	-	-	6	1,107	1,107	0,15	0,15	0,15
TiO ₂ :SiO ₂ :Fe ₃ O ₄ , m:m:m	-	-	50:50	60:40	60:40	50:50	50:50	30:70
TiO ₂ :Fe ₃ O ₄ , m:m	-	-	50:10:40	60:23:17	60:8:32	50:3:47	50:10:40	30:14:56
H ₂ O/TBT, mol/mol	-	-	55:45	78:22	65:35	51:49	55:45	35:65
Acido/TBT, mol/mol	-	-	156	4,2	4,2	91	91	152
Calcificación	-	-	(HNO ₃) ¹	(HCl)	(HCl)	(HAc)	(HAc)	(HAc)
Tamaño medio cristalito de anatasa, nm ²	13,4 ³ , 21 ⁴	-	400 °C	450 °C	450 °C	500 °C	500 °C	500 °C
Tamaño medio cristalito de magnetita, nm ²	-	-	1h	1h	1h	3h	3h	3h
Superficie BET, m ² g ⁻¹	50 ⁴	25,9	6,8	10,2	12,2	12,2	16,4	16,4
Magnetita, %	-	-	39,7	39,8	49,1	51,7	41,7	41,7
δ-Fe ₂ O ₃ , %	-	-	-	-	-	-	-	-
Anatasa, %	80,0 ⁴	-	42,9	40,5	37,3	22,5	38,1	38,1
Rutilo, %	20,0 ⁴	-	-	-	-	-	-	-

¹ Hasta obtener pH 2; ² estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer (8.7); ³ tamaño de cristalito de anatasa determinado a partir del pico a 25,5° del difractograma de TiO₂ Aeroxide P25 mostrado en la Figura 5.8 del Capítulo 5; ⁴ según datos suministrados por Evonik [44]; NA: no analizado.

Por su parte, la principal diferencia entre los materiales CAT3.1 (actividad 2) y CAT3.2 (actividad 4) radica en un menor contenido en SiO₂ en CAT3.1 (relación másica teórica TiO₂:SiO₂:Fe₃O₄ 50:3:47) que, además, resulta ser el menor de entre los correspondientes a los distintos materiales preparados.

Además, en el análisis por difracción de rayos X se determinó la presencia en CAT3.1 de δ -Fe₂O₃ (45,4% de las fases cristalinas, óxido no presente en el resto de muestras). Ambos aspectos (bajo contenido en SiO₂ y presencia de δ -Fe₂O₃) podrían estar relacionados, de manera que el contenido en SiO₂ sería insuficiente para recubrir el núcleo de Fe₃O₄ que, en la etapa de calcinación, estaría siendo parcialmente oxidado a δ -Fe₂O₃. La posible interacción de este óxido con el TiO₂ podría tener un efecto negativo sobre la actividad del catalizador, aspecto que sería importante estudiar con mayor profundidad.

En lo que respecta a los sólidos CAT2.1 y CAT2.2 (actividad 0 para ambos), las principales diferencias respecto a CAT3.2 (actividad 4) radican, por una parte en un mayor contenido en TiO₂ (lo que en principio no debería causar un efecto tan negativo en la actividad); por otra en una menor temperatura y tiempo de calcinación (450 °C/1h frente a 500 °C/3h); y sobre todo, en la menor relación H₂O/TBT empleada en la síntesis (4,2 mol:mol frente a 91 mol:mol), muy inferior a la empleada en la preparación del resto de sólidos y que podría ser la mayor responsable de la ausencia de actividad observada para CAT2.1 y CAT2.2, puesto que la relación H₂O/TBT puede controlar la morfología del dióxido de titanio sobre materiales magnéticos [31]. Además de lo anterior, la muestra CAT2.1 condujo a un aumento considerable del contenido en COT en disolución, lo que podría estar relacionado con el empleo de DSS en la etapa de preparación de SiO₂/Fe₃O₄, que no estaría siendo eliminado de forma efectiva durante la calcinación.

Finalmente, los sólidos preparados CAT3.2 en los que las relaciones másicas teóricas TiO₂:SiO₂:Fe₃O₄ fueron 30:14:56 (actividad 1) y 70:6:24 (actividad 0) presentan actividades muy inferiores a la correspondiente a CAT3.2 50:10:40 (actividad 4), siendo las proporciones anteriores y las relaciones H₂O/TBT las únicas diferencias existentes en la síntesis de estas muestras. Por ello, cabe pensar que la menor actividad de estos sólidos podría estar relacionada con uno o ambos aspectos.

En cualquier caso, sería necesario un estudio mucho más profundo para poder determinar la influencia de las distintas variables del proceso de síntesis en la actividad del material final y, con ello, las condiciones óptimas de preparación que conduzcan a la obtención de un material de elevada actividad fotocatalítica que mantenga las propiedades magnéticas.

8.3.3. Degradación fotocatalítica de ATN empleando CAT3.2 y luz solar

La última parte de este trabajo ha tenido como objetivo determinar la eficacia del catalizador CAT3.2 en la degradación de ATN (5 mgL^{-1}) en disolución acuosa y pH 7 (tampón fosfato $0,01 \text{ M}$), empleando luz solar como fuente de luz UV. Las condiciones de ensayo elegidas fueron las que condujeron a los mejores resultados al emplear luz negra, esto es, $0,4 \text{ gL}^{-1}$ de CAT3.2 (ver Figura 8.20).

Se llevaron a cabo dos experimentos en idénticas condiciones y al mismo tiempo (asegurando así una misma radiación UV acumulada en el seno de reacción con vistas a determinar la reproducibilidad de los resultados), siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 8.2.2 del presente capítulo. Es importante indicar que en un principio estos ensayos se iban a realizar en el fotorreactor de óptica CPC de 5 L empleado en la experimentación del Capítulo 7. Sin embargo, la utilización de esta instalación requeriría de cantidades de CAT3.2 elevadas (2 g por cada ensayo a realizar), lo que a su vez haría necesario un número muy elevado de ciclos de síntesis, dadas las pequeñas cantidades de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ que se obtienen en cada tanda de preparación de CAT3.2.

Los ensayos con luz solar se realizaron en julio de 2012 entre las 14:00 y las 16:00 horas, siendo la radiación UVA incidente media de $39,7 \pm 2,2 \text{ Wm}^{-2}$.

La evolución de la concentración remanente normalizada de ATN a lo largo de ambos experimentos se muestra en la Figura 8.29, en la que la línea continua representa la evolución de los valores medios de ambas experiencias. A efectos comparativos, también se muestran los resultados correspondientes a la experiencia realizada con luz negra en iguales condiciones de trabajo.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 8.29, la velocidad de degradación fotocatalítica de ATN resulta ser superior al emplear luz solar, lo que estaría relacionado con una mayor dosis de radiación UV y/o con el espectro de radiación de luz UV que llega al seno de reacción, estando el mismo comprendido entre $290\text{-}400 \text{ nm}$ en el caso de la luz solar y de $340\text{-}390 \text{ nm}$ con máximo a 365 nm en el caso de la luz negra, provocando las longitudes de onda más cortas (más energéticas) una mayor fotoexcitación del semiconductor dada su mayor absorbancia en esa zona del espectro [28]. Sería necesario la caracterización del fotorreactor empleado para poder determinar cuál/es de estas dos causas son las responsables de la mayor velocidad de degradación de ATN observada al emplear luz solar.

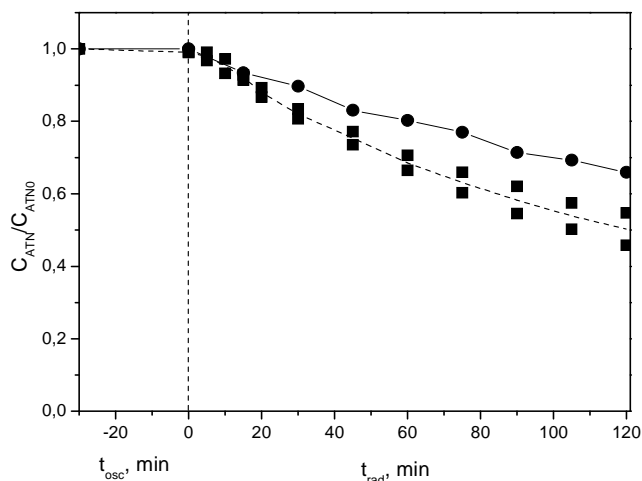


Figura 8.29. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de ATN durante su degradación fotocatalítica empleando CAT3.2. Influencia de la fuente de luz UV. Símbolos: ■ luz solar ($I_{UV} = 39,7 \text{ Wm}^{-2}$; $T = 27\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$); ● luz negra ($I_o' \sim 2,44 \text{ einstein s}^{-1}$, $T = 20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$). Línea: valores medios de los ensayos con luz solar. Condiciones experimentales: $C_{ATN0} = 5 \text{ mgL}^{-1}$; $\text{pH } 7$; $I = 0,01 \text{ M}$ (tampón fosfato); $I_o' = 3,1 \times 10^{-7} \text{ einstein s}^{-1}$; $T = 20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$.

El ajuste a la ecuación (8.7) de los datos correspondientes a los ensayos recogidos en la Figura 8.29 conduce a valores de la constante cinética de pseudo-primer orden, k_{Obs} , de $0,006 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$) y $0,0035 \text{ min}^{-1}$ para las experiencias realizadas con luz solar y luz negra, respectivamente. De acuerdo con estos valores, para obtener un mismo porcentaje de reducción de ATN empleando una dosis de $0,4 \text{ gL}^{-1}$ de CAT3.2 el tiempo de exposición empleando la instalación de luz solar se reduce casi a la mitad ($k_{Obs-sol}/k_{Obs-luz\ negra} = 1,7$) respecto al requerido en la instalación de luz negra. Asumiendo que la única vía de degradación de ATN es la reacción (5.13), esto es, su reacción con los radicales $\text{HO}\cdot$ en disolución, estos resultados indican que la concentración de este radical en las experiencias realizadas con luz solar casi duplica la generada al emplear la instalación de luz negra.

Por otra parte, la evolución de la concentración de H_2O_2 a lo largo del proceso fotocatalítico en los ensayos realizados empleando luz solar y luz negra se muestra en la Figura 8.30.

En la dicha figura se observa claramente la mayor producción de H_2O_2 en las experiencias realizadas con luz solar, siendo el valor medio del cociente entre los valores de concentración de H_2O_2 a lo largo del tiempo obtenidos empleando luz solar y luz negra de $1,8 \pm 0,20$, muy próximo al cociente entre los valores de las constantes k_{Obs} obtenidos en esas experiencias ($\sim 1,7$). La gran similitud entre ambos cocientes permite concluir que la fotoexcitación de CAT3.2 con

luz solar conduce, en las condiciones ensayadas, a la formación de H_2O_2 (y con ello de $\text{HO}\cdot$) en una concentración casi dos veces superior a la generada empleando la instalación de luz negra.

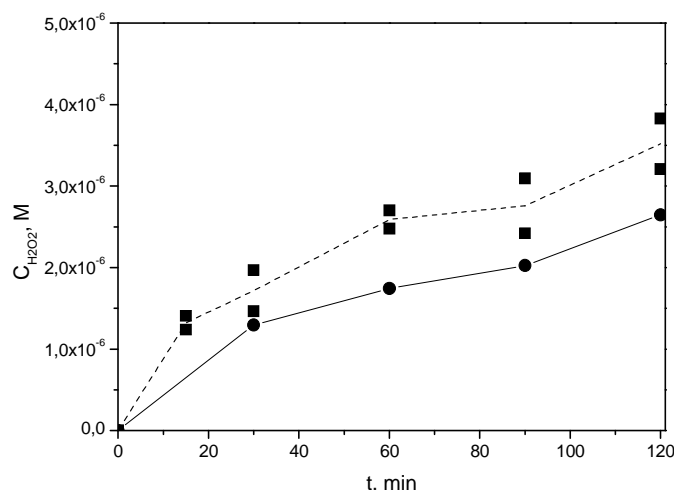


Figura 8.30. Evolución con el tiempo de la concentración de H_2O_2 durante la degradación fotocatalítica de ATN empleando CAT3.2. Influencia de la fuente de luz UV. Símbolos: ■ luz solar ($I_{\text{UV}} = 39,7 \text{ Wm}^{-2}$; $T = 27\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$); ● luz negra ($I_0' \sim 2,44 \text{ einstein s}^{-1}$, $T = 20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$). Línea: valores medios de los ensayos con luz solar. Condiciones experimentales: $C_{\text{ATN}0} = 5 \text{ mgL}^{-1}$; pH 7; $I = 0,01 \text{ M}$ (tampón fosfato); $I_0' = 3,1 \times 10^{-7} \text{ einstein s}^{-1}$.

En lo que respecta al contenido en COT en disolución éste se mantuvo, con independencia del tipo de luz empleado, prácticamente constante a lo largo de los ensayos, de lo que se deduce, por una parte que el ATN está siendo transformado en intermedios de reacción; y por otra que, tal como era de esperar, no existen restos de materia orgánica en CAT3.2 que puedan pasar a disolución.

En relación con los intermedios de reacción formados y en consonancia con los resultados obtenidos en apartados anteriores, la desaparición de ATN lleva aparejada un aumento en el contenido en PT. Así, a lo largo de los ensayos realizados con luz solar la concentración de compuestos fenólicos en disolución aumentó paulatinamente hasta alcanzar un valor de 20 mgL^{-1} (expresados como equivalentes de ATN) tras dos horas de tratamiento.

Para finalizar, es importante indicar que en los ensayos realizados con luz solar, en los que a lo largo de las dos horas de fotoexposición la temperatura en el seno del reactor aumentó de $27 \text{ }^\circ\text{C}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, la concentración de iones Fe en disolución se mantuvo por debajo del límite de detección del método, lo que corrobora la eficacia del recubrimiento de SiO_2 en la inhibición de la fotodisolución de la magnetita incluso en estas condiciones de temperatura.

8.4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este capítulo sobre la actividad fotocatalítica de los distintos sólidos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ preparados y la discusión de los mismos, se han extraído las siguientes conclusiones:

- La aplicación de agitación magnética provoca la abrasión/disgregación de estos materiales, por lo que no se recomienda su empleo.
- En todos los materiales preparados se ha determinado la presencia de cristales de anatasa y de magnetita. En el sólido CAT3.1 se ha identificado, además, la presencia del óxido férrico $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que podría proceder de la oxidación parcial del núcleo de magnetita dada la baja proporción de SiO_2 en este sólido ($\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 50:3:47).
- De los sólidos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ preparados, sólo el material CAT3.2 (masa inicial de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ de 0,15 g, relación másica teórica $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ empleada 50:10:40, relaciones molares $\text{H}_2\text{O}:\text{TBT}$ y $\text{HAc}:\text{TBT}$ de 91 y 1,2, respectivamente, y temperatura de calcinación 500 °C), presenta una actividad fotocatalítica moderada. Los análisis de la concentración de COT e iones Fe en disolución indican la ausencia de materia orgánica en CAT3.2 y la efectividad del recubrimiento de SiO_2 en la inhibición de la fotodisolución de la magnetita.
- De los materiales preparados, el sólido CAT3.2 es el que presenta una menor superficie específica ($\sim 36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y un mayor tamaño de partícula primaria de anatasa (16,4 nm). Un aumento en la escala del proceso de síntesis conduce a un material (CAT3.2($\times 2$)) con mayor superficie específica ($\sim 45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), menor tamaño de cristalito de anatasa (14,7 nm) y de escasa actividad.
- Parece existir una relación inversa entre la temperatura de calcinación y el valor de S_{BET} , lo que podría atribuirse a que el contenido en TiO_2 amorfo (con mayor superficie específica que las formas cristalinas), disminuye conforme aumenta la temperatura de calcinación.
- Además de la escala del proceso de síntesis y del espesor de la capa de sílice, las relaciones molares ácido/TBT y $\text{H}_2\text{O}:\text{TBT}$ son otras variables a optimizar en el proceso de obtención de estos materiales.
- En las condiciones ensayadas, la dosis óptima de CAT3.2 se halla en torno a $0,4 \text{ gL}^{-1}$. En estas condiciones, la velocidad de degradación de ATN resulta ser 3 veces inferior a la observada empleando 5 mgL^{-1} de TiO_2 P25, si bien el material CAT3.2 puede ser retirado fácilmente del medio por aplicación de un campo magnético.

- En las condiciones ensayadas, la actividad fotocatalítica de CAT3.2 en la degradación de ATN aumenta al emplear luz solar, siendo el valor de la constante cinética de pseudo primer orden de la reacción ATN-HO, k_{obs} , de $0,0060 \text{ min}^{-1}$, aproximadamente dos veces superior al obtenido empleando luz negra ($k_{obs} = 0,0035 \text{ min}^{-1}$).
- Los resultados bibliográficos no han sido reproducibles. Las pequeñas desviaciones en los procedimientos de preparación y, más aún, el hecho de que en los trabajos seleccionados no se haya tenido en cuenta la posible contribución de la fotólisis directa a la desaparición del compuesto de prueba elegido, podrían ser algunas de las causas de las discrepancias observadas.

8.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kumar, S.G.; Devi, L.G. "Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/Visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics". *Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011) 13211-13241.
- [2] Henderson, M.A. "A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis". *Surface Science Reports* 66 (2011) 185-297.
- [3] Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends". *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59.
- [4] Fernández-Ibáñez, P.; Blanco, J.; Malato, S.; de las Nieves, F.J. "Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis". *Water Research* 37 (2003) 3180-3188.
- [5] Pozzo, R.L.; Baltanás, M.A.; Cassano, A.E. "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art". *Catalysis Today* 39 (1997) 219-231.
- [6] Shan, A.Y.; Ghazi, T.I.M.; Rashid, S.A. "Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review". *Applied Catalysis A: General* 389 (2010) 1-8.
- [7] Robert, D.; Malato, S. "Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification". *The Science of the Total Environment* 291 (2002) 85-97.
- [8] Fernández, A.; Lassaletta, G.; Jiménez, V.M.; Justo, A.; González-Elipe, A.R.; Herrmann, J.M.; Tahiri, H.; Ait-Ichou, Y. "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on

various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies on photocatalytic activity in water purification". *Applied Catalysis B: Environmental* 7 (1995) 49-63.

[9] Bozzi, I.; Guasaquillo, J.; Kiwi. "Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 203-211.

[10] Kim, S.C.; Lee, D.K. "Preparation of TiO₂-coated hollow glass beads and their application to the control of algal growth in eutrophic water". *Microchemical Journal* 80 (2005) 227-232.

[11] Yazawa, T.; Machida, F.; Kubo, N.; Jin, T. "Photocatalytic activity of transparent porous glass supported TiO₂". *Ceramics International* 35 (2009) 3321-3325.

[12] Miranda-García, N.; Maldonado, M.I.; Coronado, J.M.; Malato, S. "Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant". *Catalysis Today* 151 (2010) 107-113.

[13] Miranda-García, N.; Suárez, S.; Sánchez, B.; Coronado, J.M.; Malato, S.; Maldonado, M.I. "Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant". *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 294-301.

[14] Fabiyi, M.E.; Skelton, R.L. "Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 132 (2000) 121-128.

[15] Rey, A.; Quiñones, D.H.; Álvarez, P.M.; Beltrán, F.J.; Plucinski, P.K. "Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon". *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112 (2012) 246-253.

[16] Beydoun, D.; Amal, R.; Low, G.; McEvoy, S. "Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 180 (2002) 193-200.

[17] Watson, S.; Beydoun, D.; Amal, R. "Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO₂ crystals onto a magnetic core". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 303-313.

[18] Xu, M.W.; Bao, S.J.; Zhang, X.G. "Enhanced photocatalytic activity of magnetic TiO₂ photocatalyst by silver deposition". *Material Letters* 59 (2005) 2194-2198.

[19] Beydoun, D. "Development of a novel magnetic photocatalyst. Preparation, characterization and implication for organic degradation in aqueous systems". Tesis Doctoral,

Escuela de Ingeniería Química y Química Industrial de la Universidad de Nueva Gales del Sur (Australia), 2000.

[20] Cheng, T.C.; Yao, K.S.; Yeh, N.; Chang, C.I.; Hsu, H.C.; Gonzalez, F.; Chang, C.Y. "Bactericidal effect of blue LED light irradiated $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ particles on fish pathogen in seawater". *Thin Solid Films* 519 (2011) 5002-5006.

[21] Shi, Z.L.; Du, C.; Yao, S.H. "Preparation and photocatalytic activity of cerium doped anatase titanium dioxide coated magnetite composite". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42 (2011) 652-657.

[22] Jing, J.; Li, J.; Feng, J.; Li, W.; Yu, W.W. "Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composite photocatalysts". *Chemical Engineering Journal* 219 (2013) 355-360.

[23] White, A.F. "Heterogeneous electrochemical reactions associated with oxidation of ferrous oxide and silicate surfaces". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 23 (1990) 467-509.

[24] Correa-Duarte, M.A.; Giersig, M.; Liz-Marzan, L.M. "Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure". *Chemical Physics Letters* 286 (1998) 497-501.

[25] Tyrpekl, V.; Vejpravova, J.P.; Roca, A.G.; Murafa, N.; Szatmary, L.; Niznansky, D. "Magnetically separable photocatalytic composite- $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$ synthesized by heterogeneous precipitation". *Applied Surface Science* 257 (2011) 4844-4848.

[26] Liu, Q.; Xu, Z.; Finch, J.A.; Egerton, R. "A novel two-step silica-coating process for engineering magnetic nanocomposites". *Chemistry of Materials* 10 (1998) 3936-3940.

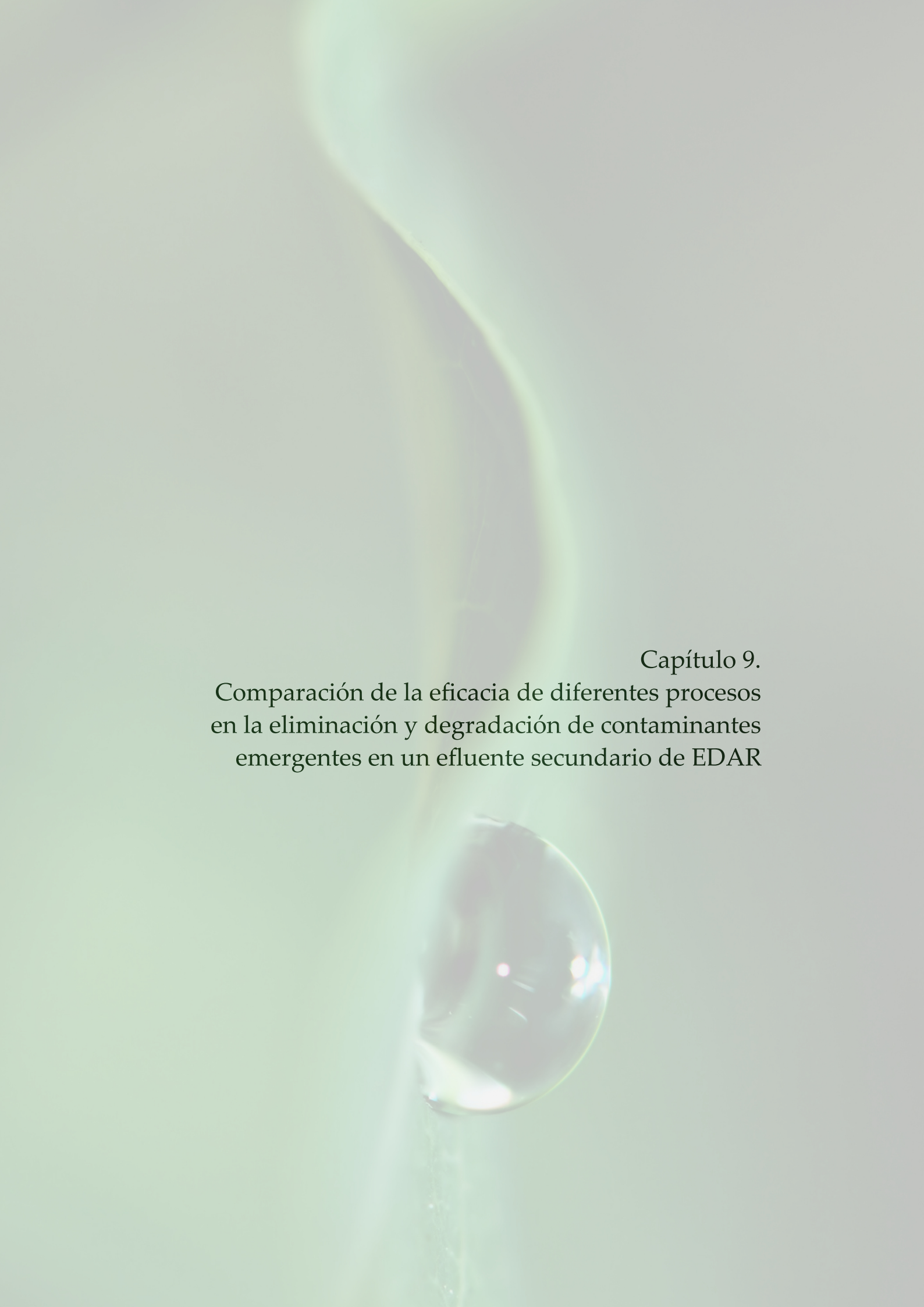
[27] Philipse, P.; van Bruggen, M.P.B.; Pathmamanoharan, C. "Magnetic silica dispersions: Preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core". *Langmuir* 10 (1994) 92-99.

[28] Candal, R.J.; Bilmes, S.A.; Blesa, M.A. "Semiconductores con actividad fotocatalítica". Capítulo 4 del texto colectivo Red CYTED: "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea". Ed. M.A. Blesa (2001) 79-101.

[29] Gad-Allah, T.A.; Kato, S.; Satokawa, S.; Kojima, T. "Role of core diameter and silica content in photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite". *Solid State Sciences* 9 (2007) 737-743.

- [30] Gad-Allah, T.A.; Fujimura, K.; Kato, S.; Satokawa, S.; Kojima, T. "Preparation and characterization of magnetically separable photocatalyst (TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄): Effect of carbon coating and calcination temperature". *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 572-577.
- [31] Chang, C.F.; Man, C.Y. "Titania-coated magnetic composites as photocatalysts for phthalate photodegradation". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 11620-11627.
- [32] Liu, H.; Jia, Z.; Ji, S.; Zheng, Y.; Li, M.; Yang, H. "Synthesis of TiO₂/SiO₂@Fe₃O₄ magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff". *Catalysis Today* 175 (2011) 293-298.
- [33] He, Z.; Hong, T.; Chen, J.; Song, S. "A magnetic TiO₂ photocatalyst doped with iodine for organic pollutant degradation". *Separation and Purification Technology* 96 (2012) 50-57.
- [34] Makovec, D.; Sajko, M.; Selisnik, A.; Drogenik, M. "Low-temperature synthesis of magnetically recoverable, superparamagnetic, photocatalytic, nanocomposite particles". *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 230-240.
- [35] Joo, J.; Ye, Y.; Kim, D.; Lee, J.; Jeon, S. "Magnetically recoverable hybrid TiO₂ nanocrystal clusters with enhanced photocatalytic activity". *Materials Letters* 93 (2013) 141-144.
- [36] Álvarez, P.M.; Jaramillo, J.; López-Piñero, F.; Plucinski, P.K. "Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water". *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 338-345.
- [37] Benner, J.; Salhi, E.; Ternes, T.; von Gunten, U. "Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation". *Water Research* 42 (2008) 3003-3012.
- [38] Radjenovic, J.; Sirtori, C.; Petrovic, M.; Barceló, D.; Malato, S. "Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products". *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 255-264.
- [39] Fernández, G. "Degradación de bisfenol A en agua mediante procesos fotocatalíticos con luz negra y luz solar". Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura, 2011.
- [40] Ao, Y.; Xu, J.; Fu, D.; Yuan, C. "A simple route for the preparation of anatase titania-coated magnetic porous carbons with enhanced photocatalytic activity". *Carbon* 46 (2008) 596-603.
- [41] <http://www.msscientific.de/hpk125wlamp.htm> (consultada en enero de 2013).
- [42] Bindhu, C.V.; Harilal, S.S.; Nampoore, V.P.N.; Vallabhan, C.P.G. "Investigation of nonlinear absorption and aggregation in aqueous solutions of rhodamine B using thermal lens technique". *Pramana Journal of Physics* 52 (1999) 435-442.

[43] Adan, C. "Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar". Tesis Doctoral, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), 2008.



Capítulo 9.
Comparación de la eficacia de diferentes procesos
en la eliminación y degradación de contaminantes
emergentes en un efluente secundario de EDAR

9.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la aplicación de diferentes PAO en el tratamiento terciario de aguas residuales urbanas se encuentra ampliamente documentado en la bibliografía. Así, en el trabajo de revisión realizado por Oulton y col. [1], publicado en el año 2010, se muestra que, junto a la ozonización, la adsorción sobre carbón activado, la desinfección UV y la filtración con membranas, técnicas hoy día implantadas a escala real, algunos PAO fotocatalíticos tales como la fotocatálisis heterogénea y el proceso foto-Fenton ofrecen resultados prometedores con vistas a la eliminación de los microcontaminantes presentes en estas aguas. También el trabajo publicado recientemente por Michael y col. [2], realiza una revisión crítica de distintos procesos de tratamiento de aguas encaminados a la eliminación de microcontaminantes y muestra que existe un amplio número de trabajos dedicados a PAO. La revisión de Gupta y col. publicada en 2012 [3], incide en la necesidad de desarrollar tratamientos de agua adecuados, económicos y rápidos con vistas a reutilizar las aguas y/o a conservar el medio hídrico, mostrando una guía de diferentes procesos que pueden ser aplicados para tal fin, entre los que se encuentran algunos PAO. Además, estos procesos resultan eficaces no sólo en la eliminación de microcontaminantes, sino también en la inactivación de patógenos, contribuyendo de este modo a la obtención de un agua de calidad (e.g., [4], [5], [6]).

Si bien la preocupación creciente por la presencia de contaminantes emergentes en efluentes secundarios de EDAR ([7], [8]), ha impulsado la investigación de diferentes PAO, la mayor parte de los estudios consisten en ensayos discontinuos a escala de laboratorio cuyo principal objetivo es determinar el mecanismo y la cinética de eliminación de contaminantes emergentes específicos en una matriz de agua residual urbana o en un efluente secundario. En estos trabajos se ha investigado, entre otros, sistemas como la ozonización [9], O_3/H_2O_2 ([10], radiación UVC [11], UVC/ TiO_2 [12] y la fotocatálisis solar [13].

Aunque los ensayos a pequeña escala son esenciales para evaluar un proceso, la viabilidad de cualquier tratamiento no puede ser establecida con ciertas garantías hasta que no se aplica en condiciones próximas a las reales. En este sentido, los ensayos continuos a escala piloto proporcionan una información de mayor validez que los ensayos discontinuos de laboratorio, con vistas a su extrapolación a escala real.

En los capítulos 4 a 8 se han estudiado diferentes sistemas avanzados de oxidación (fotólisis, ozonización, ozonización fotolítica, oxidación fotocatalítica con TiO_2 , ozonización catalítica con TiO_2 y ozonización fotocatalítica con TiO_2), a través de ensayos en régimen discontinuo, siendo la ozonización fotocatalítica uno de los más eficaces de entre los sistemas ensayados. En el presente capítulo, planteado como un nuevo paso de aproximación a una situación real, se

aplican y comparan varios procesos terciarios (con especial énfasis en el proceso de detoxificación solar mediante ozonización fotocatalítica), en el tratamiento de un efluente secundario real de EDAR dopado con una mezcla de contaminantes emergentes (1 mgL^{-1} de cada uno de ellos), operando en régimen continuo. Si bien la concentración inicial de los contaminantes utilizada (1 mgL^{-1}) es claramente superior a la habitualmente detectada en efluentes secundarios (μgL^{-1} a ngL^{-1}), desde el punto de vista de la investigación y teniendo en cuenta las técnicas analíticas de las que se dispone, permite establecer cuáles de los tratamientos ensayados ofrecen una mejor respuesta en la degradación de los contaminantes seleccionados.

9.1.1. Procesos seleccionados para este estudio

Los procesos elegidos para este estudio comparativo son los ya mostrados con anterioridad en esta Tesis: ozonización, fotólisis solar, fotocátalisis solar con TiO_2 y ozonización fotocatalítica con TiO_2 . Además, se han considerado otros procesos ya implantados a escala real en las depuradoras y que resultan en mayor o menor medida eficaces en la eliminación de microcontaminantes, tales como la adsorción sobre carbón activado, ozonización catalítica con carbón activado y fotólisis con radiación UVC.

A continuación se describen brevemente, a modo de introducción, algunos aspectos de aquellos tratamientos que no han sido tratados en los capítulos anteriores.

- Adsorción sobre carbón activado

El proceso de adsorción es un tratamiento no destructivo en el que se produce la transferencia de uno o más compuestos (adsorbato), presentes en la fase fluida, a un sólido (adsorbente) en el que se concentran, sin generar subproductos de reacción. El fenómeno de adsorción es conocido desde hace más de dos siglos, a partir de las observaciones de Lowitz durante la utilización de carbón en la decoloración de disoluciones de ácido tartárico [14].

El proceso de adsorción se produce a través de diferentes etapas: i) difusión externa: difusión del adsorbato a través del seno de la disolución; ii) difusión interna: difusión del soluto a través del fluido que llena los poros del adsorbente (difusión del soluto tanto de la fase fluida como de la fase adsorbida); iii) adsorción propiamente dicha del adsorbato en los centros activos del adsorbente, etapa que se considera que se desarrolla de forma instantánea [15].

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas involucradas, los procesos de adsorción pueden dividirse en procesos de adsorción física y procesos de adsorción química. En los primeros, las fuerzas son relativamente débiles, causadas principalmente por interacciones de Van der Waals. En el caso de la adsorción química se produce la transferencia de electrones y la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Dichas interacciones son

fuertes y más específicas que las existentes en la adsorción física y están, obviamente, limitadas a la formación de una monocapa sobre la superficie [16].

La eficiencia del proceso de adsorción se encuentra íntimamente relacionada con las propiedades del adsorbente: área superficial, porosidad y diámetro de poro. Además se ve afectada por la concentración de los compuestos a eliminar y por la materia orgánica presente en la matriz acuosa, cuyos componentes pueden competir directamente por los sitios activos de la superficie del adsorbente. Hasta el momento se han investigado diferentes adsorbentes en la eliminación de contaminantes emergentes en agua como sílica gel, alúmina activada o zeolitas, siendo el carbón activado uno de los más empleados en el tratamiento de aguas residuales [17].

El carbón activado es un adsorbente producido por deshidratación y carbonización de una materia prima carbonosa y activado mediante la reacción con gases o por la adición de productos químicos, antes, durante o después del proceso de carbonización. El producto obtenido posee una estructura con una elevada porosidad y, como consecuencia, un área superficial elevada ($600\text{-}2000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, [18]). La mayoría de los carbones activados comerciales se producen a partir de materiales naturales como la biomasa, la lignina o el carbón mineral. Es este último, dado su bajo costo y disponibilidad, uno de los precursores más empleados en la producción de carbón activado [19].

El carbón activado se encuentra constituido por microcristales en los que los planos hexagonales de la estructura tipo grafito están desplazados unos respecto a otros y solapados entre sí, presentando un alto desorden en su estructura, resultante del precursor utilizado y del proceso de obtención, carbonización y activación. Tal como se puede observar en la Figura 9.1, las láminas aromáticas se pliegan, asemejándose a virutas de madera o papel arrugado, dejando huecos entre ellas que dan lugar a la estructura porosa del material ([20], [21]).

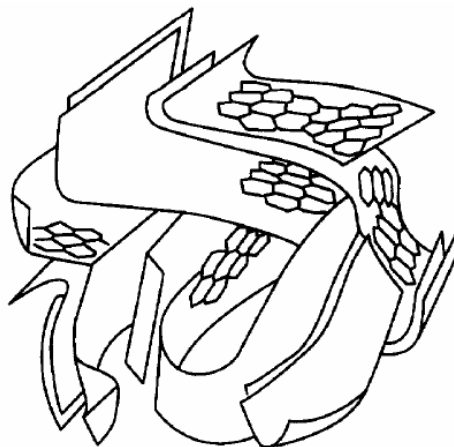


Figura 9.1. Representación esquemática de la microestructura del carbón activado [20].

El proceso de activación determina en gran medida la porosidad del carbón activado y la extensión de su área superficial. Además de sus excelentes propiedades texturales, el carbón activado presenta una variada y compleja química superficial como consecuencia de la existencia en su superficie de electrones desapareados y de centros activos que reaccionan con heteroátomos (azufre, nitrógeno, hidrógeno y principalmente oxígeno molecular). Las interacciones entre los centros activos y el oxígeno dan lugar a grupos oxigenados, de gran importancia en las características del carbón activado. La naturaleza de los grupos funcionales dependen de las condiciones de activación y contribuyen al carácter ácido-base o hidrofóbico del carbón [21]. Estas características, junto a la distribución del tamaño de poro, contenido en ceniza o el punto de carga cero, juegan un papel importante en la capacidad y mecanismo de adsorción [22].

El carbón activado es un adsorbente versátil, capaz de eliminar diversos tipos de contaminantes como iones metálicos, aniones, tintes, fenoles, detergentes, pesticidas, sustancias húmicas, etc. ([17], [23]). Su empleo en el tratamiento de aguas (ya sea en forma de polvo, < 0,1 mm; o bien granular, 0,5-3 mm) presenta numerosas ventajas entre las que se incluye su capacidad para retirar microcontaminantes, la sencillez del proceso de operación, la flexibilidad tanto del diseño como de las condiciones de operación, la posibilidad de regenerar y reutilizar el adsorbente y su bajo coste ([22], [24]).

En el trabajo llevado a cabo por Khan y col. en el año 2005, se estudió la eficacia de diferentes sistemas de tratamiento de aguas a escala real, entre los que se encontraban los siguientes: adsorción sobre carbón activado, floculación, flotación, filtración, ozonización, osmosis inversa y desinfección UV [25]. Entre los resultados de este trabajo destaca el efecto positivo de una etapa de pre-ozonización tanto en la eficacia de la adsorción sobre carbón activado posterior como en la desinfección con radiación UV.

Varios autores han demostrado la eficacia del carbón activado en la eliminación de compuestos farmacéuticos del agua a pequeña escala ([26], [27], [28]). Por su parte, Rúa-Gómez y col. [29] evaluaron a escala piloto e industrial el tratamiento del efluente secundario de una EDAR mediante adsorción sobre carbón activado (en polvo y granular), oxidación con ozono y mediante la combinación secuencial de ambos, con vistas a eliminar distintos compuestos farmacéuticos (lidocaína, tramadol y venlafaxina) y sus metabolitos. Si bien las mayores reducciones se obtuvieron con la ozonización, las columnas con carbón activado granular consiguieron reducir hasta en un 88% (valor medio) la concentración de los contaminantes.

Reungoat y col. realizaron en el año 2010 un trabajo en el que estudiaron la eliminación de microcontaminantes y la reducción de la actividad biológica de un efluente de EDAR que

contenía al menos 54 compuestos farmacéuticos. Para ello, realizaron ensayos en la propia EDAR aplicando la siguiente secuencia de operaciones: desnitrificación, pre-ozonización, coagulación/floculación/flotación por aire disuelto/filtración, ozonización, filtración con carbón activado y oxidación final para desinfección [30]. Se consiguió reducir la concentración de 50 de los 54 compuestos farmacéuticos identificados hasta niveles inferiores al límite de cuantificación. Además, se determinó que gran parte de dicha reducción se lograba principalmente en las etapas de ozonización y de adsorción sobre carbón activado. Este tratamiento secuencial condujo a grados de eliminación de COT del 55-60%. Además, los subproductos de la ozonización presentaban una menor toxicidad que los compuestos iniciales.

- Procesos de ozonización y de O_3/H_2O_2 (peroxone)

Como ya se ha comentado en numerosas ocasiones, la ozonización de los efluentes de EDAR también representa una alternativa para la eliminación de microcontaminantes y, además, como método de desinfección dado que el ozono muestra una alta eficiencia en la inactivación de bacterias vegetativas, virus y protozoos parásitos [31].

Huber y col. estudiaron la oxidación de 11 compuestos farmacéuticos añadidos a un efluente de EDAR, empleando 2 columnas de burbujas de 140 L cada una, que operaban en serie, para tratar una corriente continua de agua residual de $2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Diez de estos fármacos se eliminaban rápidamente (reducciones del 90-99%) con dosis de ozono de $\sim 2 \text{ mgL}^{-1}$, si bien el agente de contraste de rayos X iopromida sólo se degradó parcialmente [32]. Además, los autores determinaron que una dosis de ozono de 5 mgL^{-1} era suficiente para alcanzar los niveles de desinfección contenidos en la Directiva 76/160/CEE del Consejo, de 8 de diciembre de 1975, relativa a la calidad de las aguas de baño (100 coliformes fecales (100 mL) $^{-1}$).

Hollender y col., en el año 2009, estudiaron la degradación de 55 microcontaminantes presentes en un efluente de EDAR mediante ozonización seguida de una etapa de filtración [33]. De acuerdo con los resultados obtenidos, dosis de ozono de $0,47 \text{ g O}_3 \text{ (g COT)}^{-1}$ eran suficientes para eliminar los compuestos que presentaban constantes cinéticas de reacción con ozono mayores de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a pH 7, mientras que los compuestos más resistentes a la acción del ozono como atenolol o benzotriazol requerían dosis de este oxidante superiores, de aproximadamente $0,6 \text{ g O}_3 \text{ (g COT)}^{-1}$. Con esta última dosis, 44 de los microcontaminantes se eliminaron completamente y los 11 restantes permanecieron en el efluente en concentraciones del orden de magnitud de ngL^{-1} . En otro trabajo de este mismo grupo de investigación se observó una alta eficacia de la ozonización en la desinfección, reduciendo el recuento de células totales de 1 a 4,5 unidades logarítmicas. Asimismo, la concentración de *E. coli* del efluente de EDAR disminuyó de 0,5 a 2 unidades logarítmicas [34].

Rúa-Gómez y col. también han realizado algunos estudios sobre la eficacia de la ozonización para el tratamiento terciario de aguas residuales en EDAR [29]. Estos investigadores observaron que la aplicación de dosis de ozono de $0,6 \text{ mgL}^{-1}$ ($\sim 0,1 \text{ g O}_3 \text{ (g COT)}^{-1}$) y un tiempo de contacto de 54 min permitía eliminar completamente lidocaína, tramadol y venlafaxina, así como sus principales metabolitos.

Es bien conocido que el proceso de ozonización puede aumentar significativamente su capacidad para degradar contaminantes orgánicos cuando se combina con peróxido de hidrógeno (sistema peroxone). Tal como se ha indicado en el Capítulo 5, con el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ se favorece la producción de radicales hidroxilo debido a que se desarrolla la reacción (5.20), que constituye la etapa de iniciación de un mecanismo de generación del radical hidroxilo a través de la formación del ión radical ozónido.

La aplicación del sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ha sido investigada ampliamente para eliminar diversos contaminantes emergentes a escala de laboratorio (e.g., [10], [35], [36]). En el trabajo desarrollado por Rosal y col. en el año 2008, los microcontaminantes orgánicos presentes en el efluente de EDAR se degradaban durante los 5 primeros minutos de ozonización con independencia de la existencia de H_2O_2 en el medio. Sin embargo, en presencia de H_2O_2 se lograba una mejora apreciable de la mineralización [10]. Cabe también mencionar aquí el trabajo de Katsoyiannis y col. [36], en el que se concluye que el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ aumenta la velocidad de degradación de los compuestos con respecto a la ozonización simple y contribuye a la reducción de la formación de bromato al tratar un efluente de EDAR. No obstante, los autores indican la necesidad de comprobar la viabilidad económica del proceso antes de su aplicación práctica, debido al consumo de peróxido de hidrógeno.

En un estudio a escala piloto, Gerrity y col. encontraron que la filtración sobre arena, seguida de la aplicación del sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y de una etapa de adsorción sobre carbón activado resulta ser una combinación extremadamente efectiva para la eliminación de contaminantes emergentes presentes en efluentes de EDAR [37]. En dicha combinación, la etapa de oxidación con el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ condujo a una reducción de más del 99% de la mayoría de los contaminantes emergentes presentes, mientras que el carbón activado resultó altamente efectivo para eliminar aquellos compuestos refractarios a la acción del ozono. Con respecto a la desinfección, el tratamiento condujo a una reducción significativa de coliformes totales (> 3 unidades logarítmicas) y de coliformes fecales (> 2 unidades logarítmicas).

- Procesos de ozonización catalítica (ozono/ carbón activado)

Tal como se mostró en el apartado 7.1.1.a del Capítulo 7, ciertos catalizadores heterogéneos pueden aumentar la velocidad de eliminación de compuestos orgánicos en agua durante la

ozonización debido a la transformación de ozono en otras especies más reactivas en la superficie del catalizador. Así, la presencia del carbón activado durante la ozonización conduce a la descomposición de ozono en otras especies oxidantes como el peróxido de hidrógeno o radicales libres que, a su vez, pueden reaccionar rápidamente con un gran número de contaminantes [38]. Dicha descomposición depende de las propiedades químicas y texturales del carbón activado [39], la dosis de carbón activado empleada ([39], [40]), la presencia de inhibidores del radical hidroxilo en la matriz acuosa ([41], [42]) y el pH del medio [43]. Por otro lado, la alta capacidad de adsorción del carbón activado puede suponer una ventaja al concentrar el contaminante en zonas cercanas a los centros activos superficiales donde se generan las especies reactivas [21]. Por estas razones, el proceso de ozonización en presencia de carbón activado puede mejorar el grado de aprovechamiento de ozono con respecto a la ozonización convencional, aumentando la eficiencia en la eliminación de los contaminantes emergentes y en el proceso de mineralización.

En bibliografía existen varios trabajos en los que se ha aplicado satisfactoriamente, a escala de laboratorio, el sistema O₃/carbón activado en la degradación de diferentes compuestos farmacéuticos como nitroimidazol, sulfametoxazol, 17- α -etinilestradiol o benzotiazol ([41], [44], [45], [46], [47]). En estos trabajos, aunque no se encontraron grandes diferencias en la velocidad de eliminación de los compuestos entre los procesos de ozonización y ozonización catalítica, se demuestra que la presencia del carbón activado incrementa el grado de mineralización conseguido. Por ejemplo, en un trabajo desarrollado por Beltrán y col., se alcanzó una mineralización del 65% durante la ozonización de 9 mgL⁻¹ de 17- α -etinilestradiol a pH 7 y tras 2 horas de reacción, mientras que con la ozonización catalítica empleando carbón activado Hydriffin P110 se consiguió aumentar la eliminación de COT hasta el 90% y, además, disminuir el consumo de ozono [46].

A pesar de los buenos resultados obtenidos, no se ha encontrado ninguna publicación en la que se haga referencia a estudios de aplicación de este sistema a escala piloto o real.

- Procesos fotoquímicos con lámparas UV: fotólisis y oxidación fotocatalítica con TiO₂

La radiación UVC ($200 < \lambda < 280$ nm, ver Figura 9.2), emitida por lámparas de vapor de mercurio (baja o media/alta presión), puede emplearse también en la oxidación de compuestos farmacéuticos presentes en efluentes de EDAR ([48], [49], [50]). Este proceso no se considera un PAO desde que se basa en la absorción de fotones UVC por parte del compuesto, induciéndose reacciones fotoquímicas que conducen a su degradación. Cuando se añade peróxido de hidrógeno, el proceso fotolítico aumenta su eficacia ya que se produce la disociación fotolítica del peróxido de hidrógeno generándose el radical hidroxilo ([51], [52]).

Por otro lado, el uso de la radiación UVC en procesos de desinfección del agua data del año 1916 [53]. El efecto germicida del proceso se basa en la absorción de radiación UVC por parte del ADN de los microorganismos, inhibiendo su réplica y, por tanto, su reproducción ([12], [54]). En la Figura 9.2, se muestra el efecto de la radiación UVC en los microorganismos, junto con los efectos de la radiación UVB y UVA. Comparado con la cloración, este tratamiento de desinfección presenta la ventaja de minimizar la formación de subproductos de desinfección [55].

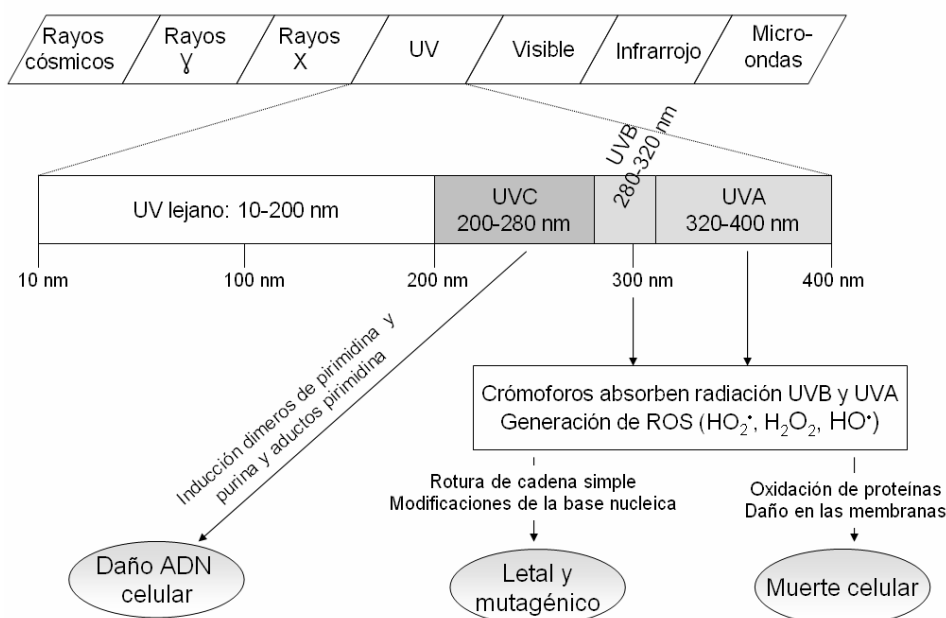


Figura 9.2. Efecto de la radiación UV en las células microbianas (adaptada de [56]).

Otro sistema empleado satisfactoriamente en la degradación de contaminantes emergentes refractarios a los tratamientos biológicos convencionales y en el que se puede utilizar radiación UVC es la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ ([57], [58], [59]). El fundamento de esta tecnología ya ha sido ampliamente descrito en esta memoria en el apartado 5.1.2 del Capítulo 5. Por otra parte, en bibliografía existen diferentes trabajos en los que se ha comprobado la mayor eficacia del proceso fotocatalítico al emplear radiación UVC en comparación con radiaciones de mayores longitudes de onda ([60], [61]).

Si bien se ha probado repetidamente la eficacia de sistemas que emplean UVC (fotólisis o fotocatalisis heterogénea) en la degradación de compuestos farmacéuticos en efluentes acuosos, no son numerosos los trabajos en los que se emplea dicha tecnología a escala piloto o escala real.

Doll y Frimell realizaron un estudio a escala piloto en el que combinaban la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 (tanto Aeroxide P25 como Hombikat UV100) con una etapa de microfiltración posterior que permitía la separación del catalizador en el proceso continuo, para degradar ácido clofibrico, carbamazepina e iomeprol en agua desmineralizada [62]. Dicha secuencia, combinada con periodos de lavado del módulo de membranas, presentó un alto potencial en la degradación continua de microcontaminantes persistentes, separando y reutilizando el catalizador, el cual mantenía constante su actividad fotocatalítica durante varios días de trabajo.

En un trabajo realizado por Salgado y col. se muestran los resultados de la aplicación a escala real de radiación UVC como tratamiento terciario en una EDAR equipada con un proceso biológico de lodos activos [63]. En dicho trabajo, la radiación UVC ejerce un papel importante en la degradación de compuestos farmacéuticos como indapamida, enalapril, captopril o atenolol.

Matamoros y Salvadó, han publicado recientemente un trabajo en el que se aplica un tratamiento terciario en dos EDAR, consistente en la secuencia coagulación-floculación-filtración-radicación UVC-cloración, con el objetivo de degradar 25 contaminantes emergentes [64]. La eliminación global de estos contaminantes fue del 60%, ejerciendo la radiación UVC un gran papel a través de la eliminación fotoquímica de los mismos.

- Procesos de detoxificación solar: fotólisis solar, oxidación fotocatalítica con TiO_2 y ozonización fotocatalítica con TiO_2 .

En los capítulos 6 y 7 se ha mostrado, a través de la recopilación de trabajos de investigación publicados previamente y de los propios resultados experimentales obtenidos en esta Tesis, la aplicabilidad de los procesos de detoxificación solar en la degradación de compuestos farmacéuticos presentes en efluentes de EDAR. Debido a que estos procesos podrían mejorar la rentabilidad económica de PAO fotoquímicos al utilizar radiación solar en lugar de lámparas, su aplicación a escala piloto ha sido investigada con mayor frecuencia que los PAO fotoquímicos que utilizan lámparas.

La fotólisis solar de contaminantes emergentes presentes en efluentes de EDAR ha sido aplicada, en régimen discontinuo, a escala piloto, en plantas dotadas de tecnología CPC ([65], [66]), obteniéndose, tal como era de esperar, eliminaciones de los microcontaminantes menores que mediante procesos fotocatalíticos.

El proceso de oxidación fotocatalítica con TiO_2 empleando luz solar ha resultado ser un tratamiento efectivo, a escala piloto, en la degradación de compuestos farmacéuticos

adicionados a efluentes de EDAR ([67], [68]). En estos trabajos se ha encontrado, de manera general, que la eliminación de microcontaminantes se produce de forma satisfactoria. Cabe destacar el trabajo realizado por Prieto-Rodríguez y col. en el que se muestra la viabilidad de este tratamiento terciario fotocatalítico para la degradación de 52 contaminantes emergentes presentes en un efluente de EDAR empleando una baja concentración de TiO_2 Aeroxide P25 (reducción de los microcontaminantes del 85-90% en 300-480 min de tratamiento con $C_{\text{TiO}_2} = 20 \text{ mgL}^{-1}$). En dicho trabajo se mostró que el diámetro del reactor ejerce una gran influencia en la eficacia del tratamiento fotocatalítico [68].

En un trabajo más reciente, Prieto-Rodríguez y col. han comparado la aplicación de varios procesos de tratamiento con el objetivo de degradar diferentes compuestos farmacéuticos presentes en un efluente secundario de EDAR. Los sistemas comparados fueron: el sistema solar foto-Fenton, el proceso de fotocatalisis solar heterogénea con TiO_2 y la ozonización. La comparación se realizó en términos de energía consumida, tiempo de tratamiento y consumo de reactivos [69]. Bajo las condiciones de ensayo utilizadas, el sistema foto-Fenton, seguido de la ozonización, fueron los sistemas más eficaces. Considerando aspectos como el consumo de reactivos y de electricidad, las horas de trabajo y la inversión inicial, los autores calcularon un coste de 0,36 y 0,56 €m^{-3} , para degradar el 98% de los compuestos emergentes presentes en el efluente de EDAR mediante el tratamiento solar foto-Fenton y mediante la ozonización, respectivamente.

Indicar además, tal como se recalcó en el Capítulo 7, que hasta el momento se desconocen estudios sobre la ozonización fotocatalítica empleando radiación solar para degradar contaminantes emergentes.

Por último, cabe decir que los procesos de detoxificación solar también han sido probados con fines de desinfección. Tal como se ha expuesto, la radiación solar UV que alcanza la superficie de la tierra contiene radiación UVB (280-320 nm) y UVA (320-400). A dichas longitudes de onda, tan sólo existe algo de solapamiento entre la cola de la región UVB y el espectro de absorción del ADN. Así, se acepta que la desinfección causada por la radiación UVA y UVB se debe a su absorción por parte de componentes celulares conocidos como cromóforos intracelulares. En presencia de oxígeno dicha absorción resulta ser tóxica a nivel celular, interviniendo en el proceso especies de oxígeno reactivas [56] (ver Figura 9.2).

El poder de desinfección del proceso de fotólisis solar se ve aumentado por la adición de agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno [70]. También la presencia de un semiconductor, como el TiO_2 , aumenta el grado de desinfección solar. Así, en varios trabajos se ha demostrado que la desinfección solar fotocatalítica de bacterias y patógenos es mucho más

rápida que la desinfección solar simple, y que en ausencia de TiO₂ no siempre se alcanza la desinfección total y, más aún, se puede observar una recuperación de la población bacteriana [71].

9.1.2. Compuestos emergentes modelo seleccionados para este estudio

Para la investigación mostrada en este capítulo se han elegido cinco compuestos farmacéuticos: acetaminofeno, diclofenaco, ketorolaco, metoprolol y sulfametoxazol, pertenecientes a diferentes grupos terapéuticos y encontrados en diferentes matrices acuosas como influentes y efluentes de EDAR, aguas superficiales y subterráneas ([72], [73], [74], [75]). Estos compuestos se han elegido como modelo de contaminantes emergentes en el presente capítulo debido, principalmente, a que poseen un menor precio que los compuestos empleados en capítulos anteriores, sirviendo igualmente para obtener conclusiones acerca de la viabilidad de los procesos. A continuación se resumen algunas de sus características:

Acetaminofeno (AAF): es un analgésico y antipirético ampliamente utilizado para el alivio de la fiebre, del dolor de cabeza y de otras molestias menores. Es el componente mayoritario de numerosos fármacos empleados en el resfriado y la gripe. Por otro lado, y a diferencia de otros analgésicos comunes como la aspirina o el ibuprofeno, no presenta propiedades antiinflamatorias o efectos sobre la función plaquetaria.

Diclofenaco (DCF): es un fármaco antiinflamatorio no esteroideo con propiedades analgésicas y antipiréticas. Se emplea para tratar el dolor de la artritis reumatoide, artrosis, espondiloartritis o reumatismo extraarticular, durante el tratamiento sintomático del ataque agudo de gota, del dolor asociado a cólico renal o para el dolor leve o moderado de cabeza, dentales, menstruales, musculares o de espalda, entre otros.

Ketorolaco (KTL): es un fármaco antiinflamatorio no esteroideo que también posee propiedades analgésicas y antipiréticas. Está indicado como analgésico para el alivio a corto plazo del dolor. Cuando se administra sistémicamente su eficacia analgésica y el comienzo del efecto son similares a los de la morfina, pero acompañados de menos efectos secundarios, en particular somnolencia, náuseas y vómitos. El ketorolaco se administra igualmente por vía oral, aunque en algunos países existe una solución oftálmica que se utiliza en el tratamiento de la conjuntivitis alérgica primaveral y el dolor e inflamación subsiguientes a una cirugía oftálmica.

Metoprolol (MTP): se trata de un fármaco bloqueante del receptor β_1 cardiosselectivo, usado en el tratamiento de enfermedades del sistema cardiovascular, como el infarto de miocardio, la insuficiencia cardiaca, la angina de pecho y para tratar la hipertensión leve a moderada. También puede utilizarse para la taquiarritmias supraventriculares y para la


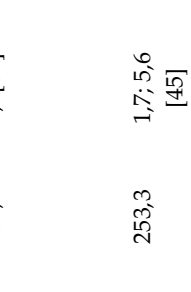
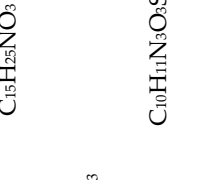
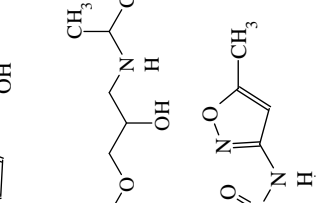
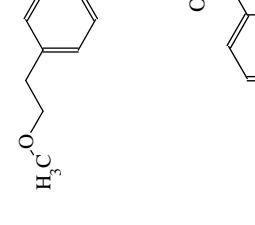
profilaxis de la migraña. El compuesto activo se emplea como metoprolol succinato o metoprolol tartrato.

Sulfametoxazol (SFZ): es un antibiótico bacteriostático tipo sulfonamida, que se suele utilizar en una combinación sinérgica con la trimetoprima (co-trimoxazol) contra *Streptococcus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Haemophilus influenzae* y anaerobios orales. Es comúnmente usado en el tratamiento de infecciones urinarias. Adicionalmente puede ser usado como una alternativa a los antibióticos basados en amoxicilina, para el tratamiento de la sinusitis y para tratar la toxoplasmosis.

La Tabla 9.1 recoge la estructura química de estos contaminantes junto a sus pesos moleculares, pK_a , coeficientes de partición octanol/agua y las concentraciones frecuentes en efluentes de EDAR. Dichas concentraciones muestran que los tratamientos biológicos no resultan suficientes para eliminar convenientemente estos compuestos, siendo por tanto recomendable la aplicación de un tratamiento terciario para eliminarlos.

Estos compuestos han sido objeto de estudio en algunos trabajos expuestos en el apartado 9.1.1 sobre la aplicación en continuo de los sistemas evaluados en este capítulo. Por ejemplo, en el trabajo de Reungoat y col., DCF, MTP y SFZ fueron eliminados en un 94, 86 y 93%, respectivamente, de un efluente secundario de EDAR mediante ozonización [30]. En otro estudio, estos mismos compuestos se eliminaron mediante ozonización empleando una dosis de ozono de $0,6 \text{ g O}_3 \text{ (g COT)}^{-1}$ [33]. También en el trabajo desarrollado por Gerrity y col., la filtración sobre arena seguida de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y de adsorción sobre carbón activado, resultó eficaz en la eliminación del 99% de DCF y SFZ presente en el efluente del tratamiento biológico [37].

Tabla 9.1. Propiedades químicas y presencia en efluente de EDAR de acetaminofeno, diclofenaco, diclofenaco, ketorolaco, metoprolol y sulfametoxazol.

Compuesto y fórmula química	Estructura química	Fórmula química	Peso molecular, g mol ⁻¹	pK _a	Coefficiente de partición octanol/agua log K _{ow} [76]	Concentraciones en efluente de EDAR, µg L ⁻¹
Acetaminofeno AAF		C ₈ H ₉ NO ₂	151,2	9,4 [77]	0,2	Rango: 0,08-13,80 [78] Media: 0,89 [74]
Diclofenaco DCF		C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,2	4,2 [79]	4,3	Media: 0,68 [73] Media: 0,80 [74]
Ketorolaco KTL		C ₁₅ H ₁₃ NO ₃	255,27	3,5 [80]	2,2	Media: 0,23 [73] Media: 0,42 [74]
Metoprolol MTP		C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	267,4	9,7 [81]	1,7	Media: 0,68 [73] Media: 0,32 [74]
Sulfametoxazol SFZ		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,3	1,7; 5,6 [45]	0,8	Media: 0,26 [73] Media: 0,28 [74]

9.1.3. Objetivos del capítulo

Los objetivos del estudio presentado en este capítulo pueden concretarse en los siguientes:

- Aplicar procesos continuos de tratamiento terciario de un efluente secundario de EDAR dopado con varios compuestos farmacéuticos para conocer la capacidad de los primeros con respecto a i) eliminación de los compuestos farmacéuticos; ii) eliminación de DQO y COT; iii) capacidad de desinfección.
- Comparar los procesos de detoxificación solar mediante oxidación fotocatalítica con TiO_2 (oxidación fotocatalítica y ozonización fotocatalítica) con otros procesos de oxidación avanzada, destacando sus ventajas e inconvenientes.
- Comparar la eficacia de los procesos desde un punto de vista de la eficiencia económica de los mismos, empleando para ello el concepto de consumo equivalente de energía para lograr objetivos de depuración.

9.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este apartado se presentan los procedimientos seguidos para efectuar los diferentes ensayos en continuo desarrollados en la planta piloto descrita en el apartado 3.2.6 del Capítulo 3.

Antes de iniciar los ensayos se proveía la planta piloto con un volumen suficiente de agua de EDAR (efluente secundario). Para ello se transportaba 1 m^3 del efluente de la EDAR de Badajoz Rincón de Caya hasta las instalaciones del área de Ingeniería Química de la UEx. A su llegada se transvasaba el agua de EDAR mediante la acción de una bomba centrífuga al depósito de cabeza de la planta piloto descrito en el apartado 3.2.6.a, en el que el agua se mantenía agitada y aireada. El agua se almacenaba un tiempo máximo de 5 días, ya que de excederse este período se podría producir el deterioro de la calidad del agua.

La corriente de agua residual, antes de someterse a cualquier tratamiento, se hacía pasar, con flujo descendente, por un filtro de arena, descrito en el apartado 3.2.6.c del Capítulo 3, para eliminar material en suspensión. Al finalizar cada uno de los ensayos se efectuaba el lavado del filtro mediante el empleo de agua en contracorriente. Por otro lado, el contenido de carbono inorgánico del agua de EDAR se rebajaba hasta una concentración de aproximadamente $\sim 10 \text{ mgL}^{-1}$ mediante una operación de *stripping* realizada en la cámara de aireación descrita también en el apartado 3.2.6.c.

Para efectuar los ensayos, se alimentaba un caudal de 15 Lh^{-1} del agua almacenada en el depósito de cabeza (previamente retirada la materia en suspensión y el carbono inorgánico)

hasta a la cámara de mezcla descrita en el apartado 3.2.6.d, empleando para ello una bomba de ProMinent Sigma/2. En esa cámara se realizaba el dopaje del agua residual con los productos farmacéuticos para alcanzar una concentración de los mismos de aproximadamente 1 mgL^{-1} y el ajuste del pH a neutro tras el proceso de *stripping*. El tiempo de residencia del agua en la cámara era de aproximadamente 10 minutos, tiempo suficiente para una buena mezcla. A la salida de la cámara se disponía una bomba ProMinent DUODOS 10pp para dirigir la corriente de agua al equipo requerido, según el tipo de tratamiento a efectuar.

9.2.1. Método experimental para los ensayos de adsorción sobre carbón activado

Los ensayos de adsorción se desarrollaron en las columnas de adsorción descritas en el apartado 3.2.6.e del Capítulo 3. Para ello se hacía pasar el efluente de EDAR dopado con los productos farmacéuticos, en sentido descendente y de forma continua con un caudal de 15 Lh^{-1} , sobre las columnas de adsorción ($D_i = 5 \text{ cm}$; $H = 18 \text{ cm}$, carbón activado: Hydraffin P110) conectadas en serie. El tiempo de residencia del agua en este filtro era de 2,8 min (lecho vacío). Durante el transcurso de cada ensayo se tomaban muestras del efluente de la columna para determinar la adsorción sobre el carbón de los compuestos farmacéuticos así como la eliminación de DQO y COT. Al final del ensayo, con el objetivo de determinar la calidad del efluente con respecto al influente, se analizaban además otros parámetros como turbidez, N_T , $N-NH_4^+$, $P-PO_4^{3-}$, coliformes fecales y totales. Cada toma de muestras se realizaba durante periodos de 10 min, con el objetivo de que la calidad del efluente fuese el promedio de este tiempo y así evitar el resultado de posibles anomalías puntuales en el funcionamiento de la instalación. La duración total de los ensayos de adsorción fue de 5 horas, si bien algunas experiencias se prolongaron hasta los 10 días para lograr la saturación del adsorbente, obteniéndose así la curva de ruptura.

9.2.2. Método experimental para los ensayos de ozonización y O_3/H_2O_2

Los experimentos de ozonización se llevaron a cabo empleando el sistema generador de ozono mostrado en el apartado 3.2.5 y la columna de burbujas detallada en el apartado 3.2.6.f del Capítulo 3.

Al inicio de cada ensayo, se encendía el compresor de aire, el generador de ozono y los analizadores de ozono. Tras unos instantes necesarios para la estabilización de los equipos de medida, se comenzaba la generación de ozono dirigiendo una corriente de aire al ozonizador. Se hacía funcionar éste para lograr una concentración de ozono en el gas de salida de aproximadamente $7-10 \text{ mgL}^{-1}$ de O_3 . Dicha concentración se determinaba con precisión mediante un analizador de ozono Anseros Ozomat GM-6000-RTI ubicado a la salida del ozonizador. Una vez lograda una producción estable de ozono con la concentración deseada se

dirigía la mezcla gaseosa hacia la columna de burbujas, donde entraba a través de la placa porosa situada en su base con objeto de generar burbujas del gas. El caudal de la corriente gaseosa alimentada al reactor se regulaba con precisión, entre 30 y 60 Lh⁻¹, con un controlador de caudal Alicat Scientific MC- 10SLPM-D. Al mismo tiempo que se alimentaba la corriente gaseosa a la columna, se hacía pasar a través de ella una corriente continua (15 Lh⁻¹) del efluente de EDAR que contenía los productos farmacéuticos. Dado el volumen de la columna y el caudal alimentado a la misma, el tiempo de residencia del agua en ella era de 6 minutos. A intervalos regulares de tiempo se extraían muestras líquidas del reactor para el análisis de las concentraciones de productos farmacéuticos, COT, DQO y ozono disuelto. Estas muestras se recogían durante periodos de 4 minutos. No obstante, una vez alcanzado el régimen estacionario se obtenía una muestra final durante un tiempo de recogida de muestra superior (30 minutos), para que ésta fuera representativa del régimen estacionario. En alícuotas de esta última muestra se determinaban también los siguientes parámetros: N_T, N-NH₄⁺, P-PO₄³⁻, coliformes fecales y coliformes totales del efluente final. A excepción de las alícuotas destinadas al análisis del ozono disuelto, tras extraer las muestras de la columna se burbujeaba helio sobre ellas con objeto de eliminar el ozono residual por arrastre y paralizar así las posibles reacciones de oxidación. Además, a lo largo de las experiencias se analizaba continuamente la concentración de ozono en el gas efluente del reactor mediante un analizador de ozono Anseros Ozomat GM-6000-PRO.

En el caso de los ensayos con el sistema O₃/H₂O₂, el procedimiento seguido era el descrito para la ozonización simple, pero suministrando un caudal continuo de 0,25 Lh⁻¹ de una disolución de 204 mgL⁻¹ de H₂O₂ a la columna.

9.2.3. Método experimental para los ensayos de ozonización catalítica (O₃/carbón activado) y el tratamiento secuencial O₃-carbón activado

Aquellos procesos en los que se combinaba ozono y carbón activado se desarrollaron disponiendo la columna de burbujas para la ozonización (ver apartado anterior) y una columna rellena de carbón activado en serie. Ambas instalaciones se encuentran descritas en el apartado 3.2.6.f del Capítulo 3.

En los experimentos de ozonización catalítica se procedía inicialmente de la misma manera que en la ozonización simple descrita en el apartado anterior. A partir de un determinado instante, se hacía pasar el efluente de la columna de burbujas por la columna de carbón activado (D_i = 5 cm; H = 9,1-18,2 cm) donde circulaba con flujo descendente. El efluente de ésta se recirculaba a la primera, fijándose la razón de recirculación en 1. En los ensayos secuenciales ozono-carbón activado la razón de recirculación era nula. En cualquiera de los ensayos, se

tomaban muestras de agua a la salida de ambas columnas, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior.

9.2.4. Método experimental para los ensayos con radiación UVC

Los ensayos de fotólisis directa con radiación UVC se llevaron a cabo en la columna de burbujas descrita en el apartado 3.2.6.g del Capítulo 3, provista de un pozo de cuarzo y una lámpara que emite radiación a 254 nm. El efluente de EDAR dopado con productos farmacéuticos se alimentaba a esta columna encontrándose la lámpara encendida, mientras que se suministraba una corriente de aire por la parte inferior de la columna. El tiempo de residencia en esta columna era de aproximadamente 8 minutos. La toma de muestra a la salida de la columna se realizaba durante periodos de 4 minutos antes de alcanzar el régimen estacionario. La muestra final de régimen estacionario se recogía durante media hora, tal como se ha explicado en apartados anteriores.

El procedimiento experimental seguido en el ensayo de fotocatalisis heterogénea con TiO₂ Aeroxide P25 era similar al descrito en el primer párrafo de este apartado pero suministrando una suspensión continua (0,25 Lh⁻¹) del fotocatalizador, con el objetivo de que la dosis de TiO₂ fuera de 500 mg por litro de agua tratada. El efluente de la columna se enviaba a un sistema de ajuste de pH y coagulación-decantación, de cuya salida se tomaban las muestras líquidas siguiendo el procedimiento descrito en apartados anteriores.

9.2.5. Método experimental para los ensayos de detoxificación solar

Los procesos de detoxificación solar se llevaron a cabo en el reactor CPC de 70 L de capacidad descrito en el apartado 3.2.6.h del Capítulo 3.

En el ensayo de fotólisis solar, el efluente dopado con los contaminantes emergentes se enviaba desde la cámara de mezcla hasta el reactor con un caudal de 15 Lh⁻¹. Una vez alcanzado un volumen de trabajo en el reactor (45 L), se ponía en funcionamiento la bomba de recirculación del mismo y se exponía al sol la superficie de los colectores. El tiempo de residencia en el reactor CPC era de 3 horas. La toma de muestra se realizaba, tal como se ha descrito en apartados anteriores, durante periodos de tiempo de 10 minutos para alcanzar una muestra representativa.

En el caso del sistema de fotocatalisis solar con TiO₂, también se seguía el procedimiento descrito en la fotólisis, si bien esta vez se suministraba una suspensión de TiO₂ Aeroxide P25 a la cámara de mezcla de forma continua con un caudal de 0,25 Lh⁻¹, antes de enviar el efluente de EDAR al reactor CPC, con el objetivo de que la concentración del catalizador en dicha matriz fuera de 500 mgL⁻¹. Tras aplicar el tratamiento, el efluente se enviaba a un sistema de ajuste de

pH y coagulación-decantación, de cuya salida se tomaban las muestras siguiendo el procedimiento descrito con anterioridad.

Por último, en aquellos ensayos en los que intervenía el ozono, es decir, en las experiencias de ozonización solar fotocatalítica, se procedía al igual que en el ensayo de oxidación fotocatalítica con TiO_2 descrito en el apartado anterior, si bien de forma paralela, se suministraba una corriente de gas de la mezcla aire/ O_3 con un caudal de 30 a 60 Lh^{-1} . El suministro de ozono al reactor CPC se realizaba a través de dos difusores de gas situados a la entrada de dos de los tubos del reactor. De forma similar a otros procesos de ozonización, la corriente gaseosa que contenía ozono se generaba in situ a partir de aire, empleando el sistema generador de ozono descrito en el apartado 3.2.5 del Capítulo 3 y siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 9.2.2. El efluente del reactor se enviaba a un sistema de ajuste de pH y coagulación-decantación, de cuya salida se tomaban las muestras, siguiendo el procedimiento descrito en apartados anteriores. La toma de muestra se realizaba tal y como se ha descrito para los ensayos desarrollados en la columna de ozonización.

Durante todos los ensayos con radiación solar se seguía la evolución de la radiación incidente, acumulada y de la temperatura a lo largo del proceso.

9.2.6. Método experimental para la coagulación /floculación

En algunos de los ensayos fotocatalíticos se aplicaba un proceso de coagulación-decantación con el objetivo de separar el catalizador.

La coagulación se realizaba en la cámara de coagulación descrita en el apartado 3.2.6.i. A esta cámara se dosificaba convenientemente el coagulante (disolución de sulfato de aluminio de 35 mgL^{-1}) y los reactivos necesarios para el control de pH (hidróxido cálcico y ácido clorhídrico); se observó que para lograr una buena coagulación y posterior sedimentación de las partículas era preciso un pH en torno a 6,5 (para el caso de suspensiones que contenían TiO_2 , este pH resultaba próximo al punto isoeléctrico). El volumen efectivo en la cámara de coagulación era de aproximadamente 3 L, de modo que el tiempo de residencia en el tanque fue de 12 min. La velocidad de agitación en la cámara se mantenía continuamente en 500 r.p.m.

El efluente de la cámara de coagulación se hacía pasar a través de los decantadores cilíndricos de fondo cónico descritos en el apartado 3.2.6.i, recogiendo el agua clarificada por la parte superior del decantador y recuperándose el catalizador por la parte inferior. No obstante, resultaba difícil su reutilización debido a que, para lograr una buena decantación, se empleó coagulante. Así, el residuo obtenido por la base del decantador era una mezcla de diferentes partículas sedimentadas.

9.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de mostrar los resultados obtenidos con los diferentes tratamientos es necesario indicar que los ensayos se realizaron en un periodo de 2 meses, de manera que las características del efluente de EDAR variaron ligeramente durante los diferentes ensayos. Estos efluentes, a su llegada a la planta piloto de la UEx, eran pre-tratados para eliminar un porcentaje de su contenido en carbono inorgánico y en sólidos en suspensión. En la Tabla 9.2 se muestra los rangos de los parámetros resultantes de la caracterización del agua empleada en los diferentes ensayos.

Tabla 9.2. Caracterización del efluente de EDAR empleado en los diferentes ensayos en continuo.

Característica	Valor mínimo	Valor máximo	Valor medio
pH	7,3	7,8	7,4 ± 0,1
Conductividad, μScm^{-1}	621	887	753,4 ± 8,7
Turbidez, NTU	11,1	14,7	12,3 ± 1,1
OD, mgL^{-1}	3,1	3,4	3,3 ± 0,2
SST, mgL^{-1}	17	28	22,4 ± 3,6
SSV, mgL^{-1}	11	21	13,3 ± 2,6
DQO, mgL^{-1}	45,9	60,3	52,0 ± 3,5
DBO ₅ , mgL^{-1}	10	20	15,9 ± 3,6
COT, mgL^{-1}	18,9	25,9	21,1 ± 2,2
Cl, mgL^{-1}	6,3	13,3	8,7 ± 2,1
N _T , mgL^{-1}	17,9	23,2	19,6 ± 3,4
N-NH ₄ ⁺ , mgL^{-1}	14,3	18,9	16,2 ± 1,6
P-PO ₄ ³⁻ , mgL^{-1}	3,3	6,1	4,5 ± 1,0
Abs ₂₅₄ , u.a.	0,3	0,4	0,3 ± 0,1
Coliformes totales, UFC (100 mL) ⁻¹	1×10 ⁵	1×10 ⁶	6,7×10 ⁵
Coliformes fecales, UFC (100 mL) ⁻¹	1×10 ⁵	1×10 ⁶	6,7×10 ⁵

Debe indicarse que además de los parámetros mostrados en la tabla anterior, se analizaron mediante cromatografía líquida diferentes alícuotas del efluente de EDAR para detectar la posible presencia de AAF, DCF, KTL, MTP o SFZ en ellas. En ningún caso se encontraron trazas de estos compuestos en el efluente de EDAR, debido probablemente al elevado límite de detección del método analítico empleado ($LD_{AAF} = 4,1 \mu\text{gL}^{-1}$; $LD_{DCF} = 19,2 \mu\text{gL}^{-1}$; $LD_{KTL} = 12,0 \mu\text{gL}^{-1}$; $LD_{MTP} = 26,6 \mu\text{gL}^{-1}$ y $LD_{SFZ} = 17,1 \mu\text{gL}^{-1}$). Si se comparan estos valores de LD con las concentraciones mostradas de la Tabla 9.1, el método analítico resulta inadecuado para cuantificar estos productos en las concentraciones en las que habitualmente se encuentran en los efluentes secundarios de EDAR.

9.3.1. Ensayos de adsorción sobre carbón activado

Los ensayos de adsorción sobre carbón activado se realizaron siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 9.2.1, empleando para ello carbón granular Hydrarffin P110 suministrado por Lurgi. Este carbón activado ha sido objeto de estudio en la Tesis Doctoral titulada “Aplicación de la ozonización catalítica como proceso de oxidación avanzada en el tratamiento de aguas residuales” [82]. Algunas características de este adsorbente se muestran en la Tabla 9.3.

Tabla 9.3. Características del carbón activado Hydrarffin P110 [83].

Característica	Valor
Área BET, m ² g ⁻¹	950
Densidad aparente, gcm ⁻³	0,81
Densidad, gcm ⁻³	2,03
Microporosidad, %	78,1
Volumen de mesoporo, cm ³ g ⁻¹	0,132
Volumen de microporo, cm ³ g ⁻¹	0,395
Radio medio de poro, μm	1,907
Punto de carga cero (pH _{pzc})	9,72

En primer lugar se realizó un ensayo de adsorción de la mezcla de compuestos en el efluente de EDAR sobre el carbón activado Hydrarffin P110 con una duración de 10 días. El principal objetivo de dicha experiencia fue la determinación de las curvas de ruptura correspondientes a los compuestos farmacéuticos, la DQO y el COT. En la Figura 9.3 se muestran los resultados obtenidos.

En las curvas de ruptura de los diferentes compuestos farmacéuticos (figura de la izquierda) se puede observar cómo la capacidad de adsorción del carbón activado se mantuvo más o menos invariable durante las 50-75 primeras horas de operación (2-3 días). A partir de entonces fue disminuyendo progresivamente hasta ser prácticamente nula tras 10 días de operación en continuo. Así, el tiempo de ruptura para la mayoría de los compuestos farmacéuticos fue aproximadamente de 100-175 horas. Este tiempo fue similar al encontrado para la adsorción de DQO y COT, tal como se puede observar en la figura de la derecha.

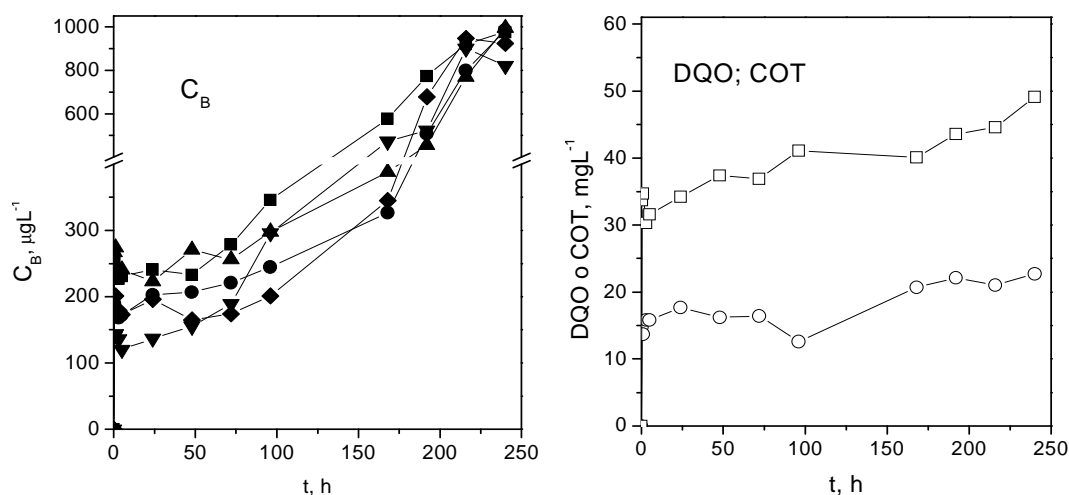


Figura 9.3. Curvas de ruptura de los compuestos farmacéuticos, DQO y COT sobre carbón Hydraffin P110. Símbolos: ■ AAF; ● DCF; ▲ KTL; ◆ MTP; ▼ SFZ; □ DQO; ○ COT. Condiciones experimentales: $C_{B0} = 1 \text{ mgL}^{-1}$; $Q_L = 15 \text{ Lh}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 7,3$; $T = 18 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$; dos filtros de carbón activado conectados en serie ($H = 18,2 \text{ cm}$; $D_i = 5 \text{ cm}$; $M_{CA} = 150 \text{ g}$).

La capacidad del carbón activado Hydraffin P110 de adsorber los distintos compuestos farmacéuticos, la DQO y el COT se calculó a través de las expresiones (9.1), (9.2) y (9.3), respectivamente.

$$q_{\max,B} = \frac{\left[\int_0^t C_{B0} dt - \int_0^t C_B dt \right] Q_L}{M_{CA}}; \quad q_{\max,\Sigma B} = \frac{\left[\int_0^t \Sigma C_{B0} dt - \int_0^t \Sigma C_B dt \right] Q_L}{M_{CA}} \quad (9.1)$$

$$q_{\max,DQO} = \frac{\left[\int_0^t DQO_0 dt - \int_0^t DQO dt \right] Q_L}{M_{CA}} \quad (9.2)$$

$$q_{\max,COT} = \frac{\left[\int_0^t COT_0 dt - \int_0^t COT dt \right] Q_L}{M_{CA}} \quad (9.3)$$

En las expresiones anteriores C_{B0} , DQO_0 y COT_0 representan la concentración de cada compuesto farmacéutico (B), DQO y COT a la entrada de la columna de adsorción; C_B , DQO y COT son la concentración de compuesto farmacéutico (B), DQO y COT a la salida de la columna para un tiempo t ; M_{CA} es la masa de carbón activado con que se rellenaban la columnas (300 g); y Q_L el caudal de agua alimentado a la columna (15 Lh^{-1}).

La capacidad de adsorción del carbón activado respecto a los compuestos farmacéuticos, DQO y COT, obtenida a partir de los resultados mostrados en la Figura 9.3, se indica en la Tabla 9.4.

Tabla 9.4. Capacidad máxima de adsorción (q_{max} , mgg^{-1}) del carbón Hydraffin P110

AAF	DCF	KTL	MTP	SFZ	ΣCB	DQO	COT
6,1	7,6	7,3	7,5	7,5	35,7	244,9	96,3

Condiciones experimentales mostradas en el pie de la Figura 9.3.

Tal como se puede observar en la tabla anterior, la capacidad del carbón activado para adsorber los compuestos fue muy similar para todos ellos, si bien algo inferior para AAF. Según se muestra en bibliografía, la capacidad de adsorción de un carbón activado puede variar en función del compuesto, debido a las características químicas de éstos tales como peso molecular, solubilidad en agua, pK_a y/o la naturaleza del sustituyente del anillo bencénico si se trata de un compuesto aromático. Así, el peso molecular puede controlar la accesibilidad a los poros del carbón activado, el pK_a influye en la ionización del adsorbato y repulsiones con el adsorbente, mientras que la solubilidad determina las interacciones hidrofóbicas y está condicionada por el valor de coeficiente de K_{ow} , indicando algunos autores que compuestos con un bajo $\log K_{ow}$ se eliminan mediante adsorción con carbón activado con más dificultad [84]. Si se observa la Tabla 9.1, el AAF posee el menor peso molecular de los cinco compuestos farmacéuticos, de modo que el acceso al poro no es la razón de las diferencias obtenidas. Observando los valores de pK_a de los compuestos farmacéuticos no se obtiene una correlación clara. Sin embargo, se puede observar cómo el $\log K_{ow}$ es mucho menor para AAF. Así, la adsorción de MTP fue mayor que la de AAF, teniendo estos compuestos pK_a similares (9,7 y 9,4, respectivamente) y coeficientes de partición octanol/agua distintos (0,2 y 1,7, respectivamente).

La capacidad de adsorción de AAF del carbón activado empleado en este estudio fue menor que la observada en el trabajo realizado por Cabrita y col., 2010 [85], en el que se emplearon carbones activados preparados a partir de distintos residuos urbanos y agroalimentarios. Estos carbones activados ($S_{BET} = 866-1071 \text{ m}^2g^{-1}$; $pH_{pzc} = 7,5-10,7$) presentaron capacidades de adsorción comprendidas entre 113-204 mgg^{-1} (resultados obtenidos a partir de isothermas realizadas con disoluciones acuosas en agua ultrapura), mostrando este analgésico una mayor afinidad por carbones hidrofóbicos de carácter básico. En la investigación realizada por Baccar y col., publicada en 2012 [86], la capacidad para adsorber DCF de un carbón producido con residuo de aceituna procedente de una almazara ($S_{BET} = 793 \text{ m}^2g^{-1}$; $pH_{pzc} = 5,03$) fue de 56,2 mgg^{-1} . Estas mayores capacidades de adsorción pueden justificarse, no sólo en base a las diferentes propiedades texturales y químicas de los carbones activados, sino también al hecho

de que en estos trabajos recogidos en la bibliografía se estudió la adsorción de un componente puro mientras que en esta Tesis se ha considerado la adsorción de una mezcla multicomponente en la que se adsorben los fármacos al mismo tiempo que otras sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en la matriz del efluente secundario.

En un trabajo publicado recientemente por Acero y col. [76] se ha estudiado la eliminación de AAF, DCF, KTL, MTP y SFZ, junto a otros contaminantes presentes en un efluente secundario de EDAR mediante un sistema en el que se combinaba adsorción sobre carbón activado y/o coagulación seguido de ultrafiltración. Los resultados obtenidos al realizar las isotermas de adsorción indican que el carbón suministrado por Panreac ($S_{BET} = 793 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) mostró una capacidad de adsorción de 25,4, 15,4 y 32,2 mgg^{-1} para DCF, KTL y MTP, respectivamente, mientras que AAF y SFZ, mostraron una baja adsorción sobre el carbón activado en estudio. En este caso la capacidad de adsorción del carbón activado Panreac es más próxima a la observada para Hydriffin P110. Las diferencias nuevamente pueden ser atribuidas a las distintas propiedades de los carbones activados, de los efluentes residuales y la concentración inicial de los productos farmacéuticos.

Tras determinar la curva de ruptura del carbón activado, se realizó un ensayo de adsorción siguiendo el mismo procedimiento pero con una duración de 5 horas, periodo en el cual el grado de eliminación de los compuestos farmacéuticos es máximo, según se desprende de la Figura 9.3. En la Tabla 9.5 se muestran las características del efluente de EDAR antes y después del tratamiento de adsorción sobre carbón activado.

A partir de los resultados graficados en la Figura 9.3 y los recogidos en la Tabla 9.5, se puede observar cómo, en las condiciones de trabajo aplicadas (dos lechos de carbón activado de 5 cm de diámetro y 18,2 cm de largo; caudal de agua residual de 15 Lh^{-1}), no se alcanzó la eliminación completa de los compuestos farmacéuticos (reducciones comprendidas entre el 77% y el 87%), debido, probablemente, a que no se utilizó un lecho suficientemente grande de carbón activado para el caudal que se pretendía depurar.

El resto de parámetros evaluados muestran un aumento de la calidad del agua al someterse ésta al proceso de adsorción sobre carbón activado. En concreto, la turbidez del agua descendió en aproximadamente un 54%, mientras que la DQO y el COT lo hicieron en un 48% y 39%, respectivamente. El nitrógeno total y el amoniacal también sufrieron una reducción de aproximadamente un 35%, siendo el descenso en la concentración de fosfato de un 40%. Sin embargo, la carga de coliformes totales y fecales tan sólo se redujo un orden de magnitud, lo cual, como era previsible, indica que el carbón activado no muestra capacidad de desinfección.

Tabla 9.5. Características del efluente de EDAR dopado con compuestos farmacéuticos antes y después de la adsorción sobre carbón activado.

Parámetro	Inicial	Final
pH	7,3	7,2
Conductividad, $\mu\text{S cm}^{-1}$	712	623
Turbidez, NTU	14,7	6,8
$C_{\text{AAF}}, \mu\text{gL}^{-1}$	1000	231
$C_{\text{DCE}}, \mu\text{gL}^{-1}$	1000	172
$C_{\text{CTL}}, \mu\text{gL}^{-1}$	1000	120
$C_{\text{MTP}}, \mu\text{gL}^{-1}$	1000	241
$C_{\text{SFZ}}, \mu\text{gL}^{-1}$	1000	173
DQO, mgL^{-1}	60,3	31,6
COT, mgL^{-1}	25,9	15,8
Cl, mgL^{-1}	12,7	10,9
N_T , mgL^{-1}	23,2	15,1
N-NH_4^+ , mgL^{-1}	18,9	12,2
P-PO_4^{3-} , mgL^{-1}	4,7	2,8
Abs ₂₅₄ , u.a.	0,36	0,18
Coliformes totales, UFC (100 mL) ⁻¹	1×10^5	1×10^4
Coliformes fecales, UFC (100 mL) ⁻¹	1×10^5	1×10^4

Condiciones experimentales: $C_{\text{B0}} = 1 \text{ mgL}^{-1}$; $Q_{\text{L}} = 15 \text{ Lh}^{-1}$; $T = 18\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 columnas ($H = 18,2$; $D_i = 5 \text{ cm}$; $M_{\text{CA}} = 150 \text{ g}$).

9.3.2. Ensayos de ozonización

En una segunda serie experimental se realizaron ensayos de ozonización, bien empleando el ozono en solitario o combinándolo con peróxido de hidrógeno (peroxone) o con carbón activado Hydriffin P110 (de forma secuencial y simultánea). Las condiciones experimentales de los ensayos de esta serie se muestran en la Tabla 9.6.

Tabla 9.6. Ensayos de ozonización en continuo del efluente de EDAR dopado con compuestos farmacéuticos.

Ensayo	Sistema	$C_{\text{O}_3\text{ge}}, \text{mgL}^{-1}$	Dosis $\text{H}_2\text{O}_2, \text{mgL}^{-1}$	H, cm	D_i , cm	M_{CA} , g	Relación de recirculación
OZ-1	O_3	9,3	-	-	-	-	-
OZ-2	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	8,7	3,4	-	-	-	-
OZ-3	$\text{O}_3/\text{carbón activado}$	9,1	-	18,2	5	75	1
OZ-4	$\text{O}_3/\text{carbón activado}$	8,9	-	9,1	5	75	1
OZ-5	$\text{O}_3\text{-carbón activado}$	9,3	-	18,2	5	150	-

Condiciones experimentales: $C_{\text{B0}} = 1 \text{ mgL}^{-1}$; $Q_{\text{L}} = 15 \text{ Lh}^{-1}$; $Q_{\text{g}} = 50 \text{ Lh}^{-1}$; $\text{pH} = 7,2\text{-}7,5$; $T = 18\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_{\text{OZ}} = 1,5 \text{ L}$.

En la Figura 9.4 se muestra la evolución de la concentración de los compuestos farmacéuticos (considerados éstos en su conjunto), DQO y COT del efluente durante el transcurso de los ensayos OZ-1 a OZ-5 hasta alcanzar el régimen estacionario.

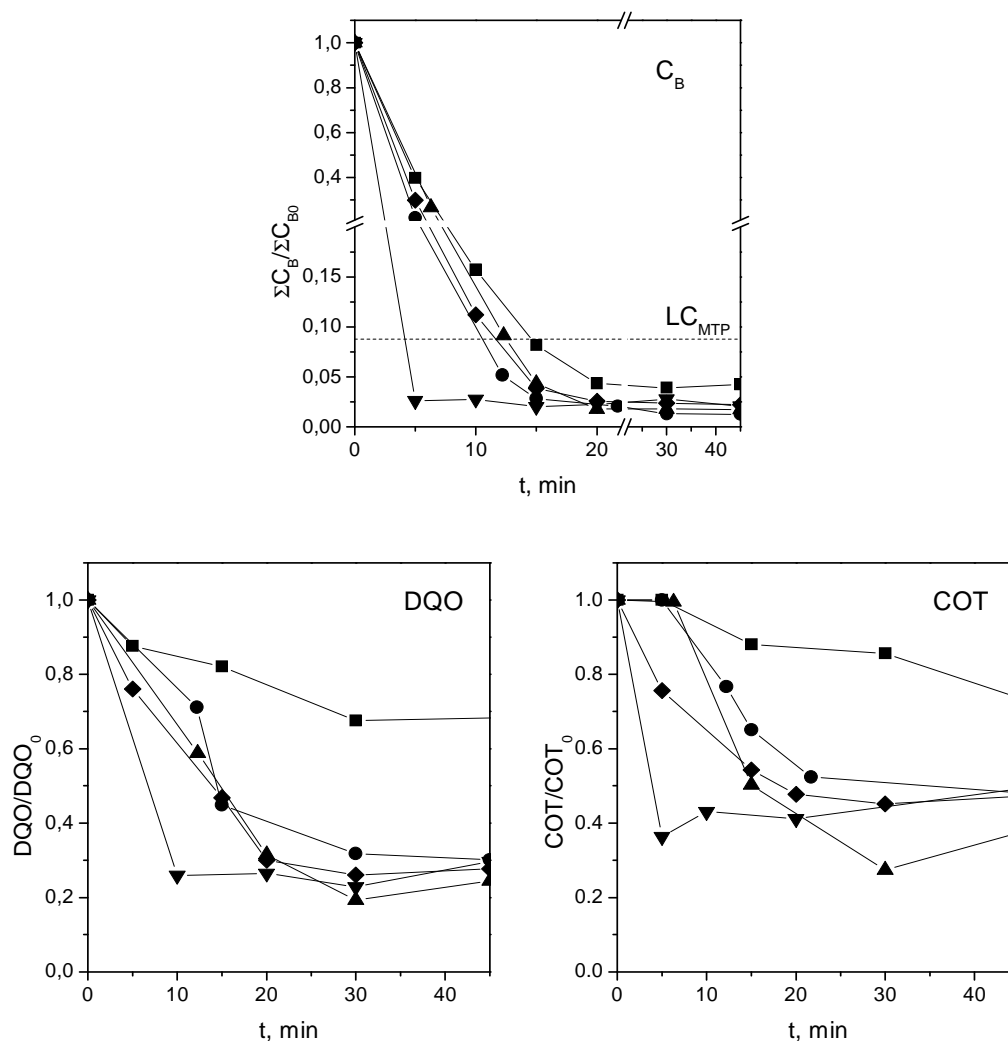


Figura 9.4. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de la suma de compuestos farmacéuticos, DQO y COT durante diferentes sistemas de ozonización. Símbolos: ■ O₃ (ensayo OZ-1); ● O₃/H₂O₂ (ensayo OZ-2); ▲ O₃/ carbón activado (ensayo OZ-3); ◆ O₃/ carbón activado (ensayo OZ-4); ▼ O₃-carbón activado (ensayo OZ-5). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 9.6.

En dicha figura se puede observar cómo en todos los procesos ensayados se consiguió una eliminación satisfactoria de los productos farmacéuticos. Así, en régimen estacionario se alcanzaron eliminaciones de estos compuestos comprendidas entre 91 y 100%, si bien en la mayoría de los casos no fue posible cuantificar con exactitud la concentración de productos farmacéuticos tras el tratamiento por estar por debajo del límite de cuantificación del método

analítico empleado (ver apartado 3.3.1.b). A modo de ejemplo, en la Figura 9.4 se indica el límite de cuantificación de MTP, que se sitúa próximo a $80 \mu\text{gL}^{-1}$.

Con el objetivo de evaluar la cinética de eliminación de los productos farmacéuticos mediante ozonización se aplicaron las ecuaciones de diseño del reactor de ozonización, asumiendo que el régimen cinético de absorción era lento, lo cual está de acuerdo con la presencia de ozono disuelto en el efluente del reactor. Así, el balance de materia de un compuesto B viene dado por la expresión:

$$Q_L C_{B0} - Q_L C_B + r_B V = \frac{dn_B}{dt} \quad (9.4)$$

siendo n_B en número de moles de B en el reactor para un tiempo t .

En régimen estacionario, la ecuación (9.4) se simplifica a:

$$Q_L C_{B0} - Q_L C_B + r_B V = 0 \quad (9.5)$$

en la que C_{B0} corresponde con la concentración de B en la corriente de entrada de la columna de burbujas y C_B la concentración de B a la salida del reactor tras alcanzar el régimen estacionario.

Por otra parte, la ecuación cinética de degradación de B durante el proceso de ozonización, teniendo en cuenta la posible eliminación del compuesto a través de sus reacciones con ozono y con radical HO, viene dada por la expresión (9.6):

$$r_B = -\frac{1}{z_B} k_{O_3-B} C_{O_3} C_B - k_{HO-B} C_{HO} C_B \quad (9.6)$$

Reagrupando términos en la ecuación (9.6) y considerando que la concentración de HO y O_3 en disolución en régimen estacionario permanece constante, la ecuación anterior se puede expresar como una cinética de pseudo-primer orden:

$$r_B = -k_{obs} C_B \quad (9.7)$$

en la que k_{obs} es la constante cinética aparente. Sustituyendo la velocidad de reacción dada por (9.7) en la expresión (9.5), considerando que τ es el tiempo de residencia (V/Q_L) y despejando, se llega a la expresión (9.8):

$$k_{obs} = \frac{C_{B0} - C_B}{\tau C_B} \quad (9.8)$$

A partir de (9.8) se obtuvieron los valores de la constante k_{obs} , determinados para los diferentes compuestos farmacéuticos, a partir de los datos en régimen estacionario del ensayo OZ-1. Los resultados se muestran en la Tabla 9.7.

Tabla 9.7. Constantes cinéticas aparentes (k_{obs}) obtenidas del ensayo OZ-1 (ec. (9.8)) y constantes cinéticas de las reacciones de AAF, DCF, KTL, MTP y SFZ con el ozono y con radical hidroxilo a pH 7 tomadas de bibliografía.

Fármaco	k_{obs} , min^{-1} (ec. (9.8))	k_{O_3-B} , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Ref.	$k_{HO\cdot-B}$, $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Ref.
AAF	3,4	$4,1 \times 10^6$ ^a	[87]	$1,7 \times 10^9$	[88]
DCF	4,9	$\sim 1,0 \times 10^6$	[89]	$7,5 \times 10^9$	[89]
KTL	3,6	$3,4 \times 10^5$	[90]	-	
MTP	3,3	$1,4 \times 10^5$	[9]	$6,8(\pm 0,7) \times 10^9$	[91]
SFZ	4,2	$3,2 \times 10^5$	[92]	$5,5(\pm 0,7) \times 10^9$	[89]

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 9.6; ^a calculada a partir de los valores experimentales publicados en [87].

De acuerdo con los datos de la Tabla 9.7 se puede concluir que el orden relativo de reactividad observado para los diferentes contaminantes emergentes en el ensayo OZ-1 fue: DCF > SFZ > KTL ~ AAF ~ MTP. Dicho orden no se halla totalmente en concordancia con el orden de los valores de las constantes cinéticas de reacción directa entre estos compuestos y ozono (ver Tabla 9.7). Si la eliminación de los productos farmacéuticos se produjese exclusivamente por reacción directa con ozono, el orden de reactividad esperado para los compuestos sería AAF > DCF > KTL ~ SFZ > MTP. Los resultados encontrados parecen, por tanto, indicar que la reacción directa con ozono no es la única vía de oxidación de los compuestos. El hecho de que la concentración de ozono disuelto en el efluente del reactor fuese apreciable pero no elevada ($\sim 0,5 \text{ mgL}^{-1}$) sugiere que se producía en cierta medida su descomposición en radicales libres hidroxilo. Si se considera la reactividad de los compuestos farmacéuticos con el radical hidroxilo (constantes cinéticas mostradas en la Tabla 9.7) se justifica la mayor reactividad de DCF y SFZ.

En un trabajo realizado por Rivas y col. en el año 2011, los mismos compuestos farmacéuticos aquí considerados junto con otros contaminantes emergentes (cafeína, antipirina, norfloxacin, doxiciclina e hidroxilbifenilo) se sometieron a tratamientos semicontinuos de ozonización. Si bien las condiciones experimentales no fueron las mismas, el orden de reactividad resultó similar al observado en este trabajo (DCF > SFZ ~ KTL > AAF > MTP). Los autores concluyeron igualmente la intervención en el proceso del radical hidroxilo [90].

Al combinar ozono con H_2O_2 (ensayo OZ-2) o con carbón activado (ensayos OZ-3 y OZ-4), el orden de reactividad encontrado para los contaminantes emergentes fue el mismo que para la ozonización, si bien las diferencias entre las velocidades de eliminación de los diferentes compuestos fueron menores. Este hecho parece indicar que, a pesar de que la vía directa de

ozonización todavía tendría importancia en el proceso, la vía indirecta (a través de radicales libres) sería la predominante. La concentración de ozono disuelto a la salida del reactor en estos experimentos fue de 0,1-0,2 mgL⁻¹, inferior a la medida en el ensayo de ozonización OZ-1. Ello apunta a una mayor descomposición de ozono en radicales libres en presencia de peróxido de hidrógeno o carbón activado.

En el caso de la combinación ozono-carbón debe tenerse en cuenta, además, que parte de la eliminación de los compuestos farmacéuticos se debe a la adsorción sobre el propio carbón activado. Según lo expuesto en el apartado anterior, el carbón Hydraffin P110 muestra una capacidad de adsorción similar para DCF, SFZ, KTL y MTP (7,2-7,6 mgg⁻¹) y algo menor para AAF (6,1 mgg⁻¹).

De las evoluciones de DQO y COT durante el ensayo OZ-1 (ver Figura 9.4) se deduce que, aunque los compuestos iniciales presentan una alta reactividad con el ozono, no se alcanza un nivel de mineralización satisfactorio. Así, tras 45 min de tratamiento (momento en el que puede considerarse que se ha alcanzado el régimen estacionario), los porcentajes de eliminación de DQO y COT fueron tan solo del 31 y 26%, respectivamente. Esto puede ser debido, por una parte, a que existe materia orgánica en el efluente residual (diferente de los contaminantes añadidos) que es refractaria a la acción del ozono; y por otra, que durante el proceso de ozonización se generan subproductos que presentan un mayor carácter refractario hacia el ozono. Estos resultados son concordantes con los obtenidos durante la ozonización en régimen semicontinuo (continuo respecto al gas y discontinuo respecto al líquido) de ATN, HCT, OFX y TMP en un efluente secundario de EDAR, mostrados en el apartado 7.3.3 del Capítulo 7.

Los porcentajes de eliminación de DQO y COT logrados con la ozonización se vieron altamente incrementados en los ensayos en presencia de peróxido de hidrógeno o carbón activado. Así, tras alcanzar el estado estacionario aplicando el sistema O₃/H₂O₂ (ensayo OZ-2), los porcentajes de reducción de DQO y COT fueron del 70% y 52%, respectivamente. Esta mejora en el proceso de mineralización también fue observada en un trabajo previo de ozonización de una mezcla de contaminantes emergentes en un efluente de EDAR [90]. En esa ocasión, bajo las condiciones de trabajo empleadas ($C_{B0} = 10 \text{ mgL}^{-1}$, $C_{O_3ge} = 40 \text{ mgL}^{-1}$, pH 7,7) y utilizando una concentración de H₂O₂ 10⁻³ M (34 mgL⁻¹), el porcentaje de mineralización aumentó desde el 60% (ozonización) al 80% (sistema O₃/H₂O₂).

En el ensayo OZ-5, en el que se aplicó una secuencia de tratamiento de ozonización y adsorción en carbón activado, se lograron porcentajes de eliminación de DQO y COT del 69% y 43%, respectivamente. De entre los sistemas considerados en este apartado, fue la combinación simultánea O₃/carbón activado (ozonización catalítica) el que condujo a mejores resultados, si

bien el porcentaje de eliminación de DQO y COT dependió de la cantidad de carbón empleada en el lecho fijo. Así, en el ensayo efectuado con un lecho de carbón activado de 18,2 cm de altura (ensayo OZ-3) los porcentajes de reducción de DQO y COT fueron de 76% y 63%, respectivamente, mientras que en el ensayo realizado con un lecho menor (9,1 cm de altura), dichos porcentajes fueron de 72% y 53%, respectivamente. Este resultado ha sido observado también en otros trabajos de ozonización catalítica con carbón activado, ya que la velocidad de descomposición de ozono en agua se ve incrementada al aumentar la cantidad de carbón activado empleada en el proceso ([39], [40]).

En la Tabla 9.8 se encuentran recogidas las características del agua sin tratar y del efluente en régimen estacionario resultante de los diferentes procesos de ozonización.

Tabla 9.8. Características del efluente de EDAR dopado con compuestos farmacéuticos antes y después de diferentes ensayos de ozonización.

Parámetro	O ₃ (OZ-1)		O ₃ /H ₂ O ₂ (OZ-2)		O ₃ /carbón activado (OZ-3)		O ₃ /carbón activado (OZ-4)		O ₃ -carbón activado (OZ-5)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	7,42	7,03	7,51	6,97	7,29	7,13	7,29	7,13	7,29	7,17
Conductividad, $\mu\text{S cm}^{-1}$	621	729	621	729	728	745	728	745	728	708
Turbidez, NTU	12,4	8,3	12,4	8,3	13,2	6,7	13,2	6,7	13,2	6,4
C _{AAF} , $\mu\text{g L}^{-1}$	1000	47	1000	17	1000	24	1000	37	1000	35
C _{DCF} , $\mu\text{g L}^{-1}$	1000	< 64,0	1000	< LD	1000	< LD	1000	< LD	1000	< LD
C _{CTL} , $\mu\text{g L}^{-1}$	1000	< 40,1	1000	< LD	1000	< 40,1	1000	< 40,1	1000	< 40,1
C _{MTP} , $\mu\text{g L}^{-1}$	1000	< 88,5	1000	< LD	1000	< LD	1000	< LD	1000	< 88,5
C _{SFZ} , $\mu\text{g L}^{-1}$	1000	63	1000	< 57,1	1000	< 57,1	1000	58	1000	< 57,1
DQO, mg L^{-1}	50,9	30,3	47,5	10,7	50,8	8,5	53,4	14,5	50,8	14,6
COT, mg L^{-1}	20,9	15,8	18,9	7,3	17,9	5,3	19,7	8,9	17,9	9,8
Cl, mg L^{-1}	10,3	14,4	9,4	13,5	8,4	16,6	8,4	16,6	8,4	12,4
N _T , mg L^{-1}	20,7	20,3	20,7	20,1	18,8	16,5	18,8	16,8	18,8	14,4
N-NH ₄ ⁺ , mg L^{-1}	16,4	17,2	16,4	16,8	16,2	12,1	16,2	12,5	16,2	13,6
P-PO ₄ ³⁻ , mg L^{-1}	4,7	4,4	4,7	4,2	4	3,2	4	3,4	4	3,7
Abs ₂₅₄ , nm	0,38	0,16	0,31	0,09	0,33	0,12	0,36	0,16	0,33	0,08
Colif. totales, UFC (100 mL) ⁻¹	1×10 ⁶	0	1×10 ⁶	< 100	1×10 ⁶	< 100	1×10 ⁶	< 100	1×10 ⁶	< 100
Colif. fecales, UFC (100 mL) ⁻¹	1×10 ⁶	0	1×10 ⁶	< 100	1×10 ⁶	< 100	1×10 ⁶	< 100	1×10 ⁶	< 100

< significa por debajo del LC; < LD significa por debajo del LD. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 9.6.

En la tabla anterior se puede observar cómo la concentración de los compuestos farmacéuticos al alcanzar el régimen estacionario se encontraba en algunas ocasiones por debajo del límite de cuantificación del método analítico ($LC_{DCF} = 64,0 \mu\text{gL}^{-1}$; $LC_{KTL} = 40,1 \mu\text{gL}^{-1}$; $LC_{MTP} = 88,5 \mu\text{gL}^{-1}$ y $LC_{SFZ} = 57,1 \mu\text{gL}^{-1}$) y en otras incluso por debajo del límite de detección ($< LD$). La baja concentración de compuestos farmacéuticos determinada en los efluentes de los diferentes tratamientos tras alcanzar el régimen estacionario, nuevamente indican la gran capacidad del ozono para degradar inicialmente los compuestos farmacéuticos.

Por otra parte, debe destacarse también la reducción de la absorbancia a 254 nm lograda con cualquiera de los procesos de ozonización. Este resultado se puede explicar probablemente en base a la relación entre la absorbancia a 254 nm y la concentración de compuestos aromáticos en el agua y a que el ozono presenta una alta afinidad por este tipo de compuestos [93].

Los sistemas en los que se combinan ozono y carbón activado, gracias al papel ejercido por la adsorción sobre carbón activado, mostraron una alta eficiencia en la eliminación de turbidez (~ 50%) así como una mayor reducción del contenido en nitrógeno amoniacal (16-25%) y fosfatos (8-20%), respecto al ensayo realizado exclusivamente con ozono.

Finalmente es conveniente resaltar la eficacia de todos los procesos de ozonización aplicados para eliminar la contaminación biológica en términos de bacterias coliformes.

9.3.3. Ensayos con radiación UV

En esta serie experimental se ensayaron sistemas fotoquímicos con radiación UVC para tratar el efluente secundario de EDAR dopado con los compuestos farmacéuticos. En concreto se estudió la fotólisis (ensayo UV-1) y la oxidación fotocatalítica empleando TiO_2 Aeroxide P25 (ensayo UV-2). El procedimiento experimental seguido durante estos ensayos fue el indicado en el apartado 9.2.4. Las condiciones experimentales de los ensayos continuos realizados se muestran en la Tabla 9.9.

Tabla 9.9. Ensayos con radiación UVC en continuo del efluente de EDAR dopado con contaminantes emergentes.

Ensayo	Sistema	Dosis TiO_2 , mgL^{-1}
UV-1	UVC	-
UV-3	TiO_2/UVC	500

Condiciones experimentales: $C_{B0} = 1 \text{ mgL}^{-1}$; $Q_L = 15 \text{ Lh}^{-1}$; $T = 20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$; $I_0 = 3,8 \times 10^{-6} \text{ einstein L}^{-1}\text{s}^{-1}$; $V = 1,5 \text{ L}$; $Q_{\text{air}} = 50 \text{ Lh}^{-1}$.

En la Figura 9.5 se muestra la evolución de la concentración remanente normalizada de los compuestos farmacéuticos, DQO y COT durante los ensayos UV-1 y UV-2.

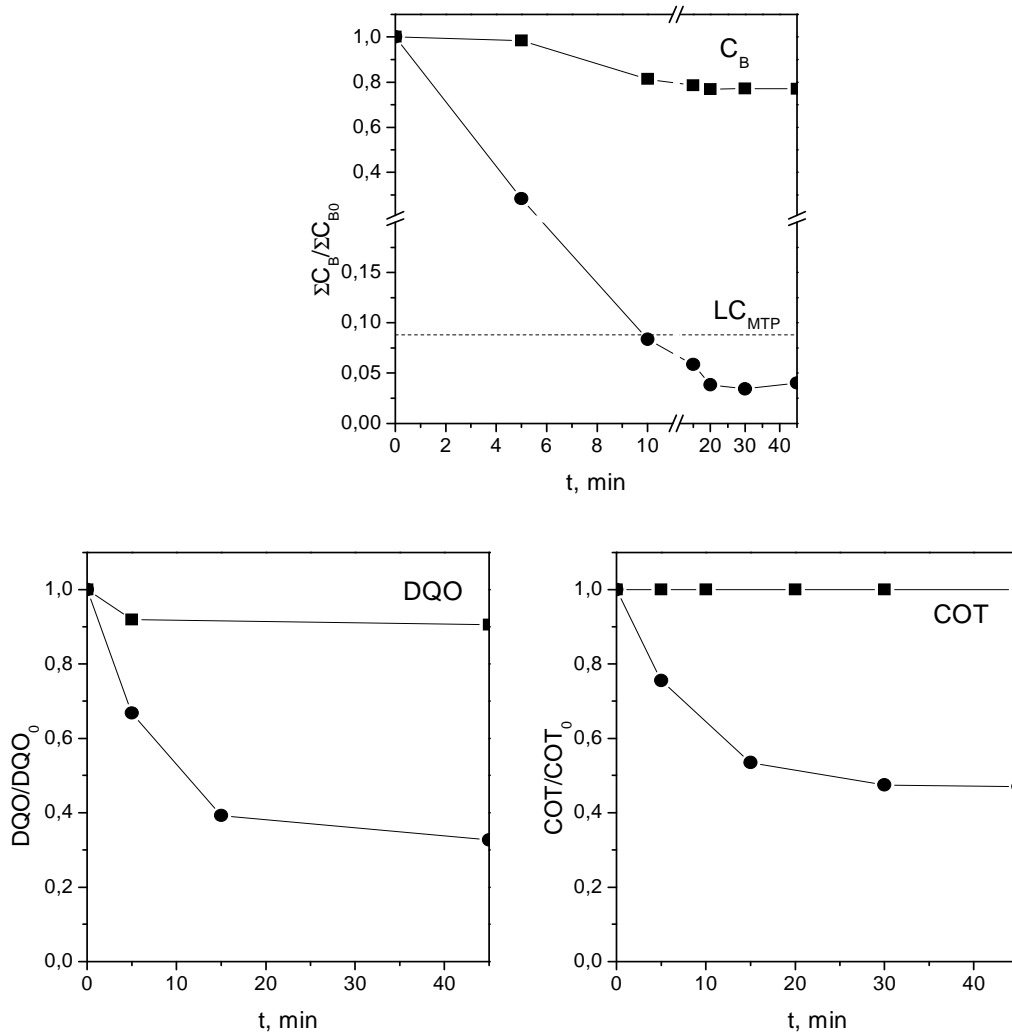


Figura 9.5. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de la suma de compuestos farmacéuticos, COT y DQO durante diferentes sistemas con radiación UVC. Símbolos: ■ UVC (ensayo UV-1); ● TiO₂/UVC (ensayo UV-2). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 9.9.

En la figura anterior se puede observar cómo la fotólisis condujo a una reducción de concentración de los compuestos farmacéuticos de aproximadamente el 23%. Así, la reducción fue de 25,7, 15,0, 30,9, 22,0 y 19,3% para AAF, DCF, KTL, MTP y SFZ, respectivamente.

La velocidad de eliminación de los compuestos farmacéuticos mediante fotólisis viene dada por la expresión (9.9), ya explicada en el apartado 4.3.4 del Capítulo 4.

$$-r_B = \Phi_B I_0 \frac{\varepsilon_B C_B}{\Sigma \varepsilon_j C_j} [1 - \exp(-2,303 L \Sigma \varepsilon_j C_j)] \quad (9.9)$$

en la cual Φ_B es el rendimiento cuántico de la fotólisis del compuesto B, I_0 es la intensidad de la radiación ($3,8 \times 10^{-6}$ einstein $L^{-1}s^{-1}$), ϵ_B el coeficiente de extinción molar del compuesto B a 254 nm y L el camino óptico del sistema de reacción (6,6 cm, [94]). El término $\sum \epsilon_j C_j$ implica las contribuciones a la absorción de radiación de los compuestos presentes en el medio y puede determinarse experimentalmente mediante la medida de la absorbancia a 254 nm.

Por otra parte, considerando el balance de materia en el reactor fotoquímico, para un compuesto en disolución la velocidad de eliminación en régimen estacionario debe cumplir la ecuación:

$$r_B = -\frac{C_{B0} - C_B}{\tau} \quad (9.10)$$

Teniendo en cuenta, por un lado, los valores de coeficientes de extinción y del rendimiento cuántico recopilados en el trabajo de Wols y Hofman-Caris [95] y mostrados en la Tabla 9.10; y por otro, los resultados de concentración de los compuestos y la absorbancia a 254 nm una vez alcanzado el régimen estacionario, se calculó la velocidad de fotólisis de los compuestos a través de la ecuación (9.9) y (9.10), exponiéndose los resultados en la Tabla 9.10.

Tabla 9.10. Coeficientes de absortividad molar y rendimiento cuántico a 254 nm para AAF, DCF, KTL, MTP y SFZ [95].

Fármaco	$\epsilon_{254}, M^{-1}cm^{-1}$	$\Phi_{254}, mol\ einstein^{-1}$	$-r_B$ (ec. (9.9)), mol $L^{-1}min^{-1}$	$-r_B$ (ec. (9.10)), mol $L^{-1}min^{-1}$
AAF	$6,64 \times 10^3$	$0,18 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-7}$
DCF	$4,77 \times 10^3$	$2,90 \times 10^{-1}$	$8,2 \times 10^{-8}$	$6,3 \times 10^{-8}$
KTL	$6,54 \times 10^3$	$0,60 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-7}$
MTP	$0,56 \times 10^3$	$3,47 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-7}$
SFZ	$1,30 \times 10^4$	$3,79 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-8}$	$9,5 \times 10^{-8}$

Como se puede observar en la tabla anterior, la velocidad previsible de fotólisis de los diferentes compuestos determinada a partir de la ecuación (9.9) y en función de los coeficientes de extinción molar y del rendimiento cuántico bibliográficos es menor que la velocidad de eliminación de los compuestos farmacéuticos en régimen estacionario durante el ensayo UV-1. Estos resultados podrían indicar la intervención de la fotólisis indirecta en la degradación de los contaminantes emergentes en el medio, debido a la presencia en el efluente de EDAR de compuestos que podrían actuar como sensibilizadores generando radicales hidroxilo, como es el caso de los iones nitrato o nitrito (ver apartado 7.1.1.a y 7.3.3). Además, se puede observar cómo el orden de las velocidades de fotólisis previsible (DCF > SFZ > KTL > AAF > MTP) difiere del experimental (AAF > KTL > MTP > SFZ > DCF). La gran diferencia observada en el

caso de AAF podría estar justificada, al menos en parte, por la mayor concentración molar inicial de dicho compuesto en el ensayo, ya que aunque se partía de 1 mgL^{-1} de cada uno de ellos el peso molecular del AAF es sensiblemente inferior al del resto de compuestos farmacéuticos (ver Tabla 9.1).

Por otro lado, la fotólisis directa con radiación UVC condujo a una leve reducción de DQO (~9%) y apenas hubo reducción de COT.

Con la combinación TiO_2/UVC se consiguió reducir la concentración inicial de compuestos farmacéuticos en el efluente de EDAR en más de un 95% tras 20 minutos de tratamiento (tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario). Igualmente, en la Figura 9.5 se puede observar que los niveles de reducción de DQO y de COT también aumentaron con respecto al proceso fotolítico.

En la Tabla 9.11 se muestran las características del efluente antes y después de aplicar los procesos de tratamiento con radiación UVC, una vez alcanzado el régimen estacionario.

Tabla 9.11. Características del efluente de EDAR dopado con contaminantes emergentes antes y después de diferentes ensayos con radiación UVC.

Parámetro	UVC (UV-1)		TiO_2/UVC (UV-2)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	7,78	7,54	7,24	7,06
Conductividad, $\mu\text{S cm}^{-1}$	887	847	784	847
Turbidez, NTU	11,1	9,3	-	-
$C_{\text{AAF}}, \mu\text{gL}^{-1}$	1000	743	1000	42
$C_{\text{DCF}}, \mu\text{gL}^{-1}$	1000	850	1000	< 64,0
$C_{\text{KTL}}, \mu\text{gL}^{-1}$	1000	807	1000	< 140,
$C_{\text{MTP}}, \mu\text{gL}^{-1}$	1000	691	1000	< 88,5
$C_{\text{SFZ}}, \mu\text{gL}^{-1}$	1000	780	1000	< 57,1
DQO, mgL^{-1}	49,6	43,6	54,8	18,6
COT, mgL^{-1}	18,9	19,2	21,7	9,7
Cl, mgL^{-1}	13,3	14,4	10,3	15,3
N_T , mgL^{-1}	20,5	20,6	20,4	18,3
N-NH_4^+ , mgL^{-1}	18	17,8	17,8	14,2
P-PO_4^{3-} , mgL^{-1}	6	6,4	6,1	5,9
Abs ₂₅₄ , nm	0,31	0,17	0,31	0,09
Colif. totales, UFC (100 mL) ⁻¹	1×10^5	< 100	1×10^6	< 100
Colif. fecales, UFC (100 mL) ⁻¹	1×10^5	< 100	1×10^6	< 100

< significa por debajo del LC; < LD significa por debajo del LD. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 9.9.

En dicha tabla se observa nuevamente que el tratamiento fotocatalítico TiO₂/UVC dio lugar a un efluente con una baja concentración de contaminantes emergentes, con valores cercanos o inferiores al límite de cuantificación ($LC_{DCF} = 64,0 \mu\text{gL}^{-1}$; $LC_{CTL} = 40,1 \mu\text{gL}^{-1}$; $LC_{MTP} = 88,5 \mu\text{gL}^{-1}$ y $LC_{SFZ} = 57,1 \mu\text{gL}^{-1}$) y a una alta mineralización. En concreto el sistema fotocatalítico condujo a reducciones de DQO y de COT en régimen estacionario de 66% y 59%, respectivamente.

Al igual que se observó durante los ensayos de ozonización, la absorbancia a 254 nm del efluente tratado fue inferior a la que presentaba el efluente secundario de EDAR (reducciones del 45 y 71% para el sistema fotolítico y fotocatalítico, respectivamente). Por el contrario, los porcentajes de reducción del nitrógeno total, nitrógeno amoniacal y fosfatos fueron bajos, con descensos despreciables para la fotólisis y de ~ 10%, 20% y 3% para la oxidación fotocatalíticamente, respectivamente.

En lo que respecta a los niveles de coliformes totales y fecales, los resultados mostrados en la Tabla 9.11 antes y después de aplicar los procesos fotoquímicos estudiados en este apartado, indican que la radiación UVC resulta eficaz en la desinfección de efluentes de EDAR para su posterior reutilización.

9.3.4. Ensayos con luz solar

Finalmente se aplicaron diferentes procesos continuos de detoxificación solar del efluente de EDAR dopado con los compuestos farmacéuticos. En concreto se aplicaron los sistemas: fotolítico (SOL-1), oxidación solar fotocatalítica con TiO₂ Aeroxide P25 (SOL-2) y ozonización fotocatalítica solar empleando TiO₂ Aeroxide P25 (SOL-3 y SOL-4). Para ello se siguió el procedimiento experimental descrito en el apartado 9.2.5 del presente capítulo. En el caso de la ozonización solar fotocatalítica se realizaron dos experiencias en las que se varió el caudal másico de O₃ empleando (variando el caudal de la mezcla gaseosa aire-O₃ alimentada al reactor), debido al papel que dicha variable ejerce en el proceso tal como se mostró en el apartado 7.3.2.c del Capítulo 7. Las condiciones experimentales de estos ensayos se muestran en la Tabla 9.12.

Tabla 9.12. Ensayos con radiación solar en continuo del efluente de EDAR dopado con compuestos farmacéuticos.

Ensayo	Sistema	C _{O₃ge} , mgL ⁻¹	Q _g , Lh ⁻¹	Dosis TiO ₂ , mgL ⁻¹	\overline{UV} , Wm ⁻²	Energía UVA acumulada (5 h), kJL ⁻¹
SOL-1	Luz solar	-	-	-	28,8 ± 7,1	10,4
SOL-2	TiO ₂ /luz solar	-	-	500	34,8 ± 6,1	12,6
SOL-3	O ₃ /TiO ₂ /luz solar	7,1	30	500	32,5 ± 8,4	11,8
SOL-4	O ₃ /TiO ₂ / luz solar	7,1	60	500	31,7 ± 4,8	11,5

Condiciones experimentales: C_{B0} = 1 mgL⁻¹; Q_L = 15 Lh⁻¹; T = 25-45 °C; V = 55 L; V_{I,T} = 15,1 L.

En dicha tabla se recoge además el valor medio de la radiación y la energía de radiación UVA acumulada en el reactor durante los ensayos SOL-1 a SOL-5. Se puede observar cómo la evolución de la radiación durante la aplicación de los diferentes sistemas fue muy similar, lo cual permite comparar la eficacia de los procesos entre sí.

En la Figura 9.6 se muestra la evolución de la concentración remanente normalizada del conjunto de compuestos farmacéuticos, DQO y COT durante los diferentes procesos de detoxificación solar hasta alcanzar los correspondientes estados estacionarios.

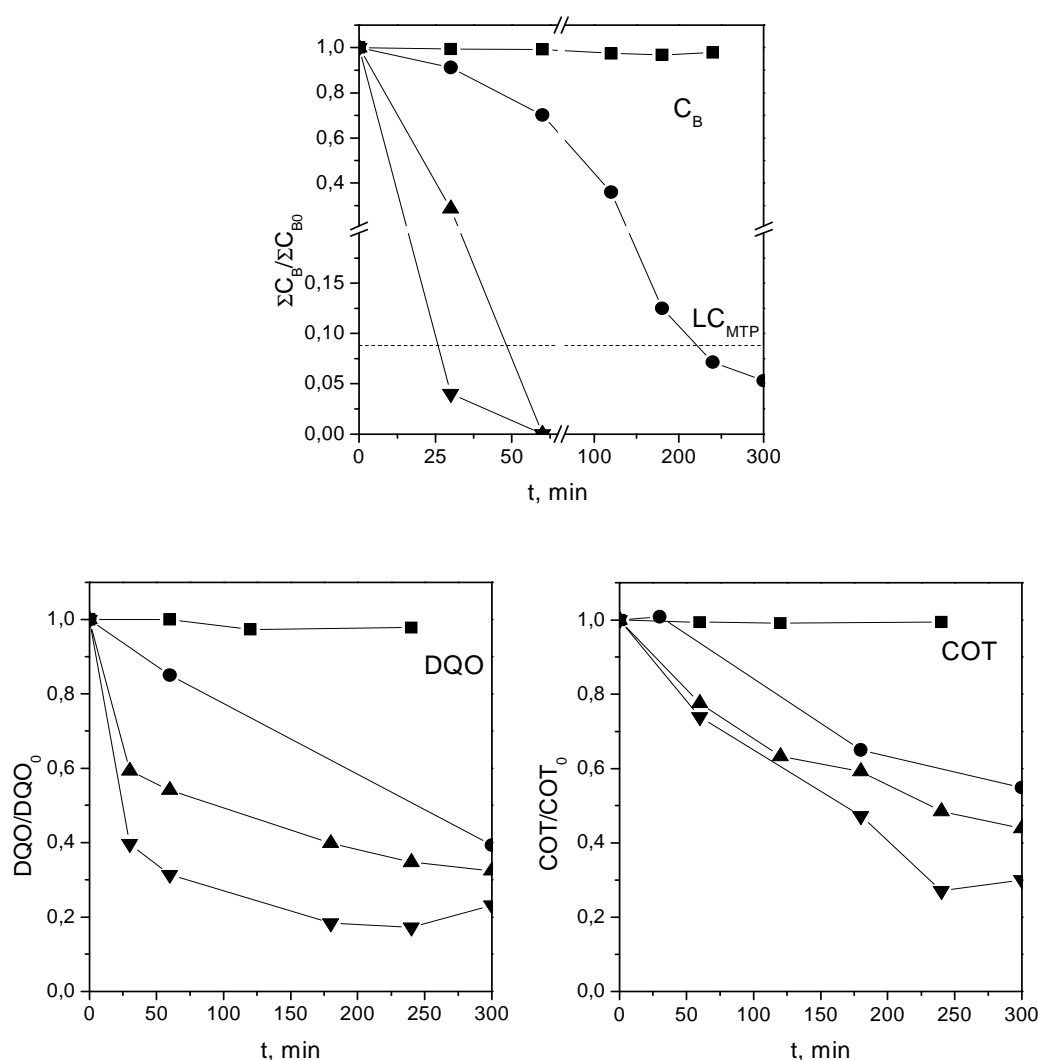


Figura 9.6. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de la suma de compuestos farmacéuticos, COT y DQO durante diferentes sistemas de detoxificación solar. Símbolos: ■ luz solar (ensayo SOL-1); ● TiO_2 /luz solar (ensayo SOL-2); ▲ O_3/TiO_2 /luz solar (ensayo SOL-3); ▼ O_3/TiO_2 /luz solar (ensayo SOL-4). Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 9.12.

Por otra parte, en la Tabla 9.13 se muestran las características del efluente de EDAR antes y después de ser tratado mediante los diferentes procesos de detoxificación aplicados en este estudio.

Tabla 9.13. Características del efluente de EDAR dopado con compuestos farmacéuticos antes y después de diferentes ensayos de detoxificación solar.

Parámetro	Luz solar (SOL-1)		TiO ₂ /luz solar (SOL-2)		O ₃ /TiO ₂ /luz solar (SOL-3)		O ₃ /TiO ₂ /luz solar (SOL-4)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	7,3	7,5	7,4	7,1	7,2	7,0	7,4	7,1
Conductividad, μScm^{-1}	749	847	824	880	714	905	650	880
Turbidez, NTU	12,7	12,1	10,9		12,4		11,9	
C _{AAF} , μgL^{-1}	1000	974	1000	31	1000	< LD	1000	< LD
C _{DCF} , μgL^{-1}	1000	955	1000	< 64,0	1000	< LD	1000	< LD
C _{KTL} , μgL^{-1}	1000	983	1000	64	1000	< LD	1000	< LD
C _{MTP} , μgL^{-1}	1000	990	1000	< 88,5	1000	< LD	1000	< LD
C _{SFZ} , μgL^{-1}	1000	985	1000	< 57,1	1000	< LD	1000	< LD
DQO, mgL^{-1}	45,9	45,3	50,1	19,7	51,8	16,8	52,2	12,1
COT, mgL^{-1}	23,7	23,5	22,6	12,4	19,6	8,6	20,3	6,1
Cl, mgL^{-1}	7,1	9,8	8,4	12,3	8,4	12,3	6,3	12,1
N _T , mgL^{-1}	17,9	15,4	17,9	13,7	18,7	16,7	18,7	16,5
N-NH ₄ ⁺ , mgL^{-1}	14,3	14,1	14,3	12,3	14,9	12,0	14,9	15,1
P-PO ₄ ³⁻ , mgL^{-1}	3,9	6,4	3,9	3,5	3,3	3,2	3,3	3,0
Abs ₂₅₄	0,31	0,27	0,31	0,12	0,33	0,016	0,33	0,09
Colif. totales, UFC (100 mL) ⁻¹	1 × 10 ⁶	1 × 10 ³	1 × 10 ⁶	< 100	1 × 10 ⁵	< 100	1 × 10 ⁵	< 100
Colif. fecales, UFC (100 mL) ⁻¹	1 × 10 ⁶	1 × 10 ³	1 × 10 ⁶	< 100	1 × 10 ⁵	< 100	1 × 10 ⁵	< 100

< significa por debajo del LC; < LD significa por debajo del LD. Condiciones experimentales recogidas en Tabla 9.12.

De los resultados graficados en la Figura 9.6 y los expuestos en la Tabla 9.13, se deduce que la degradación de los compuestos farmacéuticos por fotólisis solar no fue mayor del 2-3%. En la Figura 9.7 se muestran los espectros de absorción de los compuestos farmacéuticos junto con el de emisión de radiación solar.

Se puede observar cómo, mientras que todos los compuestos farmacéuticos absorben radiación UVC, el solapamiento entre el espectro de absorción de los diferentes fármacos con el de emisión de la radiación solar es prácticamente despreciable, a excepción del KTL que presenta un máximo de absorción a 320 nm. Sin embargo, la degradación de KTL fue de un escaso 1%, lo cual podría indicar que en la matriz del efluente de EDAR existen otros compuestos orgánicos/inorgánicos que compiten con dicho compuesto por la radiación solar.

Por su parte, el proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea condujo a reducciones del contenido inicial de compuestos farmacéuticos superiores al 95% en todos los casos.

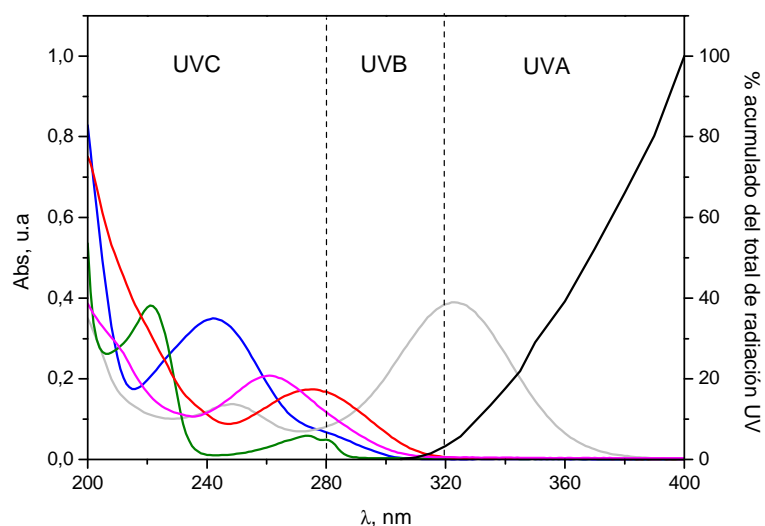


Figura 9.7. Espectro de absorción de los compuestos farmacéuticos en agua Milli-Q y de emisión solar. Líneas: — AAF; — DCF; — KTL; — MTP; — SFZ, — radiación solar. Condiciones experimentales: $C_{Bo} = 5 \text{ mgL}^{-1}$; $\text{pH} \sim 7$; matriz: agua ultrapura Milli-Q.

En cuanto a los ensayos de detoxificación solar empleando ozono, es decir, de ozonización fotocatalítica solar, éstos llevaron a una rápida eliminación de los compuestos farmacéuticos hasta niveles inferiores del límite de detección del método analítico. Estos resultados son similares a los mostrados en el apartado 7.3.3 del Capítulo 7, en el que se comparan diferentes sistemas de detoxificación que combinan O_3 , TiO_2 y/o luz solar en la degradación de los compuestos farmacéuticos ATN, HCT, OFX y TMP, presentes en un efluente de EDAR secundario.

Respecto a la mineralización, ésta fue despreciable en el ensayo de fotólisis solar, mientras que la fotocatalisis solar con TiO_2 condujo a reducciones importantes de COT (45%). Como era de esperar, los ensayos de ozonización fotocatalítica empleando TiO_2 fueron los que permitieron una mayor eliminación de COT y DQO. Así, la eliminación de DQO y COT fue del 68% y 56% en el experimento SOL-3; y del 77% y 70% en el ensayo SOL-4, respectivamente. De estos resultados, concordantes con los mostrados en el apartado 7.3.3.c del Capítulo 7, se deduce que la ozonización fotocatalítica presenta una mayor capacidad de oxidación y mineralización que los sistemas fotocatalíticos en ausencia de ozono. Asimismo, la dosis de ozono suministrada es una variable de gran importancia en el proceso.

En cuanto a otros parámetros de caracterización del efluente final, debe indicarse que los sistemas de detoxificación solar en general fueron ineficaces en la reducción del contenido en amonio y fosfato del efluente de EDAR. Sin embargo, a excepción del proceso de fotólisis solar (SOL-1) en el que no se produjo la eliminación completa de microorganismos, la desinfección del efluente fue satisfactoria con cualquiera de los procesos de detoxificación solar empleados.

9.3.5. Comparación de sistemas

Una vez expuestos los resultados obtenidos al aplicar los diferentes sistemas de tratamiento del efluente de EDAR dopado con contaminantes emergentes, en este apartado se pretende realizar una comparación de los aspectos más interesantes que ayuden a determinar la aplicabilidad de estos sistemas como tratamiento terciario.

a) Comparación de sistemas en función del grado de eliminación de compuestos farmacéuticos, DQO y COT

A efectos de comparación, en la Figura 9.8 se muestran los porcentajes de eliminación de compuestos farmacéuticos, DQO y COT, obtenidos con la aplicación de los diferentes sistemas ensayados una vez alcanzado el régimen estacionario.

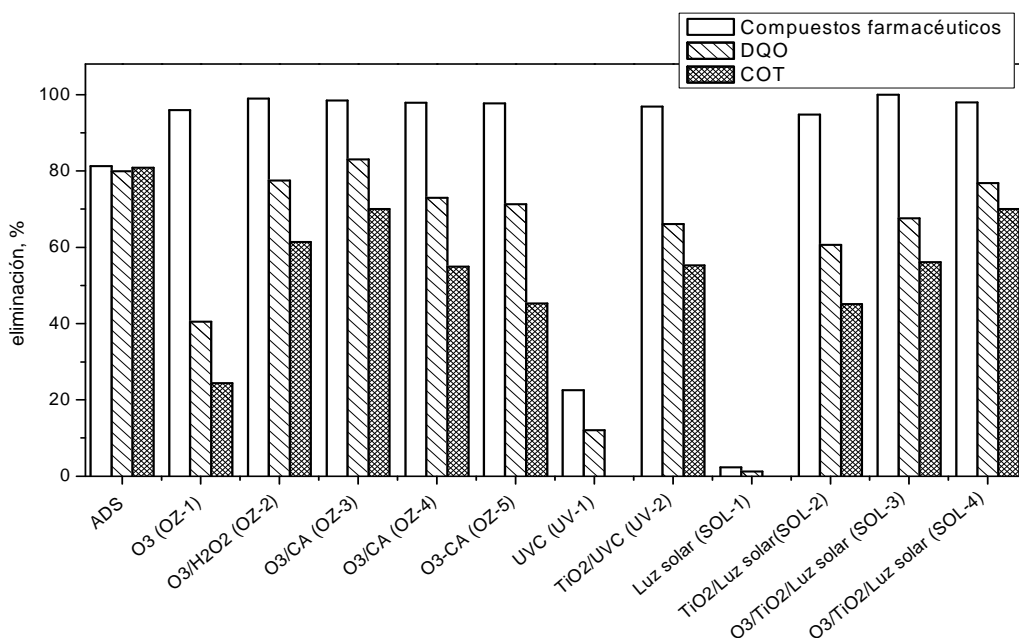


Figura 9.8. Porcentajes de eliminación de compuestos farmacéuticos, DQO y COT durante los diferentes tratamientos terciario. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 9.5, Tabla 9.6, Tabla 9.9 y Tabla 9.12.

En dicha figura se observa que todos los procesos resultaron ser eficientes en la eliminación casi completa de los contaminantes emergentes presentes en el efluente de EDAR (eliminación >

95%), a excepción del proceso fofolítico, tanto con radiación solar (2%) como con radiación UVC (23%), y el sistema de adsorción sobre carbón activado (81%).

Sin embargo, en el grado de eliminación de DQO y COT existieron mayores diferencias, variando el porcentaje de reducción de DQO entre 1% y 83%, y el de COT entre 0% y 70%, en función del proceso aplicado. En concreto, los sistemas más eficaces en términos de mineralización fueron la ozonización catalítica con carbón activado y la ozonización fotocatalítica solar (ensayos OZ-3 y SOL-4, respectivamente, 70% de mineralización), seguido de la ozonización en presencia de H₂O₂ (OZ-2, 61% de mineralización). Como se puede observar, todos estos sistemas tienen como característica común la intervención del ozono junto a un catalizador que favorece su descomposición en agua.

b) Comparación de los diferentes sistemas en función de su capacidad de desinfección

En la Figura 9.9 se muestra una recopilación de los resultados obtenidos en relación al contenido de coliformes totales en el efluente de EDAR antes y después de cada uno de los tratamientos terciarios aplicados, expresados unidades formadoras de colonias (escala logarítmica) presentes en 100 mL de agua.

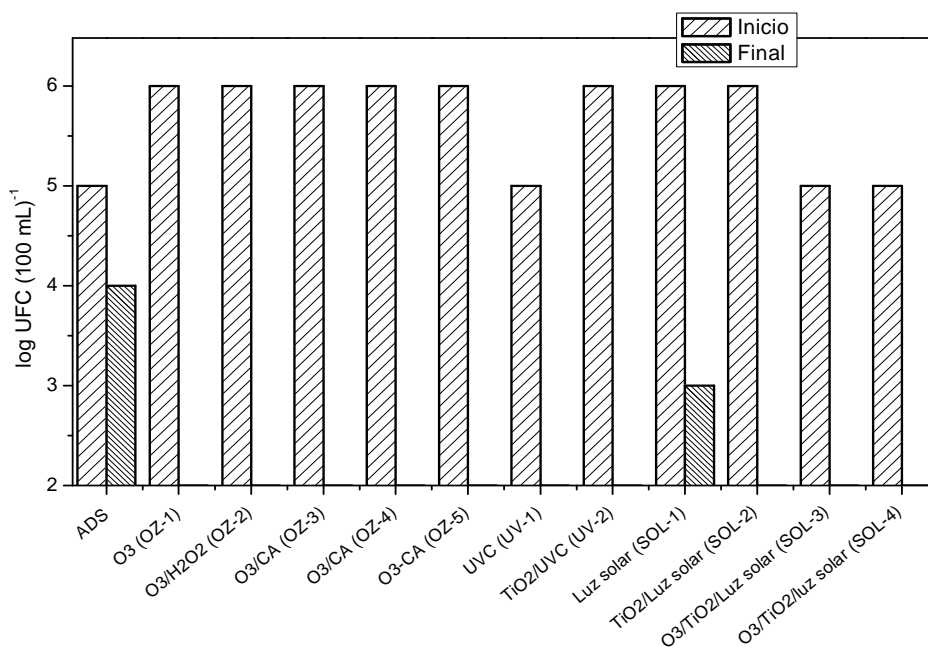


Figura 9.9. Presencia de coliformes totales en el efluente de EDAR antes y después de la aplicación de los diferentes tratamientos terciarios. Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 9.5, Tabla 9.6, Tabla 9.9 y Tabla 9.12.

Como se puede observar en dicha figura los diferentes sistemas condujeron a una desinfección satisfactoria del efluente con un contenido en coliformes totales < 100 UFC en 100 mL de agua), a excepción del sistema de adsorción sobre carbón activado (ensayo ADS) y de fotólisis solar (ensayo SOL-1), que dieron lugar a reducciones de 1 y 3 órdenes de magnitud, respectivamente.

La reducción del nivel de coliformes a 100 UFC en 100 mL de agua alcanzado en la mayoría de los ensayos en continuo cumple, por una parte con las exigencias de la Directiva 2006/7/CE del Consejo, de 15 de febrero de 2006, relativa a la calidad de las aguas de baño [96], estando los parámetros de calidad recogidos en el Anexo I del RD 1341/2007 [97]; y por otra, con los criterios de calidad en términos de contenido en *E. coli* requeridos para la reutilización del agua residual recogidos en el Anexo I del RD 1620/2007, a excepción de los correspondientes a los usos 1.1 (uso urbano residencial: riegos de jardines privados y descarga de aparatos sanitarios); 3.2 (uso industrial: torres de refrigeración y condensadores evaporativos); y 5.2 (usos ambientales: recarga de acuíferos por inyección directa) [98].

c) Comparación de los diferentes sistemas en función del consumo de energía eléctrica equivalente por orden de magnitud (*EE/O*)

El concepto de consumo de energía eléctrica equivalente por orden de magnitud (*EE/O*) fue propuesto inicialmente por Bolton y col. para comparar la eficiencia de varios procesos de oxidación avanzada que seguían cinéticas aparentes de primer orden ([99], [100]).

EE/O se refiere a la cantidad de energía eléctrica equivalente (kWh) necesaria para reducir la concentración de un contaminante un orden de magnitud en un determinado volumen de agua (e.g., 1 m³). En un equipo de proceso de flujo continuo, el parámetro *EE/O* puede calcularse mediante la siguiente expresión ([99], [100]):

$$EE/O = \frac{P}{Q_L \log\left(\frac{C_{B0}}{C_B}\right)} \quad (9.10)$$

donde *P* (kW) es la potencia del consumo eléctrico equivalente consumida en el proceso y *Q_L*, el caudal volumétrico de agua tratada (e.g., m³h⁻¹).

La ecuación (9.10) suministra, por tanto, información cuantitativa acerca de la energía equivalente para la operación del proceso con el objetivo de reducir en un 90% la concentración del contaminante. El interés de esta ecuación se basa en el hecho de que la cantidad de energía requerida para producir un descenso de concentración del contaminante de un orden de magnitud (90% de eliminación) es independiente de la concentración inicial, al considerarse una

cinética de primer orden. Esto hace posible evaluar procesos que se van a aplicar a escala real para eliminar microcontaminantes (μgL^{-1} - ngL^{-1}) en el agua, a partir de datos correspondientes a experiencias realizadas con mayor concentración de los mismos (e.g. mgL^{-1}) y/o menores caudales.

Este concepto de consumo de energía eléctrica equivalente por orden de magnitud se ha utilizado con éxito para comparar procesos de tratamiento de aguas (fundamentalmente procesos avanzados de oxidación) que persiguen un mismo fin ([101], [102], [103], [104]). Aquel proceso que conduce a un valor más bajo de EE/O es, a priori, el candidato más económico desde el punto de vista de la operación del proceso. Además, si el valor de EE/O de un proceso es de 3 kWh m^{-3} y se quiere aplicar el mismo para reducir la concentración del contaminante 2 órdenes de magnitud (eliminación del 99%), el consumo de energía eléctrica estimado sería de 6 kWh m^{-3} . Considerando un coste de la energía eléctrica de 15 céntimos de euro, el coste estimado de operación del dicho proceso sería de $0,9 \text{ €m}^{-3}$. Obviamente, en este coste no están incluidas otros costes como el de capital (proyecto, construcción, adquisición de equipos, etc.), el de mantenimiento o los impuestos. Pese a ello, el concepto es útil para disponer de una primera comparación de los procesos antes de su escalado y diseño industrial.

Müller y Jekel ([101], [102]) efectuaron un trabajo en el cual recopilaban información sobre la aplicación de diferentes tecnologías de tratamiento (ozonización, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UVC) a nivel de planta piloto y a escala real, operando con caudales de 90 Lh^{-1} - $3000 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Con los datos recopilados y los obtenidos por los propios autores, estimaron el parámetro EE/O referido a la eliminación del herbicida atrazina y otros microcontaminantes (hidrocarburos aromáticos polinucleares, tricloroetileno, tetracloroetileno, etc.) de aguas superficiales. Estos autores encontraron que los resultados de EE/O a escala real (ETAP) eran comparables con los obtenidos en ensayos realizados en planta piloto con caudales mucho menores. Asimismo, encontraron que el nivel de eliminación del contaminante afectaba sólo ligeramente al resultado del EE/O . Así, por ejemplo, en tres plantas diferentes en las que se eliminaba atrazina mediante el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ se calcularon los siguientes valores de EE/O : ETAP-1, eliminación de atrazina del 80%, caudal $2200 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$: $EE/O = 0,070 \text{ kWh m}^{-3}$; ETAP-2, eliminación de atrazina del 82%, caudal $3000 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$: $EE/O = 0,073 \text{ kWh m}^{-3}$; ETAP-3, eliminación de atrazina del 90%, caudal de $450 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$: $EE/O = 0,075 \text{ kWh m}^{-3}$.

Teniendo en cuenta estas consideraciones previas, en este trabajo se pretende establecer una comparación en términos de EE/O para los diferentes procesos continuos ensayados en planta piloto. No obstante, como se ha indicado más arriba, los resultados mostrados solo pueden considerarse como una herramienta preliminar de viabilidad económica de los procesos. Se

requeriría un estudio económico más detallado en el que se estimasen costes de capital y de operación y mantenimiento.

Para el cálculo del término de potencia (P) de la ecuación (9.10), se han tenido en cuenta los siguientes conceptos:

a) Consumo de energía por la lámpara de radiación UVC empleada: $P_{UV} = 0,015$

0,015 = potencia de emisión de la lámpara UVC empleada (kW)

b) Consumo de energía equivalente para la generación de ozono: $P_{O_3} = 15 \times m_{O_3} \times E_{O_3}$

15 = coste (en términos de energía eléctrica) de producción de 1 kg de ozono a partir de aire (kWh) [101]

m_{O_3} = caudal másico de ozono generado en el ozonizador a partir de aire (kg h^{-1})

E_{O_3} = eficacia en la transferencia de ozono al reactor

c) Consumo de energía equivalente del peróxido de hidrógeno: $P_{H_2O_2} = 10 \times m_{H_2O_2}$

10 = coste (en términos de energía eléctrica) de 1 kg de peróxido de hidrógeno (kWh) [101]

$m_{H_2O_2}$ = caudal másico de peróxido de hidrógeno alimentado al reactor (kg h^{-1})

d) Consumo de energía equivalente del catalizador TiO_2 usado y no recuperado: $P_{\text{TiO}_2} = 5 \times m_{\text{TiO}_2} \times f_{\text{TiO}_2}$

5 = coste (en términos de energía eléctrica) de 1 kg de TiO_2 (kWh)

m_{TiO_2} = caudal másico de TiO_2 alimentado al reactor (kg h^{-1})

f_{TiO_2} = fracción de TiO_2 que no se recupera para reutilización

e) Consumo de energía equivalente de carbón activado: $P_C = 0,3 \times M_{CA} / (0,2 \times t_r)$

0,3 = coste (en términos de energía eléctrica) de 1 kg de carbón activado, incluida su regeneración (kWh)

M_{CA} = masa de carbón activado cargada en el adsorbedor (kg)

t_r = tiempo de ruptura en la curva de ruptura (h)

f) Consumo de energía para la recirculación del agua (kW):

Sistema ozono/carbón activado: $P_R = 2 \times 10^{-4} \times Q_R$

Sistemas de detoxificación solar: $P_R = 4 \times 10^{-6} \times Q_R$

2×10^{-4} = coste (en términos de energía eléctrica) para bombear 1 L de agua recirculada a través del sistema lecho de carbón –columna de burbujas. Obtenido de la curva característica de la bomba para un caudal de 15 Lh^{-1}

4×10^{-6} = coste (en términos de energía eléctrica) para bombear 1 L de agua recirculada a través de los tubos del reactor CPC. Obtenido de la curva característica de la bomba para un caudal de 1200 Lh^{-1}

Q_R = caudal de recirculación (Lh^{-1})

g) Consumo de energía equivalente para la clarificación del efluente mediante sedimentación:

$$P_S = 0,1 \times m_{Coag} + 0,007$$

0,1 = coste (en términos de energía eléctrica) de producción de 1 kg de coagulante (kWh)

0,002 = coste (en términos de energía eléctrica) para procesar un caudal de 15 Lh^{-1} en la unidad de coagulación-decantación (energía para el bombeo + agitación en la cámara de coagulación)

m_{Coag} = caudal másico de coagulante alimentado para la clarificación del efluente (kg h^{-1})

En la Tabla 9.14 se muestran los resultados obtenidos para EE/O de algunos de los ensayos continuos de tratamiento del efluente secundario dopado con los productos farmacéuticos. Se han considerado como criterios para el cálculo de EE/O , la eliminación de productos farmacéuticos en su conjunto, eliminación de DQO y eliminación de COT. Para los sistemas en los que se ha determinado la influencia de alguna de sus variables de operación (O_3 /carbón activado con diferente masa de carbón activado y O_3/TiO_2 /luz solar con diferente caudal de gas) sólo se muestra el valor de EE/O para aquellos ensayos en los que se obtuvieron mejores resultados.

Los resultados de la tabla indican que el proceso más eficiente, desde el punto de vista del EE/O , para eliminar los productos farmacéuticos considerados en este estudio es la combinación $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ($EE/O = 0,16 \text{ kWh m}^{-3}$), seguido de la ozonización ($EE/O = 0,18 \text{ kWh m}^{-3}$) y la combinación secuencial ozono y adsorción sobre carbón activado ($EE/O = 0,23 \text{ kWh m}^{-3}$). Los procesos que hacen uso de radiación UVC no son eficientes debido al alto gasto de energía de las lámparas. Asimismo, los procesos de detoxificación solar presentan también valores relativamente elevados de EE/O ($0,43\text{-}0,49 \text{ kWh m}^{-3}$) debido, principalmente, al consumo de energía para recircular el agua por los tubos del fotorreactor CPC. Si se descuenta este gasto energético, lo cual se puede conseguir obteniendo la energía para la impulsión mediante celdas fotovoltaicas, se obtienen valores de EE/O comprendidos entre 0,18 y $0,30 \text{ kWh m}^{-3}$. Es decir, la tecnología sería competitiva frente a los sistemas clásicos de adsorción y oxidación avanzada.

Tabla 9.14. Consumo de energía eléctrica equivalente por orden de magnitud (EE/O) para la eliminación de compuestos farmacéuticos, DQO y COT durante los diferentes tratamientos terciario.

Sistema	Ensayo	EE/O, kWh m ⁻³		
		Compuestos farmacéuticos	DQO	COT
Adsorción con carbón activado ^a	ADS	0,28	0,71	0,93
O ₃	OZ-1	0,18	1,79	2,37
O ₃ /H ₂ O ₂	OZ-2	0,16	0,48	0,75
O ₃ /carbón activado	OZ-3	0,29	0,68	1,00
O ₃ -carbón activado	OZ-5	0,23	0,69	1,43
UVC ^a	UV-1	9,00	17,86	1150,14
TiO ₂ /UVC	UV-3	0,84	2,63	3,53
Luz solar ^a	SOL-1	32,23	56,00	13,06
TiO ₂ /luz solar	SOL-3	0,43	1,01	1,37
		0,18 ^b	0,43 ^b	0,58 ^b
O ₃ /TiO ₂ /luz solar	SOL-5	0,49	1,21	1,62
		0,30 ^b	0,74 ^b	1,00 ^b

^a Los datos de adsorción y fotolisis UV deben tomarse con cierta cautela ya que en los experimentos no se alcanzó una elevada conversión de los productos farmacéuticos, COT y DQO.

^b Descontado el gasto energético para la recirculación del agua a través de los tubos del fotorreactor.

Condiciones experimentales recogidas en la Tabla 9.5, Tabla 9.6, Tabla 9.9 y Tabla 9.12.

Si se considera como objetivo la eliminación de materia orgánica en general (reducción de DQO), es nuevamente el proceso avanzado de oxidación O₃/H₂O₂ el que arroja mejores resultados en términos de EE/O (0,48 kWh m⁻³) seguido de la secuencia ozono-carbón activado y la ozonización catalítica con carbón activado (EE/O = 0,68 kWh m⁻³). La fotocatalisis solar con TiO₂ presenta un valor de EE/O de 1,01 kWh m⁻³ que se reduce hasta 0,43 kWh m⁻³ si no se considera el gasto de energía para la recirculación del agua. La ozonización fotocatalítica solar arroja valores de EE/O algo superiores, de aproximadamente 0,7 kWh m⁻³ (sin considerar la recirculación del agua en el CPC).

Por último, si el objetivo del tratamiento es una mineralización económica, el tratamiento de fotocatalisis solar con TiO₂ arroja un bajo valor de EE/O (0,58 kWh m⁻³, sin considerar recirculación del agua) junto a la ozonización fotocatalítica (EE/O = 1,00 kWh m⁻³). Otros procesos avanzados de oxidación con bajos valores de EE/O son la combinación O₃/H₂O₂ (EE/O = 0,75 kWh m⁻³) y la ozonización catalítica con carbón activado (EE/O = 1,00 kWh m⁻³).

9.4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se derivan de los resultados obtenidos en este capítulo pueden concretarse en las siguientes:

- Todos los sistemas de ozonización y de oxidación fotocatalítica dan lugar a eliminaciones de los compuestos farmacéuticos mayores del 95% tras alcanzar el régimen estacionario, siendo menor el grado de reducción de compuestos mediante fotólisis y adsorción sobre carbón activado.
- Bajo las condiciones aplicadas, el proceso de ozonización solar fotocatalítica y de ozonización catalítica con carbón activado conducen a los mejores resultados en términos de reducción del contenido en COT (aproximadamente un 70%).
- Los sistemas de oxidación que emplean ozono o radiación UVC conducen a una desinfección satisfactoria del efluente de EDAR.
- Empleando el concepto de consumo de energía eléctrica equivalente por orden de magnitud (*EE/O*) se puede establecer una comparación preliminar del coste de operación de diferentes procesos de tratamiento del efluente secundario de EDAR. De los tratamientos ensayados el sistema O_3/H_2O_2 es el que ofrece menores valores de *EE/O* para reducir la concentración de los productos farmacéuticos y la DQO. Si el objetivo es una mineralización económica, la fotocatalisis solar con TiO_2 es el tratamiento recomendado.

9.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Oulton, R.L.; Kohn, T.; Cwiertny, D.M. "Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: A survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management". *Journal of Environmental Monitoring* 12 (2010) 1956-1978.
- [2] Michael, I.; Rizzo, L.; Mc Ardell, C.S.; Manaia, C.M.; Merlin, C.; Schwartz, T.; Dagot, C.; Fatta-Kassinos, D. "Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review". *Water Research* 47 (2013) 957-995.
- [3] Gupta, V.K.; Ali, I.; Saleh, T.A.; Nayak, A.; Agarwal, S. "Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview". *RSC Advances* 2 (2012) 6380-6388.
- [4] Liberti, L.; Notarnicola, M.; Petruzzelli, D. "Advanced treatment for municipal wastewater reuse in agriculture. UV disinfection: Parasite removal and by-product formation". *Desalination* 152 (2002) 315-324.

- [5] Paraskeva, P.; Graham, N.J.D. "Treatment of a secondary municipal effluent by ozone, UV and microfiltration: Microbial reduction and effect on effluent quality". *Desalination* 186 (2005) 47-56.
- [6] Petala, M.; Tsiridis, V.; Samaras, P.; Zouboulis, A.; Sakellariopoulos, G.P. "Wastewater reclamation by advanced treatment of secondary effluents". *Desalination* 195 (2006) 109-118.
- [7] Christensen, A.M.; Markussen, B.; Baun, A.; Halling-Sørensen, B. "Probabilistic environmental risk characterization of pharmaceuticals in sewage treatment plant discharges". *Chemosphere* 77 (2009) 351-358.
- [8] Al Aukidy, M.; Verlicchi, P.; Jelic, A.; Petrovic, M.; Barcelò, D. "Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy". *Science of the Total Environment* 438 (2012) 15-25.
- [9] Benítez, F.J.; Acero, J.L.; Real, F.J.; Roldán, G. "Ozonation of pharmaceutical compounds: Rate constants and elimination in various water matrices". *Chemosphere* 77 (2009) 53-59.
- [10] Rosal, R.; Rodríguez, A.; Perdígón-Melón, J.A.; Mezcuca, M.; Hernando, M.D.; Letón, P.; García-Calvo, E.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. "Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater". *Water Research* 42 (2008) 3719-3728.
- [11] Rivas, J.; Gimeno, O.; Borralho, T.; Sagasti, J. "UV-C and UV-C/peroxide elimination of selected pharmaceuticals in secondary effluents". *Desalination* 279 (2011) 115-120.
- [12] Pablos, C.; Marugán, J.; van Grieken, R.; Serrano, E. "Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-A/TiO₂ and UV-A/TiO₂/H₂O₂". *Water Research* 47 (2013) 1237-1245.
- [13] Frontistis, Z.; Xekoukoulotakis, N.P.; Hapeshi, E.; Venieri, D.; Fatta-Kassinos, D.; Mantzavinos, D. "Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation". *Chemical Engineering Journal* 178 (2011) 175-182.
- [14] Dabrowski, A. "Adsorption - from theory to practice". *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (2001) 135-224.
- [15] Méndez-Díaz, J.D.; Prados-Joya, G.; Rivera-Utrilla, J.; Leyva-Ramos, R.; Sánchez-Polo, M.; Ferro-García, M.A.; Medellín-Castillo, N.A. "Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole

antibiotics on activated carbons in aqueous phase". *Journal of Colloid and Interface Science* 345 (2010) 481-490.

[16] Homem, V.; Santos, L. "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices: A review". *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2304-2347.

[17] Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. "Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review". *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 277-296.

[18] Ali, I.; Asim, M.; Khan, T.A. "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater". *Journal of Environmental Management* 113 (2012) 170-183.

[19] Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review". *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70-80.

[20] Stoeckli, H.F. "Microporous carbons and their characterization: The present state of the art". *Carbon* 28 (1990) 1-6.

[21] Rey, A. "Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno". Tesis Doctoral, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), 2010.

[22] Delgado, L.F.; Charles, P.; Glucina, K.; Morlay, C. "The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-A review". *Science of the Total Environment* 435-436 (2012) 509-525.

[23] Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Gómez-Serrano, V.; Álvarez, P.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Dias, J.M "Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview". *Journal of Hazardous Materials* 187 (2011) 1-23.

[24] Mohantya, K.; Dasb, D.; Biswas, M.N. "Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by $ZnCl_2$ activation". *Chemical Engineering Journal* 115 (2005) 121-131.

[25] Khan, S.; Wintgens, T.; Sherman, P.; Zaricky, J.; Schäfer, A. "A performance comparison of individual and combined treatment modules for water recycling". *Environmental Progress* 24 (2005) 383-391.

- [26] Yu, Z.; Peldszus, S.; Huck, P.M. "Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon". *Water Research* 42 (2008) 2873-2882.
- [27] Quesada-Peñate, I.; Julcour-Lebigue, C.; Jauregui-Haza, U.J.; Wilhelm, A.M.; Delmas, H. "Comparative adsorption of levodopa from aqueous solution on different activated carbons". *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 183-188.
- [28] Kim, S.H.; Shon, H.K.; Ngo, H.H. "Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 344-349.
- [29] Rúa-Gómez, P.C.; Guedez, A.A.; Ania, C.O.; Püttmann, W. "Upgrading of wastewater treatment plants through the use of unconventional treatment technologies: Removal of lidocaine, tramadol, venlafaxine and their metabolites". *Water* 4 (2012) 650-669.
- [30] Reungoat, J.; Macova, M.; Escher, B.I.; Carswell, S.; Mueller, J.F.; Keller, J. "Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration". *Water Research* 44 (2010) 625-637.
- [31] Von Gunten, U. "Ozonation of drinking water: part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine". *Water Research* 37 (2003) 1469-1487.
- [32] Huber, M.M.; Göbel, A.; Joss, A.; Hermann, N.; Löffler, D.; McCardell, C.S.; Ried, A.; Siegrist, H.; Ternes, T.A.; von Gunten, U. "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study". *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 4290-4299.
- [33] Hollender, J.; Zimmermann, S.; Koepke, S.; Krauss, M.; McCardell, C.; Ort, C.; Singer, H.; von Gunten, U.; Siegrist, H. "Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration". *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 7862-7869.
- [34] Zimmermann, S.G.; Wittenwiler, M.; Hollender, J.; Krauss, M.; Ort, C.; Siegrist, H.; von Gunten, U. "Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection". *Water Research* 45 (2010) 605-617.
- [35] Lin, A.Y.; Lin, C.; Chiou, J.; Hong, P.K.A. "O₃ and O₃/H₂O₂ treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in Wastewater". *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 452-458.

- [36] Katsoyiannis, I.A.; Canonica, S.; von Gunten, U. "Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O_3/H_2O_2 and UV/ H_2O_2 ". *Water Research* 45 (2011) 3811-3822.
- [37] Gerrity, D.; Gamage, S.; Holady, J.C.; Mawhinney, D.B.; Quinones, O.; Trenholm, R.A.; Snyder, S.A. "Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection". *Water Research* 45 (2011) 2155-2165.
- [38] Pocostales, J.P.; Álvarez, P.; Beltrán, F.J. "Kinetic modeling of granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent". *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 395- 401.
- [39] Sánchez-Polo, M.; von Gunten, U.; Rivera-Utrilla, J. "Efficiency of activated carbon to transform ozone into ·OH radicals: Influence of operational parameters". *Water Research* 39 (2005) 3189-3198.
- [40] Álvarez, P.M.; García-Araya, J.F.; Beltrán, F.J.; Giráldez, I.; Jaramillo, J.; Gómez-Serrano, V. "The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach". *Carbon* 44 (2006) 3102-3112.
- [41] Valdés, H.; Zaror, C.A. "Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: kinetic approach". *Chemosphere* 65 (2006) 1131-1136.
- [42] Guzman-Perez, C.A.; Soltan, J.; Robertson, J. "Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon". *Separation and Purification Technology* 79 (2011) 8-14.
- [43] Beltrán, F.J.; Rivas, F.J.; Álvarez, P.M.; Montero-de-Espinosa, R. "Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon". *Ozone: Science and Engineering* 24 (2002) 227-237.
- [44] Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Prados-Joya, G.; Ferro-García, M.A.; Bautista-Toledo, I. "Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system". *Water Research* 42 (2008) 4163-4171.
- [45] Beltrán, F.J.; Pocostales, P.; Álvarez, P.M.; López-Piñeiro, F. "Catalysts to improve the abatement of sulfamethoxazole and the resulting organic carbon in water during ozonation". *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 262-270.

- [46] Beltrán, F.J.; Pocostales, P.; Álvarez, P.; Aguinaco, A. "Ozone-activated carbon mineralization of 17- α -ethynylestradiol aqueous solutions". *Ozone: Science and Engineering* 31 (2009) 422-427.
- [47] Goncalves, A.G.; Órfão, J.J.M.; Pereira, M.F.R. "Catalytic ozonation of sulfamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways". *Journal of Hazardous Materials* 239-240 (2012) 167-174.
- [48] Nasuhoglu, D.; Berk, D.; Yargeau, V. "Photocatalytic removal of 17-ethynylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UVC radiation". *Chemical Engineering Journal* 185-186 (2012) 52-60.
- [49] Salgado, R.; Pereira, V.J.; Carvalho, G.; Soeiro, R.; Gaffney, V.; Almeida, C.; Cardoso, V.; Ferreira, E.; Benoliel, M.J.; Ternes, T.A.; Oehmen, A.; Reis, M.A.M.; Noronha, J.P. "Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater". *Journal of Hazardous Materials* 244-245 (2013) 516-527.
- [50] Dantas, R.F.; Rossiter, O.; Teixeira, A.K.R.; Simoes, A.S.M.; da Silva, V.L. "Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution". *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 143-147.
- [51] López, A.; Bozzi, A.; Mascolo, G.; Kiwi, J. "Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156 (2003) 121-126.
- [52] Kim, I.; Yamashita, N.; Tanaka, H.M. "Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan". *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1134-1140.
- [53] U.S. Environmental Protection Agency Website. "Ultraviolet light disinfection technology in drinking water application: An overview", 1996. <http://www.nepis.epa.gov/> (consultada en enero de 2013).
- [54] Süß, J.; Volz, S.; Obst, U.; Schwartz, T. "Application of a molecular biology concept for the detection of DNA damage and repair during UV disinfection". *Water Research* 43 (2009) 3705-3719.
- [55] Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Casinos, D. "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes". *Environment International* 35 (2009) 402-417.

- [56] Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends". *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59.
- [57] Stapleton, D.R.; Mantzavinos, D.; Papadaki, M. "Photolytic (UVC) and photocatalytic (UVC/TiO₂) decomposition of pyridines". *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 640-645.
- [58] Nasuhoglu, D.; Yargeau, V.; Berk, D. "Photo-removal of sulfamethoxazole (SFZ) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ($\lambda_{\max} = 254$ nm)". *Hazardous Materials* 186 (2011) 67-75.
- [59] Nasuhoglu, D.; Rodayan, A.; Berk, D.; Yargeau, V. "Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis". *Chemical Engineering Journal* 189-190 (2012) 41-48.
- [60] Chun, H.; Yizhong, W.; Hongxiao, T. "Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis". *Chemosphere* 41 (2000) 1205-1209.
- [61] Puma, G.L.; Yue, P.L. "Effect of the radiation wavelength on the rate of photocatalytic oxidation of organic pollutants". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 5594-5600.
- [62] Doll, T.E.; Frimmel, F.H. "Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues– Evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂". *Water Research* 39 (2005) 847-854.
- [63] Salgado, R.; Marques, R.; Noroña, J.P.; Carvalho, G.; Oehmen, A.; Reis, M.A.M. "Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant". *Environmental Science Pollution Research* 19 (2012) 1818-1827.
- [64] Matamoros, V.; Salvadó, V. "Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain". *Journal of Environmental Management* 117 (2013) 96-102.
- [65] Postigo, C.; Sirtori, C.; Oller, I.; Malato, S.; Maldonado, M.I.; López de Alda, M.; Barceló, D. "Photolytic and photocatalytic transformation of methadone in aqueous solutions under solar irradiation: Kinetics, characterization of major intermediate products and toxicity evaluation". *Water Research* 45 (2011) 4815-4826.
- [66] Sousa, M.A.; Gonçalves, C.; Pereira, J.H.O.S.; Vilar, V.J.P.; Boaventura, R.A.R.; Alpendurada, M.F. "Photolytic and TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of the anxiolytic

drug lorazepam (Lorenin® pills) under artificial UV light and natural sunlight: A comparative and comprehensive study". *Solar Energy* 87 (2013) 219-228.

[67] Méndez-Arriaga, F.; Maldonado, M.I.; Giménez, J.; Esplugas, S.; Malato, S. "Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up". *Catalysis Today* 144 (2009) 112-116.

[68] Prieto-Rodríguez, L.; Miralles-Cuevas, S.; Oller, I.; Agüera, A.; Puma, G.L.; Malato, S. "Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations". *Journal of Hazardous Materials* 211-212 (2012) 131-137

[69] Prieto-Rodríguez, L.; Oller, I.; Klamerth, N.; Agüera, A.; Rodríguez, E.M.; Malato, S. "Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents". *Water Research* 47 (2013) 1521-1528.

[70] Bichai, F.; Polo-López, M.I.; Fernández-Ibáñez, P. "Solar disinfection of wastewater to reduce contamination of lettuce crops by *Escherichia coli* in reclaimed water irrigation". *Water Research* 46 (2012) 6040-6050.

[71] Turki, A.; Kochkar, A.; García-Fernández, I.; Polo-López, M.I.; Ghorbela, A.; Guillard, C.; Berhault, G.; Fernández-Ibáñez, P. "Solar photocatalytic inactivation of *Fusarium solani* over TiO₂ nanomaterials with controlled morphology-Formic acid effect". *Catalysis today*. doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.014

[72] Teijon, G.; Candela, L.; Tamoh, K.; Molina-Díaz, A.; Fernández-Alba, A.R. "Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain)". *Science of the Total Environment* 408 (2010) 3584-3595.

[73] Deblonde, T.; Cossu-Leguille, C.; Hartemanna, P. "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature". *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214 (2011) 442-448.

[74] Verlicchi, P.; Al Aukidy, M.; Zambello, E. "Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review". *Science of the Total Environment* 429 (2012) 123-155.

[75] Osorio, V.; Marcé, R.; Pérez, S.; Ginebreda, A.; Cortina, J.L.; Barceló, D. "Occurrence and modeling of pharmaceuticals on a sewage-impacted Mediterranean river and their dynamics under different hydrological conditions". *Science of the Total Environment* 440 (2012) 3-13.

- [76] Acero, J.L.; Benítez, F.J.; Real, F.J.; Teva, F. "Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent". *Chemical Engineering Journal* 210 (2012) 1-8.
- [77] Dastmalchi, S.; Rashidi, M.R.; Rassi, M. "Simultaneous determination of the pK_a and octanol/water partition coefficient of acetaminophen". *Journal of School of Pharmacy, Medical Sciences* 4 (1995) 7-14.
- [78] Bueno, M.J.; Gómez, M.J.; Herrera, S.; Hernando, M.D.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. "Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring". *Environmental Pollution* 164 (2012) 267-273.
- [79] Coelho, A.D.; Sans, C.; Agüera, A.; Gómez, M.J.; Espulgas, S.; Dezotti, M. "Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment". *Science of the Total Environment* 407 (2009) 3572-3578.
- [80] Orlandini, S.; Furlanetto, S.; Pinzauti, S.; D'Orazio, G.; Fanali, S. "Analysis of ketorolac and its related impurities by capillary electrochromatography". *Journal of Chromatography A* 1044 (2004) 295-303.
- [81] Alder, C.A.; Schaffner, C.; Klasmeier, J.; Fenner, K. "Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: Comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland". *Water Research* 44 (2010) 936-948.
- [82] Pocostales, P. "Aplicación de la ozonización catalítica como proceso de oxidación avanzada en el tratamiento de aguas residuales". Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura, 2009.
- [83] Beltrán, F.J.; Pocostales, P.; Álvarez, P.; Oropesa, A. "Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon". *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 768-776.
- [84] Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Snyder, S.; Wert, E. "Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment Processes". *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 6649-6663.
- [85] Cabrita, I.; Ruiz, B.; Mestre, A.S.; Fonseca, I.M.; Carvalho, A.P.; Aniab, C.O. "Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues". *Chemical Engineering Journal* 163 (2010) 249-255.

- [86] Baccar, R.; Sarrà, M.; Bouzid, J.; Feki, M.; Blánquez, P. "Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product". *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012) 310-317.
- [87] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; Vogna, D. "Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system". *Water Research* 37 (2003) 993-1004.
- [88] Yang, L.; Yu, L.E.; Ray, M.B. "Photocatalytic oxidation of paracetamol: Dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms". *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 460-465.
- [89] Huber, M.M.; Canonica, S.; Park, G.Y.; von Gunten, U. "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes". *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 1016-1024.
- [90] Rivas, F.J.; Sagasti, J.; Encinas, A.; Gimeno, O. "Contaminants abatement by ozone in secondary effluents. Evaluation of second order rate constants". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86 (2011) 1058-1066.
- [91] Benítez, F.J.; Real, F.J.; Acero, J.L.; Roldán, G. "Removal of selected pharmaceuticals in waters by photochemical processes". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 (2009) 1186-1195.
- [92] Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F. "Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water". *Water Research* 43 (2009) 1359-1369.
- [93] Hoigné, J.; Bader, H. "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water- I: Non-dissociating organic compounds". *Water Research* 17 (1983) 173-183.
- [94] Beltrán, F.J.; González, M.; Acedo, B.; Rivas, F.J. "Kinetic modelling of aqueous atrazine ozonation processes in a continuous flow bubble contactor". *Journal of Hazardous Materials* B80 (2000) 189-206.
- [95] Wols, B.A.; Hofman-Caris, C.H.M. "Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water". *Water Research* 46 (2012) 2815-2827.
- [96] DOUE L64, de 4 de marzo de 2006. Directiva 2006/7/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de febrero de 2006 relativa a la gestión de la calidad de las aguas de baño y por la que se deroga la Directiva 76/160/CEE.

- [97] BOE 257, de 26 de octubre de 2007. Real Decreto 1341/2007, de 11 de octubre, sobre la gestión de la calidad de las aguas de baño.
- [98] BOE 294, de 8 de diciembre de 2007. Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de reutilización de las aguas depuradas.
- [99] Bolton, J.R.; Bircher, K.G.; Tumas, W.; Tolman, C.A. "Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes". *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 1 (1996) 13-17.
- [100] Bolton, J.R.; Bircher, K.G.; Tumas, W.; Tolman, C.A. "Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric and solar-driven systems". *Pure and Applied Chemistry* 73 (2001) 627-637.
- [101] Müller, J.P.; Jekel, M. "Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (part I)". *Water Science and Technology* 44 (2001) 303-309.
- [102] Müller, J.P.; Gottschalk, C.; Jekel, M. "Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (part II)". *Water Science and Technology* 44 (2001) 310-315.
- [103] Zarei, M.; Khataee, A.; Fathinia, M.; Seyyednajafi, F.; Ranjbar, H. "Combination of nanophotocatalysis with electro-Fenton-like process in the removal of phenol from aqueous solution: GC analysis and response surface approach". *International Journal of Industrial Chemistry* (2012) 3-27.
- [104] Lester, Y.; Avisar, D.; Gozlan, I.; Mamane, H. "Removal of pharmaceuticals using combination of UV/H₂O₂/O₃ advanced oxidation process". *Water Science and Technology* 64 (2011) 2230-2238.

A close-up photograph of a single, clear water droplet resting on a light-colored, possibly white, surface. The droplet is perfectly spherical and highly reflective, showing bright highlights and a distorted reflection of the surroundings. The background is a soft, out-of-focus light green or greyish-green, creating a clean and minimalist aesthetic.

Nomenclatura

NOMENCLATURA

A	Anatasa
AAF	Acetaminofeno
Abs	Absorbancia, u.a.
Abs _L	Absorbancia leída en una determinación analítica, u.a.
Abs ₀	Absorbancia del blanco en una determinación analítica, u.a.
ADS	Ensayo de adsorción
A _{i,CPC}	Área iluminada del CPC, m ²
A _{i,T}	Área iluminada total del reactor CPC, m ²
A _{i,tubos}	Área iluminada de los tubos del reactor CPC, m ²
ATN	Atenolol
B	Compuesto orgánico genérico
BC	Banda de conducción
B _{oxd}	Compuesto orgánico genérico B en su forma oxidada
BV	Banda de valencia
c	Camino óptico, cm
C	Concentración, mgL ⁻¹ , gL ⁻¹ o M
C*	Concentración en la interfase gas-líquido, M
CA	Carbón activado
CAT	Catalizadores magnético sintetizados
CCiTUB	Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona
CE ₁₀	Concentración de compuesto que causa la pérdida de movilidad del 10% de los organismos presentes en la disolución, mM
CE ₅₀	Concentración de compuesto que causa la pérdida de movilidad del 50% de los organismos presentes en la disolución, mgL ⁻¹
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
CIT	Carbono inorgánico total, mgL ⁻¹
CL ₅₀	Concentración de compuesto que causa la muerte del 50 % de los organismos presentes en la disolución, mgL ⁻¹
CME	Concentración mínima efectiva, mgL ⁻¹
COFX	Ciprofloxacina
COT	Carbono orgánico total, mgL ⁻¹

CPC	Colector cilindrico-parabólico-compuesto
CT	Carbono total, mgL ⁻¹
d	Distancia interplanar entre planos cristalinos de un material
D	Coefficiente de difusividad, m ² s ⁻¹
DAD	Detector de haz de diodos (diode array detector)
DBO ₅	Demanda biológica de oxígeno, mgL ⁻¹ de O ₂
DCF	Diclofenaco
D _i	Diámetro interno de lecho filtrante, cm
DL ₅₀	Dosis única de un compuesto que causa la muerte del 50% de un conjunto de animales de prueba, g kg ⁻¹
d-OFX	Ofloxacina desmetilada
DQO	Demanda química de oxígeno, mgL ⁻¹ de O ₂
DRX	Difracción de Rayos X
DSS	Dodecil sulfato sódico
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EDX	Energía dispersiva de Rayos X
EE/O	Consumo de energía eléctrica equivalente por orden de magnitud, kWh m ⁻³
E _i	Factor de reacción instantánea adimensional
E _{O₃}	Eficacia en la transferencia de ozono al reactor
ETAP	Estación de tratamiento de agua potable
F	Ensayo de fotólisis
F.A.	Función de ajuste
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
F.C.	Factor de concentración de sistemas ópticos reflectores
FC	Ensayo de fotocátalisis heterogénea con TiO ₂
FC-OFX	Ensayo de degradación de OFX mediante fotocátalisis heterogénea con TiO ₂
FNL	Fenol
f _{TiO₂}	Fracción de TiO ₂ que no se recupera para reutilización
H	Altura de lecho filtrante, cm
Ha	Número adimensional de Hatta
HAc	Ácido acético
HCT	Hidroclorotiazida

He	Constante de Henry, atm L mol ⁻¹
Het	Ensayo de ozonización heterogénea
Hom	Ensayo de ozonización homogénea
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución (High Performance Liquid Chromatography)
H ₂ Q ⁺	Especie catiónica de un compuesto genérico HQ
HQ	Especie iónica de un compuesto genérico HQ
HQ [±]	Especie zwitteriónica de un compuesto genérico HQ
HQ ⁰	Especie no iónica + zwitteriónica de un compuesto genérico HQ
I	Fuerza iónica de una disolución tampón, M
I ₀	Intensidad de la radiación que llega al seno de reacción por unidad de volumen y de tiempo, einstein L ⁻¹ s ⁻¹
I ₀ '	Intensidad de la radiación que llega al seno de reacción por unidad de tiempo, einstein s ⁻¹
ICTS	Instalaciones científicas y técnicas singulares
Inh _{30min}	Inhibición de la luminiscencia de <i>Vibrio fischeri</i> tras 30 min de exposición, %
Inh _{24h}	Inhibición del movimiento de <i>Daphnia magna</i> tras 24 horas de exposición, %
Inh _{48h}	Inhibición del movimiento de <i>Daphnia magna</i> tras 48 horas de exposición, %
IP	Intermedios polifenólicos, mgL ⁻¹ OFX
I _p	Intensidad de pico de fase cristalina, u.a.
Ir	Intermedios de reacción generados durante la ozonación
IR	Radiación infrarroja
I _{UV}	Intensidad de la irradiación UVA solar instantánea, Wm ⁻¹
k	Constante cinética, M ⁻¹ s ⁻¹
K	Constante de Scherrer
k _H	Constante de velocidad global entre el radical hidroxilo y las formas molecular y disociada del peróxido de hidrógeno, M ⁻¹ s ⁻¹
k _{HO}	Constante cinética de reacción con el radical hidroxilo, M ⁻¹ s ⁻¹
k _I	Constante cinética de una reacción de iniciación de la descomposición de ozono en agua, M ⁻¹ s ⁻¹
k _L	Coeficiente individual de transferencia de materia, ms ⁻¹
k _{La}	Coeficiente volumétrico de transferencia de materia, s ⁻¹
k _{O3}	Constante cinética de reacción con ozono, M ⁻¹ s ⁻¹

k_{Obs}	Constante cinética global aparente de pseudo-primer orden, min^{-1}
$k_{Obs-COT}$	Constante de pseudo-primer orden del proceso de mineralización, h^{-1}
k_P	Constante cinética de una reacción de promoción de la descomposición de ozono en agua, $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
k_T	Constante cinética de una reacción de terminación de la descomposición de ozono en agua, $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
KTL	Ketorolaco
L	Paso efectivo de radiación a través del de un reactor, cm
LC	Límite de cuantificación, μgL^{-1}
LD	Límite de detección, μgL^{-1}
m	Caudal másico, gh^{-1} o kg h^{-1}
M	Masa, g
M	Magnetita (Capítulo 8)
MOFX	Moxiofloxacina
MTP	Metoprolol
n	Orden de difracción
NA	No analizado
n_B	Número de moles de un compuesto genérico B
NCA-CMA	Normas de calidad ambiental de concentración máxima admisible, μgL^{-1}
NCA-MA	Norma de calidad ambiental de media anual, μgL^{-1}
NDIR	Detector de infrarrojos no dispersivo
N-NH_4^+	Concentración de nitrógeno amoniacal, mgL^{-1}
N-NO_2^-	Concentración de nitrógeno en forma de nitrito, mgL^{-1}
N-NO_3^-	Concentración de nitrógeno en forma de nitrato, mgL^{-1}
N_{O_3}	Velocidad de absorción de ozono desde la fase gas a la acuosa, $\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$
N_T	Concentración de nitrógeno total, mgL^{-1}
OD	Concentración de oxígeno disuelto, mgL^{-1}
OFX	Ofloxacina
OZ	Ensayo de ozonización
OZC	Ensayo de ozonización catalítica heterogénea con TiO_2
OZF	Ensayo de ozonización fotolítica
OZFC	Ensayo de ozonización fotocatalítica heterogénea con TiO_2

OZ/FC	Ensayo del tratamiento secuencial ozonización-fotocatálisis solar heterogénea con TiO ₂
Oxal	Anión oxalato
P	Potencia del consumo eléctrico equivalente consumida en un proceso, kW
PAO	Proceso Avanzado de Oxidación
p-BQ	p-benzoquinona
pH _{pzc}	Punto de carga cero
PLC	Control lógico programable (Programmable Logic Controller)
PNCA	Plan Nacional de Calidad de las Aguas: Saneamiento y Depuración
P-PO ₄ ³⁻	Concentración de fósforo en forma de fosfato, mgL ⁻¹
2-PrOH	2- propanol
PSA	Plataforma Solar de Almería
P _T	Concentración de fósforo total, mgL ⁻¹
PT	Concentración de polifenoles totales, mg L ⁻¹ OFX o mgL ⁻¹ ATN
PTC	Colectores cilíndrico parabólicos
Q ⁻	Especia aniónica de un compuesto genérico HQ
Q	Caudal volumétrico, Lh ⁻¹ o Lmin ⁻¹
q _{max}	Capacidad de adsorción, mgg ⁻¹
Q _{UVA}	Energía acumulada en el medio de reacción, kJL ⁻¹
r	Velocidad de degradación, mol L ⁻¹ min ⁻¹
R	Rutilo (capítulo 5 y 8)
R	Constante de la ley de los gases perfectos, atm L mol ⁻¹ K ⁻¹
R [·]	Radicales libres que catalizan la descomposición de ozono
R ₀	Cociente entre los moles de ozono alimentados por minuto al reactor y los moles totales de compuestos presentes al inicio de cada experiencia, mol O ₃ alimentado (mol B ₀ min) ⁻¹
RCSP	Red de control de Sustancias Peligrosas
Rs	Tasa de respiración de la actividad microbiana
SACSS	Servicio de Análisis y Caracterización de Sólidos y Superficies
SAIUEx	Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura
S _{BET}	superficie específica, m ² g ⁻¹
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)

Sens	Fotosensibilizador
SFZ	Sulfametoxazole
SOL	Ensayo con radiación solar
S _i	Sustancia inhibidora de la descomposición de ozono en agua
S _r	Desviación estándar de una regresión
SSF	Sólidos en suspensión fijos, mgL ⁻¹
SST	Sólidos en suspensión volátiles, mgL ⁻¹
SSV	Sólidos en suspensión totales, mgL ⁻¹
t	Tiempo de reacción, s, min o h
t _{30W}	Tiempo de iluminación normalizado para un valor de intensidad de radiación UV solar de 30 Wm ⁻²
T	Temperatura, °C o K
TBT	Tetrabutyl titanato
t-BuOH	Tert-butanol
t _c	Tamaño de cristal, nm
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)
TEOS	Tetraetoxisilano
TMP	Trimetoprima
t _n	Tiempo en el que se toma la muestra n, s
t _{osc}	Tiempo de homogenización en la oscuridad, min
t _r	Tiempo del punto de ruptura, h
t _R	Tiempo de retención, min
UEx	Universidad de Extremadura
UPLC	Cromatografía líquida de ultra resolución (Ultra Performance Liquid Chromatography)
UV	Ensayos con radiación UVC
\overline{UV}	Valor medio de radiación durante el ensayo con radiación solar, Wm ⁻²
\overline{UV}_{Gn}	valor medio de radiación solar durante el periodo n, Wm ⁻²
V	Volumen de reacción, L
V _g	volumen que ocupan las burbujas de gas en el reactor, L
Vis	visible
V _{I,T}	Volumen iluminado, L

V_m	Volumen de muestra, mL
V_T	Volumen total de muestra en el análisis, mL
z	Coefficiente estequiométrico, mol O_3 (mol de compuesto) ⁻¹

LETRAS GRIEGAS

β	Anchura a mitad de altura del pico en difractograma de rayos X, radianes
ε	Absortividad molar, $M^{-1}cm^{-1}$
η_B	Estequiometría aparente de degradación de compuestos, mol O_3 (mol B) ⁻¹
η_{COT}	Estequiometría de mineralización, mol O_3 (mol B) ⁻¹
θ	Ángulo de difracción, radianes
λ	Longitud de onda, nm
λ_{max}	Longitud de onda máxima de emisión, nm
$\mu_{DQO_{partox}}$	Coefficiente de oxidación parcial, unidades
$\sum \varepsilon_j C_j$	Contribuciones a la absorción de radiación de los compuestos presentes en el medio, cm^{-1}
τ	Tiempo de residencia, min
ϕ	Productos que no catalizan la descomposición de ozono
Φ	Rendimiento cuántico de la fotólisis, mol einstein ⁻¹
Φ_{ap}	Rendimiento cuántico aparente, mol einstein ⁻¹
Φ'_{ap}	Rendimiento cuántico aparente por masa de catalizador, mol einstein ⁻¹ g ⁻¹

SUBÍNDICES

0	Referido a las condiciones iniciales
254	Referido a la absorbancia a 254 nm
260	Referido a la absorbancia a 260 nm
405	Referido a la absorbancia a 405 nm
510	Referido a la absorbancia a 510 nm
565	Referido a la absorbancia a 565 nm
692	Referido a la absorbancia a 692 nm
740	Referido a la absorbancia a 740 nm
2-PrOH	Referido a 2-propanol

ad	Referido a adsorbido sobre el catalizador
aire/O ₃	Referido a la mezcla aire/ozono
aire	Referido al aire
ATN	Referido al atenolol
B	Referido a un compuesto orgánico B genérico en disolución
CA	Referido al carbón activado
Co	Referido a la presencia de cobalto
Coag	Referido al coagulante
COT	Referido al carbono orgánico total
d	Referido a la disolución
e	Referido a la corriente gas de entrada
FC	Referido a la fotocatalisis solar
Fe(II)	Referido a hierro (II)
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	Referido al ferrioxalato
g	Referido al gas
HCT	Referido a la hidroclorotiazida
HO·	Referido al radical hidroxilo
H ₂ O ₂	Referido al peróxido de hidrógeno
KI	Referido a yoduro potásico
L	Referido al líquido
Luz negra	Referido a la luz negra
NaN ₃	Referido a azida de sodio
O ₂	Referido al oxígeno
O ₃	Referido al ozono
OFX	Referido a la ofloxacina
osc	Referido al periodo de homogeneización en la oscuridad
Oxal	Referido a oxalato
OZ	Referido a la ozonación (en el 9 está con mayúscula)
p-BQ	Referido a la p-benzoquinona
Pir	Referido al piruvato
PO ₄ ³⁻	Referido al ión fosfato
R	Referido a la recirculación

s	Referido a la corriente gas de salida
S	Referido a la sedimentación
Sin Co	Referido a la ausencia de cobalto
sol	Referido a la luz solar
S ₂ O ₃ ²⁻	Referido al tiosulfato
SO ₃ ⁼	Referido a sulfito
t-BuOH	Referido a <i>tert</i> -butanol
TiO ₂	Referido al dióxido de titanio
Tiron	Referido a 1,2-dihidroxibenceno-3,5-disulfonato sódico (Tiron)
TMP	Referido a la trimetoprima
UV	Referido al tratamiento con radiación UVC

SUPERÍNDICE

a	Orden de reacción respecto al ozono
b	Orden de reacción respecto al compuesto (que reacciona con ozono)

