

# **Universidad Rey Juan Carlos**

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



**INGENIERO QUÍMICO**

**Curso académico 2008/09**

**Trabajo de Fin de Carrera**

## **ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANAS MEDIANTE PROCESOS TIPO FENTON HETEROGÉNEOS**

**Autora: Eva María Manzano Miguel**

**Directores: Fernando Martínez Castillejo**

**Raúl Molina Gil**

Fernando Martínez Castillejo, Profesor Titular de Universidad Interino del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos y Raúl Molina, Profesor Ayudante a Doctor del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado **“Eliminación de fármacos presentes en aguas residuales urbanas mediante procesos tipo Fenton heterogéneos”** constituye la memoria que, bajo su dirección, presenta D<sup>a</sup>. Eva María Manzano Miguel, haciendo constar que reúne todos los requisitos necesarios para su defensa y aprobación como Proyecto de Investigación.

Y, para que así conste, firman el presente certificado en Madrid, a ... de ..... de 2009.

Fernando Martínez Castillejo

Raúl Molina Gil

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutores, Fernando Martínez y Raúl Molina, la ayuda prestada en la realización de este trabajo fin de carrera.

Además, quisiera agradecer a aquellos compañeros y amigos que han contribuido a ser quien soy, no sólo a nivel académico sino también personal, sobre todo en todos los duros momentos vividos durante estos años.

Muy especialmente, quiero dar las gracias a mi madre y hermana, por su gran fortaleza, que es del todo admirable.

Por último, mi agradecimiento más profundo a los que ya no están, por ser un ejemplo a seguir. En especial a mi padre, por la confianza que siempre depositó en mí.

Madrid, Agosto 2009.

# ÍNDICE

1. <u>RESUMEN</u> .....	1
2. <u>INTRODUCCIÓN</u> .....	3
2.1. <i>Presencia de contaminantes emergentes en efluentes de depuradora</i> .....	3
2.2. <i>Origen y destino de los contaminantes emergentes en efluentes de depuradorar</i> .....	5
2.3. <i>Tecnologías de oxidación avanzada (AOP's) para la eliminación de contaminantes</i> .....	6
2.3.1. <i>Procesos de oxidación avanzada no fotoquímicos</i> .....	8
2.3.2. <i>Procesos de oxidación avanzada fotoquímicos</i> .....	11
2.4. <i>Procesos Fenton de oxidación avanzada</i> .....	12
2.4.1. <i>Sistemas catalíticos heterogéneos empleados en procesos Fenton</i> .....	14
2.4.2. <i>Procesos Foto-Fenton heterogéneos</i> .....	15
2.4.3. <i>Procesos Sono-Fenton heterogéneos</i> .....	16
3. <u>OBJETIVOS</u> .....	19
4. <u>METODOLOGÍA</u> .....	20
4.1. <i>Reactivos</i> .....	20
4.2. <i>Síntesis de catalizador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15</i> .....	21
4.3. <i>Ensayos de oxidación avanzada tipo Fenton</i> .....	22
4.3.1. <i>Ensayos Foto-Fenton</i> .....	22
4.3.2. <i>Ensayos Sono-Fenton</i> .....	23
4.3.3. <i>Procedimiento experimental para la realización de los ensayos de oxidación</i> .....	24
4.4. <i>Técnicas de caracterización de las muestras de reacción</i> .....	26
4.4.1. <i>Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)</i> .....	26
4.4.2. <i>Iodometría</i> .....	27
4.4.3. <i>Carbono orgánico total (COT)</i> .....	28

5. <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u> .....	30
5.1. <i>Resultados</i> .....	30
5.1.1. Ensayos de agua ultrapura milli-Q dopada con 10 mg/L de los fármacos seleccionados....	31
5.1.1.1. Ensayos Foto-Fenton. ....	31
5.1.1.2. Ensayos Sono-Fenton.....	34
5.1.2. Ensayos de muestras de EDAR reforzadas con 10 mg/L de los fármacos seleccionados.	
Influencia de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	37
5.1.2.1. Ensayos Foto-Fenton. ....	37
5.1.2.2. Ensayos Sono-Fenton.....	39
5.1.2.3. Estudio de la adsorción por parte del catalizador heterogéneo. ....	42
5.1.3. Estudio de la eliminación de fármacos en efluentes reales de una EDAR.....	42
5.2. <i>Discusión de resultados</i> .....	43
5.2.1. Estudio de la eliminación de fármacos modelo disueltos en agua milli-Q .....	44
5.2.1.1. Ensayos Foto-Fenton .....	44
5.2.1.2. Ensayos Sono-Fenton.....	48
5.2.1.3. Comparativa de ambas técnicas de oxidación avanzada. ....	53
5.2.2. Estudio de la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en el tratamiento de un agua residual de EDAR reforzada con fármacos. ....	54
5.2.2.1. Ensayos Foto-Fenton. ....	55
5.2.2.2. Ensayos Sono-Fenton.....	58
5.2.2.3. Comparativa de ambas técnicas de oxidación avanzada. ....	61
5.2.2.4. Comparativa entre ambas matrices acuosas: agua ultrapura milli-Q y efluente de depuradora. ....	61
5.2.2.5. Evaluación de la adsorción de fármacos por parte del catalizador. ....	62
5.2.3. Estudio de la degradación de fármacos en aguas naturales del efluente de una EDAR .....	63
6. <u>CONCLUSIONES</u> .....	65
7. <u>BIBLIOGRAFÍA</u> .....	66

## 1. Resumen.

La presencia de compuestos farmacéuticos en los efluentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) se ha convertido, en los últimos años, en un potencial e importante problema medioambiental. Pese a que la concentración de los mismos es del orden de  $\mu\text{g/L}$  o  $\text{ng/L}$  y de manera individual no generan grandes complicaciones, no se conoce con total seguridad el riesgo que pueden generar sobre los ecosistemas acuáticos la combinación de varios de estos fármacos. Además, el hecho de la reutilización de las aguas tras el proceso de depuración (ya sea para regadío, consumo, etc) puede generar problemas de acumulación de estos contaminantes emergentes, pudiendo convertirse en un problema potencial para la salud.

Por este motivo, durante la última década, se han llevado a cabo una serie de estudios para ofrecer distintas alternativas que permitan dar solución a este problema. En ellos, se recurría al empleo de técnicas de oxidación avanzada para la eliminación de este tipo de contaminantes. Estas técnicas pueden definirse, a grandes rasgos, como métodos de oxidación en los que intervienen radicales altamente reactivos (como por ejemplo, radicales hidroxilo) que producen la oxidación y mineralización del contaminante. Las principales técnicas aplicables son, entre otras, la fotocatalisis heterogénea, ozonización, fotofenton, sonolisis, electrolisis, etc.

El presente estudio se centra en el estudio de sistemas Foto-Fenton y Sono-Fenton heterogéneos para la eliminación de un conjunto de ocho fármacos de distinta naturaleza, que comúnmente aparecen en los efluentes de depuradora. Estas técnicas consisten en la aplicación combinada de radiación UV-visible o ultrasonidos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y un catalizador heterogéneo de hierro soportado sobre una sílice mesoporosa tipo SBA-15. La utilización de catalizadores heterogéneos implica una serie de ventajas, entre las que cabe destacar su fácil recuperación por filtración y una menor contaminación del medio de reacción por disolución de hierro.

Los ensayos se llevaron a cabo sobre dos matrices acuosas diferentes, disolviendo en ellas una cierta concentración de los fármacos seleccionados ( $10 \text{ mg/L}$ ), pudiendo así evaluar la influencia de la matriz en la degradación. Sobre una matriz de agua ultrapura milli-Q, se han realizado un conjunto de experimentos para evaluar la influencia de los diferentes modos de reacción ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , catalizador y luz o ultrasonidos) sobre la degradación, además de otros ensayos con concentraciones crecientes de peróxido de hidrógeno para evaluar el grado de degradación que experimentan los fármacos estudiados, según la cantidad de este agente oxidante.

Por otro lado, sobre una matriz acuosa procedente de una EDAR reforzada también con la misma concentración de fármacos, se ha evaluado la influencia de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la degradación. Para ello, se han realizado diferentes experimentos con 50, 100, 200 y 450  $\text{mg/L}$  de oxidante, siendo la última la concentración estequiométrica teórica determinada para la completa mineralización de la

carga orgánica total. Sobre esta misma matriz reforzada, se evaluó la capacidad de adsorción del catalizador heterogéneo empleado.

Por último, se ha analizado la eliminación de los fármacos en aguas naturales, es decir, en aquellas concentraciones en la que estos contaminantes se encuentran en el efluente real. Para ello, se emplearán ambas técnicas de oxidación junto con la cantidad estequiométrica de  $H_2O_2$ .

Las técnicas analíticas empleadas en el presente estudio han sido la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para determinar la concentración de los diferentes contaminantes en cada muestra, iodometría para establecer la eliminación del peróxido de hidrógeno y un analizador de carbono orgánico total (COT) para medir la mineralización de carbono.

En cuanto a los resultados obtenidos tras la experimentación, se observa como ambas técnicas de oxidación avanzada presentan una elevada eficacia para degradar los contaminantes estudiados. Sin embargo, el sistema Sono-Fenton presenta un bajo aprovechamiento del peróxido de hidrógeno a concentraciones elevadas y una baja efectividad de degradación cuando se redujo la concentración inicial de oxidante. Sin embargo, el sistema Foto-Fenton presenta una elevada eficacia para cualquier concentración inicial de oxidante, además de un consumo mayoritario del mismo. Por este motivo, esta técnica parece ser más favorable para este tipo de ensayos. En cuanto a la concentración óptima de  $H_2O_2$ , se considera que es 450 mg/L cuando se aplica Foto-Fenton y 100 mg/L cuando se aplica Sono-Fenton, aunque, en todo caso, el sistema Foto-Fenton sigue siendo el más efectivo en la degradación de los fármacos.

La gran mayoría de los contaminantes presentan un comportamiento similar y consiguen eliminarse mayoritariamente. No obstante, la nicotina es el que presenta mayores problemas para su eliminación. Por otro lado, se ha podido observar la relación existente entre el efecto matriz y la degradación en sistemas Foto-Fenton, mientras que en sistemas Sono-Fenton no parece que exista un efecto matriz a considerar.

Además, se ha comprobado que sistemas más sencillos de oxidación (como sonicación por ultrasonidos sin catalizador ni  $H_2O_2$ ), proporciona una degradación bastante significativa de los contaminantes tratados respecto a los sistemas Sono-Fenton. Sin embargo, para el sistema Foto-Fenton, la eficacia de la degradación es mucho mayor si se aplica esta técnica y no sistemas más sencillos, como la aplicación exclusiva de radiación UV-visible, o combinaciones de radiación UV y catalizador o radiación UV y peróxido de hidrógeno.

También se ha confirmado que la adsorción de los compuestos sobre la superficie del catalizador heterogéneo es prácticamente despreciable para concentraciones iniciales de los mismos de 10 mg/L.

Por último, el tratamiento del efluente real sirve para confirmar la eficacia de estas técnicas, especialmente el Foto-Fenton, por lo que sería viable emplearlas para tratar los efluentes de cualquier depuradora, aunque sería necesario reescalar el sistema a nivel industrial.

## 2. Introducción.

El agua es un recurso natural esencial no sólo para la vida, sino también para el desarrollo agrícola e industrial. Sin embargo, dos importantes factores preocupan sobre el abastecimiento de agua potable en el futuro. El primero de ellos es el crecimiento de la población mundial y el segundo, los todavía impredecibles efectos que el cambio climático pueda producir: escasez de lluvias, aumento de las temperaturas, cambios estacionales, etc. En la actualidad, comienzan a sentirse los primeros efectos. Es por ello que durante los últimos años, haya aumentado enormemente la concienciación acerca de no sólo optimizar el uso del agua sino también de desarrollar métodos para su reutilización.

En España, el problema de la escasez de agua es mayor que en otros países europeos dadas las condiciones climatológicas y edafológicas. Por este motivo, se han desarrollado un gran número de estaciones depuradoras de aguas residuales (E.D.A.R) tanto a nivel urbano como industrial, así como de plantas potabilizadoras y de desalinización de agua marina en zonas costeras.

El agua procedente del uso urbano o industrial es sometida a un proceso de depuración que, a grandes rasgos, consta de las siguientes etapas:

- Pretratamiento: Consiste en la eliminación de material voluminoso y sólidos en suspensión. Los diferentes métodos de retención en esta etapa son: rejillas, desarenado y desengrasado.
- Tratamiento primario: Conjunto de procesos físico-químicos, como la sedimentación o la coagulación-floculación, cuya función es la eliminación de sólidos de pequeño tamaño.
- Tratamiento secundario: Mediante esta etapa se pretende la eliminación de la materia orgánica presente en el agua. Para ello se utilizan diferentes técnicas: fangos activos, biodiscos, lechos bacterianos, aireación prolongada...
- Tratamiento terciario: Tratamientos físico-químicos destinados a afinar algunas características del agua efluente de la depuradora con vistas a su reutilización. Así hay diversos tratamientos según el objetivo, pero los más habituales son los de desinfección cuya finalidad es eliminar todos aquellos agentes patógenos presentes en el agua mediante cloración o radiación ultravioleta. Por otro lado, es muy importante la eliminación de compuestos de nitrógeno y fósforo para evitar la eutrofización en el punto de vertido.

### 2.1. Presencia de contaminantes emergentes en efluentes de depuradora.

En la última década, las investigaciones se han centrado en el análisis y control de aquellos contaminantes presentes en el medio acuático que son potencialmente tóxicos. Dichos compuestos fueron denominados contaminantes persistentes. La aparición de nuevas técnicas analíticas, como la

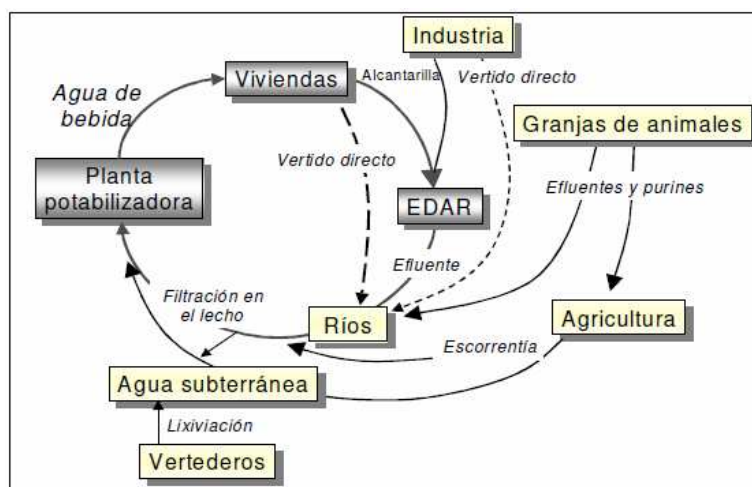


cromatografía líquida (LC) acoplada a la espectrometría de masas (MS), ha permitido la detección y el análisis de compuestos polares y otros analitos, antes difícilmente analizables (Matia Ribot, 2007).

Los contaminantes emergentes pueden definirse, a grandes rasgos, como contaminantes no regulados por la legislación vigente que pueden ser candidatos a serlo en el futuro, dependiendo de sus potenciales efectos sobre la salud. Algunos ejemplos de contaminantes emergentes son ciertos tensioactivos, productos farmacéuticos y de higiene personal y aditivos de la gasolina (La Farré y col., 2008). La principal característica de este grupo de contaminantes es que no es necesario que persistan en el medio para causar efectos negativos ya que su eliminación o transformación puede ser compensada por su continua introducción en el mismo.

En la actualidad, las EDAR no están diseñadas para tratar este tipo de compuestos, de ahí que un elevado porcentaje de los mismos y sus metabolitos pasen al medio acuático, lo cual convierte a los efluentes de depuradora en una de las principales fuentes de contaminantes emergentes.

A continuación, en la Figura 1, se muestra el ciclo antropogénico del agua con reutilización indirecta de la misma. Además, se observan las diferentes fuentes de contaminación emergentes (viviendas, granjas, industria, etc), la forma de introducción en el medio (efluente, vertido directo, filtración...) y la manera en que estos contaminantes pueden llegar al agua potable.



**Figura 1.** Componentes de un ciclo de agua cerrado (parcialmente) con reutilización indirecta (Petrovic, 2003)

Tal y como muestra la Figura 1, pequeñas concentraciones de ciertos contaminantes emergentes utilizados diariamente, como son fármacos, antibióticos y detergentes, pueden ser vertidos a ríos al no ser eliminados durante el proceso de depuración en la EDAR. Este hecho plantea un doble reto: por un lado, la presencia continuada de estos compuestos en los ríos puede generar problemas en el ecosistema acuático, y por otro, estos compuestos pueden llegar a alcanzar las captaciones de agua para el consumo. El objetivo en el que se centran los estudios realizados durante los últimos años es, por tanto, evitar que tales compuestos lleguen al medio y, más aun, que lleguen al agua potable (Martínez de Bascarán, 2003).

El principal problema que presentan los contaminantes emergentes es que todavía existe un gran desconocimiento de cómo evolucionan en el medio acuático (sobre todo si se combinan varios de estos compuestos) y de sus consecuencias a largo plazo. No obstante, si se han estudiado algunos efectos sobre el ecosistema acuático, Por ejemplo, se cree que el vertido de antibióticos puede llegar a favorecer el crecimiento de bacterias persistentes (Petrovic, 2003). Por otro lado, el vertido de hormonas puede afectar a animales de vida libre como los peces (Halling-Sorensen y col., 1998; Chatzitakis y col., 2008), pero se desconocen los posibles efectos en el sistema reproductor de estos individuos.

En particular, el presente estudio se centra en la presencia de ciertos fármacos en los efluentes de depuradoras dados los potenciales problemas ambientales que este tipo de contaminantes pueden generar a largo plazo.

## **2.2.Origen y destino de los contaminantes emergentes en efluentes de depuradora.**

Estudios realizados en la última década, muestran que se han encontrado restos de fármacos en todo tipo de aguas: ríos y aguas subterráneas (Andreozzi y col.,2003a,b; Perez-Estrada y col., 2005, Díaz-Cruz y col., 2008), agua potable (Ternes y col., 2002; Buffle y col., 2006)y agua del grifo (Halling-Sorensen y col., 1998; Doll y Frimmel, 2003). Por ello, es muy importante el estudio de la eliminación de este tipo de contaminantes al afectar al ecosistema marino, los suelos y ser ingeridos (ya sea directa o indirectamente) por el hombre.

El origen de estos fármacos se encuentra en que no son asimilados por los seres humanos y los animales (bien como metabolitos activos o no) siendo eliminados a través de la orina o las heces. Además, como ya se mencionó anteriormente, dichos compuestos no son eliminados en su totalidad en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Darlymple y col., 2007). Cabe destacar como una fuente principal de contaminación de este tipo particular de compuestos, los vertidos producidos por las plantas de producción de la industria farmacéutica.

Los principales destinos que pueden tener los fármacos cuando entran en contacto con el agua y llegan a la EDAR para su tratamiento son (Klavarioti y col., 2008):

- El compuesto no se degrada totalmente debido a su parte lipídica y queda retenido en el fango.
- El compuesto pasa a convertirse en una molécula más hidrofílica, pasa a través de la planta depuradora y acaba en el efluente que se verterá al río.

El principal motivo de que estos analitos no se eliminen durante el tratamiento efectuado en una EDAR, y perduren mucho tiempo en el ambiente es que son muy resistentes a los procesos de degradación biológica. Además, como no son parámetros a controlar en los efluentes de las plantas depuradoras que funcionan en la actualidad, no se conoce con exactitud la concentración y el grado de contaminación que estas sustancias producen en el medio acuático.

En la Tabla 1 (Sushil y col., 2007), se detallan los medicamentos presentes en los efluentes de salida de depuradoras más habituales que se han detectado tras someterse a tratamiento secundario:

**Tabla 1.** Lista fármacos presentes en efluente de depuradora.

fármaco	grupo terapéutico	fármaco	grupo terapéutico
Nicotine	estimulante	Trimethoprim	antibiótico
Salbutamol	agonista $\beta$ 2 adrenérgico	Cefotaxime	antibiótico
Atenolol	$\beta$ -bloqueante	Ofloxacin	antibiótico
Terbutaline	agonista $\beta$ 2 adrenérgico	Ciprofloxacina	antibacteriano
Ranitidine	antiulceroso	Mepivacaine	anestésico
Sotalol	$\beta$ -bloqueante	Metoprolol	$\beta$ -bloqueante
4MAA	antipirético	Antipyrine	antipirético/ analgésico
4DAA	antipirético	Omeprazole	antiulceroso
4AA	antipirético	Propanolol	$\beta$ -bloqueante
Paraxanthine	estimulante	Erythromycin	antibiótico
Acetaminophen	analgésico/ antipirético	Sulfamethoxazole	antibiótico
Metronidazole	antibiótico/ antiparasitario	Naproxen	antiinflamatorio
Codeine	analgésico antiinflamatorio	Paroxetine	antidepresivo
Caffeine	estimulante	Carbamazepine	antiepiléptico
4AAA	antipirético	Simazine	herbicida
4FAA	antipirético	Fluoxetine	antidepresivo
Ketorolac	antiinflamatorio	Diazepam	sedante/ anseolítico
Urbason	antiinflamatorio	Indomethacine	antiinflamatorio
Biphenylol	biocida	Fenofibrate	regulador de lípidos
Isoproturon	herbicida	Mefenamic.Ac	antiinflamatorio
Atrazine	herbicida	Chlorfenvinphos	insecticida

La cantidad de dichos fármacos es considerada en concentraciones traza ( $\mu\text{g/L}$  o incluso,  $\text{ng/L}$ ) y se requieren equipos de análisis muy precisos para su detección y cuantificación (Fatta y col., 2007).

Los principales efectos que pueden producir los fármacos liberados en el medio ambiente son:

- Los antibióticos pueden generar cambios irreversibles en el genoma de los micro-organismos.
- La presencia de fármacos reguladores de lípidos en las aguas, puede producir cambios en el sistema endocrino de los humanos.
- La existencia de estos metabolitos en los efluentes de depuradoras que, generalmente son vertidos a ríos, puede provocar alteraciones en el ecosistema acuático, afectando tanto a la fauna y flora en contacto con esta agua.

### 2.3. Tecnologías de oxidación avanzada (AOP's) para la eliminación de contaminantes.

Recientemente, las investigaciones se han centrado en la utilización de procesos de oxidación avanzada para la eliminación de la contaminación producida por la presencia de restos de fármacos en aguas residuales. Los principales motivos por los que se recurre a este tipo de técnicas son principalmente dos:

- Los procesos de oxidación avanzadas engloban una gran diversidad de técnicas: fotocatalisis, sonocatalisis, ozonización, etc.
- Son potencialmente aplicables en una gran variedad de campos.

Los procesos de oxidación avanzada son tratamientos que producen importantes cambios en la estructura de los contaminantes. Se basan en la formación del radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), el cual es, tras el flúor, el oxidante más energético. Las principales características del radical hidroxilo son:

- Presenta una elevada velocidad de oxidación con respecto a otros oxidantes como el ozono, lo cual provoca que la degradación se vea favorecida desde el punto de vista termodinámico. (Esplugas y col., 2002).
- Posee un elevado potencial de reducción.
- Presenta una baja selectividad, es decir, presenta una elevada reactividad frente a la materia orgánica e inorgánica. Este es uno de los factores claves a la hora de seleccionar este agente oxidante para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados (Alaton y col., 2002).

A continuación, en la Tabla 2 (Plant y col, 1994), se recogen los potenciales de reducción de diferentes especies oxidantes.

**Tabla 2.** Potencial reducción estándar de las principales especies oxidantes

Especie	$E^{\circ}$ (V) a 25 °C
$\text{F}_2$	3,03
$\text{OH}\cdot$	2,80
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,78
$\text{KMnO}_4$	1,68

Las principal variable a controlar en este tipo de procesos es la concentración de carbonatos y bicarbonatos ya que es importante en aguas de gran alcalinidad, al poder reaccionar los radicales  $\text{OH}\cdot$  con estos iones, compitiendo así con las reacciones de oxidación de los contaminantes orgánicos. También ha de controlarse el pH, puesto que la degradación de este tipo de compuestos se ve favorecida cuando se realiza en pH ácidos. (Klavarioti y col., 2008).

Las ventajas que presenta el empleo de técnicas de oxidación avanzada son:

- Sirven para tratar contaminantes en muy baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción (o si lo hacen, se forman en muy bajas concentraciones).
- Permiten la destrucción completa del contaminante mediante la oxidación del mismo.
- No suelen generar residuos sólidos.
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua.
- Consumen menos energía que otro tipo de métodos.
- Disminuyen la concentración de compuestos formados por otros tratamientos como la desinfección y son muy útiles como pretratamiento en los procesos biológicos de las estaciones depuradoras de agua.

A partir de los estudios realizados en la última década sobre los procesos de oxidación avanzada para la eliminación de fármacos (Klavarioti y col., 2008), se deben destacar las siguientes consideraciones:

- Atendiendo a su eficiencia, este tipo de métodos son capaces de degradar totalmente los fármacos en la gran mayoría de casos. En aquellos casos donde no consiguen eliminarlos mayoritariamente, degradan estos metabolitos a sub-productos más biodegradables y menos tóxicos.
- En función del tipo de técnica empleada, las más estudiadas han sido fotocátalisis heterogénea con semiconductores, ozonización y sistemas de oxidación Fenton.
- En cuanto a la matriz del agua, la mayoría de estudios realizados se centran en aguas de ríos y lagos, mientras que las procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales o efluentes de la industria farmacéutica, no cuentan con mucha bibliografía.
- Los fármacos que se han estudiado con más profundidad son diclofenaco (Hartmann y col, 2008), carbamazepina, sulfamethaxozol, ácido clofibrico y 17  $\beta$ -estradiol, fundamentalmente de manera individual y no con mezclas de los mismos.

Para que este tipo de técnicas resulten efectivas, es necesario generar elevadas concentraciones de radicales hidroxilo. En función de las características específicas de cada efluente acuoso, la generación de radicales  $\text{OH}\cdot$  se verá favorecida con diferentes métodos de oxidación avanzada.

Las técnicas de oxidación avanzada pueden clasificarse en dos grandes grupos en función de cómo se generan los radicales hidroxilo, es decir, por medios fotoquímicos o no fotoquímicos. A continuación, en la Tabla 3, se detalla una clasificación de estos dos grandes grupos de técnicas.

**Tabla 3.** Clasificación de las AOP's según la fuente de energía.

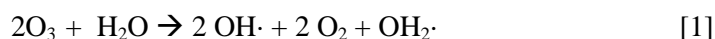
<b>Técnicas de oxidación avanzada</b>	
<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
Ozonización	Fotocátalisis
Ozonización asistida	Foto-oxidación
Procesos Fenton	Ozonización combinada
Ultrasonidos	Foto-Fenton

### **2.3.1. Procesos de oxidación avanzada no fotoquímicos.**

Son todos aquellos métodos en los que la generación de radicales hidroxilo se consigue gracias a diferentes fuentes energéticas, a excepción de la radiación de UV. A continuación, se describen las AOP's recogidas en la Tabla 3.

- **Ozonización (O<sub>3</sub>):**

Se lleva a cabo mediante dos mecanismos: el primero de ellos es por vía directa, en la que el ozono disuelto reacciona con el compuesto a degradar en condiciones ácidas. Esta reacción es lenta y selectiva. El segundo de los mecanismos es por vía indirecta, mediante la cual se generan radicales OH· a partir del ozono, que oxidan la materia orgánica en medio básico (reacción 1). Esta reacción es más rápida y menos selectiva que la anterior (Kusic y col., 2006).



La ozonización es una AOP's empleada en el tratamiento de las aguas, tanto potables como residuales. Permite la eliminación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, reduciendo la carga orgánica contaminante, las propiedades organolépticas del agua, así como compuestos más refractarios, como sustancias tóxicas y compuestos farmacéuticos.

- **Ozonización combinada (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):**

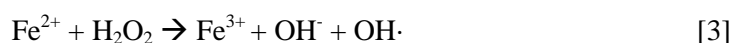
Consiste en la combinación de dos o más oxidantes que favorecen la mineralización de la materia orgánica. La mezcla más común es la del ozono y peróxido de hidrógeno. En este caso, la formación de radicales OH· se generan por la interacción entre ambos agentes oxidantes, por un complejo mecanismo de reacciones en cadena cuyo resultado global se recoge en la reacción 2.



La principal aplicación de este tipo de técnica es el tratamiento de aguas residuales, y normalmente se utiliza en la desinfección de aguas naturales que se van a potabilizar, porque incrementa la generación de radicales hidroxilo que inactivan las bacterias presentes en ese medio que son muy resistentes.

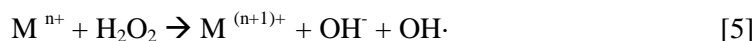
- **Procesos Fenton:**

El reactivo Fenton surge de la combinación de sales de hierro con peróxido de hidrógeno. Este reactivo es capaz de generar los radicales hidroxilos necesarios para llevar a cabo la degradación de los contaminantes mediante la reacción 3 (Fenton, 1894; Edwards y col., 1992):





El hierro puede también ser sustituido por otros iones metálicos de transición, como el cobre (II). Por tanto, la reacción 3 puede generalizarse según la reacción 5:



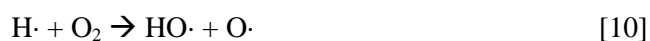
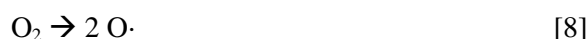
donde:

M = metal de transición

Este tipo de técnica AOP's se emplea en el tratamiento de aguas industriales. Los principales inconvenientes que se plantean con este tipo de procesos son la limitación de trabajar en condiciones ácidas (pH = 3-5) y la necesidad de recuperar los iones de hierro tras el tratamiento (Centi y col., 2000).

- **Ultrasonidos:**

Los ultrasonidos pueden definirse cómo aquellas ondas sonoras cuya frecuencia se encuentra dentro del rango 16 kHz -10 MHz. Esta técnica de oxidación avanzada se caracteriza por el empleo de este tipo de ondas acústicas para el aprovechamiento del fenómeno de la cavitación generado en el seno de un fluido, que implica la nucleación, crecimiento y colapso de microcavidades (Ince y col., 2001). En el momento de la implosión, se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas en puntos localizados de la disolución. Estas condiciones pueden llegar a producir la ruptura de enlaces en la molécula de agua o en la propia materia orgánica, dando lugar a la formación de especies radicalarias, algunas de ellas muy reactivas. A continuación, se detallan algunas de las reacciones que tienen lugar cuando se aplican ultrasonidos (Chen y Sirniotis, 2002; Esplugas y col., 2002):



Los ultrasonidos se emplean en la eliminación de compuestos orgánicos de las aguas naturales (Ince y col., 2001). Se han utilizado para mineralizar colorantes, compuestos aromáticos y compuestos orgánicos volátiles, COVs (Nikolopoulos y col., 2006).

Los fundamentos físicos de esta técnica se detallarán en profundidad en el apartado 2.4., al ser el sistema Sono-Fenton una de las técnicas seleccionadas para llevar a cabo el presente estudio.

### **2.3.2. Procesos de oxidación avanzada fotoquímicos.**

Este tipo de técnicas se caracterizan por la formación de radicales hidroxilo a través de procesos fotoquímicos en los que generalmente la fuente de energía es la radiación ultravioleta.

#### **- Fotocatálisis:**

Se basa en la irradiación de una suspensión de óxidos semiconductores (que incluye también los contaminantes que se pretende degradar) con un fotón cuya energía es igual o superior a la energía de la banda prohibida del semiconductor. Esto permite que el paso de electrones de su banda de valencia a la banda de conducción, dando lugar a la formación de huecos de carga positiva en la banda de valencia. Estos huecos pueden recombinarse con los electrones liberando energía, o bien, formando radicales (como, por ejemplo, OH·) debido a la interacción con las especies adsorbidas sobre la superficie del semiconductor. El semiconductor más empleado es el TiO<sub>2</sub> (Faisal y col., 2007; Meng Ni y col., 2007).

Esta técnica se emplea en tratamientos de purificación de agua y aire (Herrmann JM, 1999; Bahnemann D., 2004). Además, también puede emplearse para la producción de hidrógeno mediante métodos fotocatalíticos (Ni y col., 2007).

#### **- Foto-oxidación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):**

Esta técnica se basa en la ruptura directa y homolítica del enlace O-O mediante la aplicación de radiación ultravioleta, dando lugar a la formación del radical hidroxilo según la siguiente reacción (Mandal y col., 2004):

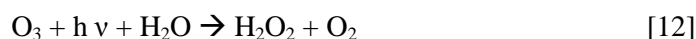


La foto-oxidación puede emplearse para eliminar compuestos fenólicos a bajas concentraciones de aguas residuales industrial (Preis y col., 1997).



- **Ozonización combinada (O<sub>3</sub>/UV; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>):**

Esta técnica se basa en la generación de peróxido de hidrógeno a partir de la irradiación con ultravioleta de una disolución acuosa con ozono disuelto en ella (reacción 12). El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado puede, a su vez, dar lugar a la formación de radicales hidroxilo, según la reacción 11.



La efectividad del proceso aumenta si se combina directamente el ozono con el peróxido de hidrógeno. (Kusic y col., 2006). En cuanto a las aplicaciones de esta técnica, son las mismas que las descritas en los procesos de ozonización sencillos.

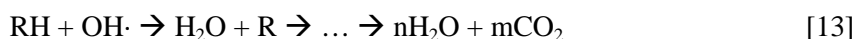
- **Fotofenton:**

Como se comentó en los procesos Fenton, este reactivo surge de la combinación de sales de hierro y peróxido de hidrógeno. El problema que presenta este reactivo es la tendencia de los iones férricos a formar complejos orgánicos (carboxilatos), los cuales impiden la regeneración del hierro, afectando con ello a la formación de radicales hidroxilo, y por tanto, a la degradación. Estas reacciones secundarias se minimizan al aplicar radiación ultravioleta al medio, la cual rompe los complejos de hierro formados. Por otro lado, la radiación permite la fotólisis del peróxido de hidrógeno (reacción 11). No obstante, esta técnica de oxidación avanzada se detallará a continuación en el apartado siguiente de esta introducción.

## **2.4. Procesos Fenton de oxidación avanzada.**

Dado su elevado poder oxidante, el peróxido de hidrógeno presenta una gran variedad de aplicaciones medioambientales, entre las que se destaca el tratamiento de aguas residuales. Este agente oxidante presenta una fuerte tendencia a participar en reacciones radicalicas de formación de hidroxilos, a partir de la ruptura homolítica de su enlace O-O (reacción 11). La formación de OH· se ve favorecida si existen en el medio de reacción otros compuestos capaces de llevar a cabo este mecanismo de descomposición radicalico.

Entre las diferentes alternativas capaces de llevar a cabo este tipo de mecanismo, destaca el sistema Fenton (Fenton, 1894). Este proceso consiste en una oxidación húmeda catalítica homogénea en la cual se forman radicales OH· a partir de la reacción 3. Estos radicales hidroxilos formados pueden atacar a la materia orgánica presente en el medio, produciendo así su degradación (reacción 13) o bien, pueden reaccionar con los iones de Fe(II), reacción 14, lo cual no produce un incremento de la efectividad del proceso de degradación.



Para evitar la formación de hidroxilo-complejos de hierro, el pH del sistema ha de mantenerse próximo a 3 (Gogate y Pandit, 2004). En estas condiciones, se descomponen las especies de Fe(III) formadas en la reacción 15, para dar de nuevo Fe(II). Para valores de pH superiores a 4, se produce la precipitación de Fe(OH)<sub>3</sub>, que inhibe las reacciones tipo Fenton (Chedeville y col., 2005).

Este proceso es muy eficaz en la formación de radicales hidroxilo, aunque pueden darse reacciones secundarias que inhiben su actividad como son la reacción de OH· con el exceso de peróxido de hidrógeno (reacción 15):



Un exceso de Fe<sup>2+</sup> también es perjudicial ya que puede reaccionar con algunos intermedios de reacción, o con el radical hidroxilo, produciendo de nuevo Fe (III). (Benatti y col., 2006).

A continuación, en la Figura 2, se muestra un esquema del sistema Fenton empleado comúnmente en el tratamiento de aguas residuales (Gogate y Pandit, 2004 A).

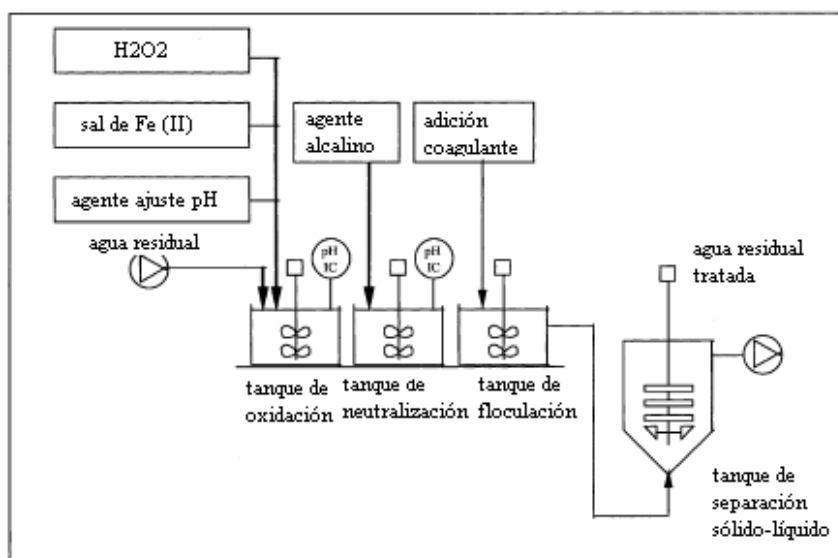


Figura 2. Esquema sistema Fenton.

Este sistema consta de un reactor tipo tanque donde se añade el catalizador (sales ferrosas) y el  $H_2O_2$ , junto con una disolución ácida para mantener el pH próximo a 3. En un segundo tanque, se produce la neutralización del medio que, a su vez, sirve de alimentación para un tercer tanque donde se lleva a cabo la floculación de las especies de hierro disuelto mediante la adición de un coagulante adecuado. Existe una etapa final en la que se produce la separación de los lodos con alto contenido en hierro.

Los principales problemas de este tipo de sistemas es la necesidad de realizar el proceso a pH ácidos, lo cual requiere equipos resistentes a la corrosión, y por otro, la necesidad de incluir etapas de eliminación del catalizador homogéneo de hierro disuelto (coagulación-floculación). Este último inconveniente puede solucionarse modificando el catalizador homogéneo por sistemas heterogéneos.

### 2.4.1. Sistemas catalíticos heterogéneos empleados en procesos Fenton.

Como ya se comentó en el apartado anterior, los sistemas Fenton presentan como principal inconveniente la necesidad de incluir etapas posteriores de coagulación-floculación para la recuperación del hierro empleado como catalizador. Por este motivo, para la realización del presente estudio, se ha seleccionado un catalizador heterogéneo en el que el soporte es una sílice mesoporosa tipo SBA-15. Consiste en un material heterogéneo que contiene partículas de óxidos de hierro (principalmente en forma de hematita,  $Fe_2O_3$ ) soportados sobre una estructura mesoporosa silícea tipo SBA-15. Las partículas de óxido de hierro presentan una amplia distribución de tamaños (30-300 nm). Además, el material presenta un área superficial BET de aprox.  $470 \text{ m}^2/\text{g}$ , inferior a la que normalmente se encuentra para el SBA-15 de sílice puro (aprox.  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ ). También presenta una distribución del diámetro de poro de aproximadamente  $72 \text{ \AA}$  y un volumen total de poro de  $0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Lazar y col., 2004). La Figura 3, ilustra de forma esquemática cómo las partículas de óxido de hierro pueden localizarse dentro de los canales y/o sobre la superficie externa del soporte de SBA-15.

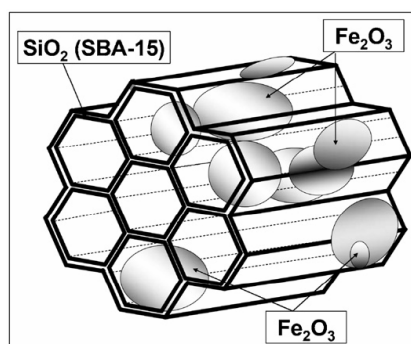


Figura 3. Estructura catalizador heterogéneo.

Las principales ventajas que presenta el soporte SBA-15 frente a otros similares en geometría (como el MCM-41), son: elevada superficie específica, posibilidad de adaptar el tamaño de poro dentro del rango de los mesoporos (20-500 Å), la presencia de la microporosidad que une los canales mesoporosos del material y una elevada estabilidad hidrotérmica.

Además, el empleo de materiales mesoporosos permite modificarlos mediante la incorporación de diferentes heteroátomos, óxidos metálicos o grupos funcionales orgánicos. Así, se han realizado estudios donde se incorporaba aluminio (Yue y col., 1999) o titanio (Luan y col., 1999) en lugar de hierro.

### 2.4.2. Procesos Foto-Fenton heterogéneos.

Como ya se mencionó anteriormente, los sistemas Fenton se ven favorecidos si se aplica radiación ultravioleta-visible. Esto es debido a que la radiación favorece la descomposición del Fe(III) en hidroxocomplejos, como el  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (reacción 16). Estos complejos, a su vez, dan lugar a la formación de radicales hidroxilo, según la reacción 17 (Pignatello, 1992):



Los iones  $\text{Fe}^{2+}$  formados pueden ser fuente de radicales hidroxilo (reacción 3). El esquema tipo de un sistema Foto-Fenton se presenta en la Figura 4. Se trata de reactores tubulares donde el principal objetivo es garantizar una buena mezcla y conseguir una irradiación uniforme (Pera- Titus y col., 2004).

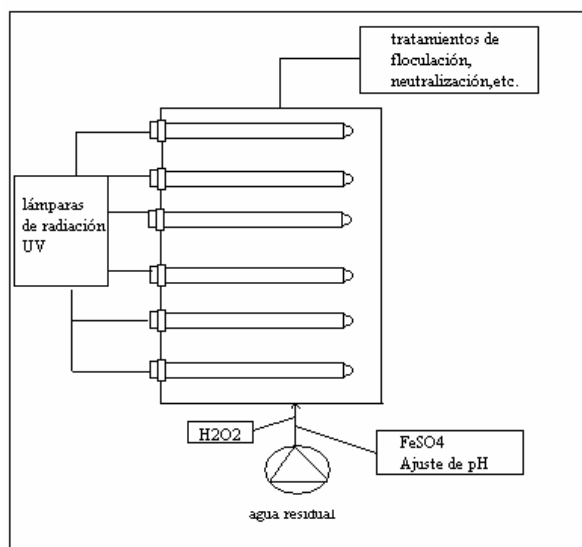


Figura 4. Esquema reactor Foto-Fenton.

Dadas las ventajas que presenta el Foto-Fenton frente a otras técnicas de oxidación avanzada, ha sido una de las técnicas seleccionadas para llevar a cabo el presente estudio de investigación. Además, se ha establecido que dicho estudio se realice de forma heterogénea, es decir, con un catalizador de hierro soportado sobre SBA-15.

### 2.4.3. Procesos Sono-Fenton heterogéneos.

La sonoquímica puede definirse como la química inducida por ondas de presión en el seno de un líquido (Ince y col., 2001). Como se comentó anteriormente, esto es debido a la formación, crecimiento y colapso de las cavidades formadas (microburbujas). El colapso tiene lugar en un corto intervalo de tiempo (del orden de milisegundos), de ahí que la compresión del gas y vapor existente dentro de la burbuja pueda considerarse adiabático. Además, con este proceso, se libera gran cantidad de energía en forma de presión y temperatura en millones de puntos localizados del medio de reacción. Es por ello que este tipo de técnica de oxidación avanzada aumenta el rendimiento de las reacciones químicas y favorece los fenómenos de transporte de materia y energía, gracias a la turbulencia generada por las ondas acústicas (Pandit y col, 1999).

El fenómeno de la cavitación puede explicarse atendiendo a la teoría de los denominados “hot spot” (Suslick, 1990). Esta teoría considera como puntos de microrreacción los puntos de colapso de las cavidades, en los que se generan radicales libres gracias a la elevada energía que se desprende durante el colapso. Así, se pueden distinguir tres zonas de reacción en las cavidades, las cuales se detallan en la Figura 5. En todas ellas, se producen diferentes reacciones radicálicas.

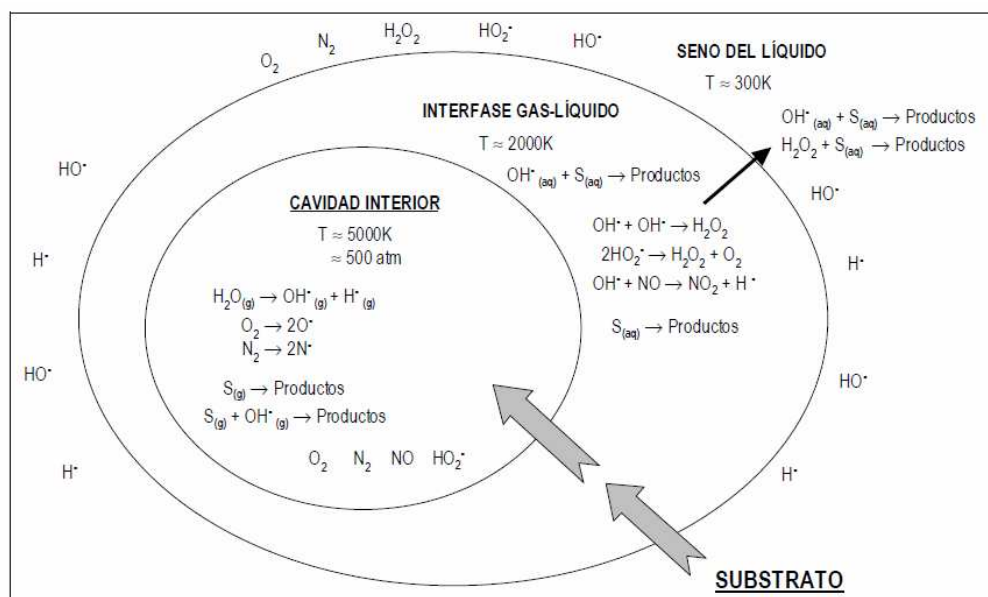


Figura 5. Zonas de reacción en el proceso de cavitación.

- En la zona del núcleo de la cavidad, las condiciones de presión y temperatura son extremas ( $T \approx 5000 \text{ K}$  y  $P \approx 500 \text{ atm}$ ), en el momento de implosión de la microburbuja. Estas condiciones ofrecen la energía necesaria para la ruptura de la molécula del agua (además de otros gases y vapores presentes en esta zona), generando diferentes radicales libres, entre los que destaca el radical hidroxilo. Estos radicales formados pueden reaccionar entre sí o bien difundirse hacia el seno del líquido, actuando allí como oxidantes.
- En la interfase gas- líquido, las condiciones que se alcanzarán son menos extremas ( $T \approx 2000\text{K}$ ). En esta región se producen tanto reacciones de combustión (pirólisis) como reacciones de los radicales libres generados en el núcleo.
- En el seno del líquido, las condiciones son temperatura y presión ambientales. En esta zona, los radicales libres formados en el núcleo interaccionan con el sustrato, generando nuevos productos.

Por tanto, la degradación de contaminantes mediante un proceso sonoquímico puede explicarse gracias a dos fenómenos: el ataque de los radicales libres formados y la pirólisis del compuesto orgánico alojado en las microcavidades. Ambos fenómenos ocurren de manera simultánea. El mecanismo controlante dependerá de las condiciones de operación (Gogate y Pandit, 2004 C) y de la naturaleza del contaminante. Así, por ejemplo, los contaminantes mas hidrofílicos tendrán tendencia a permanecer en el seno del líquido, de ahí que en ese caso, el mecanismo controlante sea la degradación por radicales libres.

El sistema más sencillo donde tienen lugar este tipo de reacciones de oxidación es un reactor tipo batch, cuyo esquema se detalla a continuación en la Figura 6:

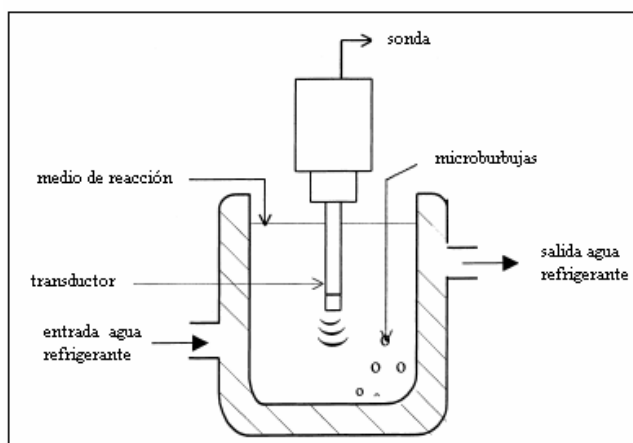


Figura 6. Esquema sistema Sono-Fenton, (Ince y col., 2001).

El principal problema que presentan los procesos sonoquímicos es su baja velocidad de producción de radicales  $\text{OH}\cdot$  por lo que se requieren elevados tiempo de irradiación y bajas concentraciones de contaminante (Kidak y Ince, 2006). Por este motivo, las investigaciones se están dirigiendo a combinar

este sistema con algún agente oxidante (generalmente, peróxido de hidrógeno) o bien con el reactivo Fenton (sistemas Sono-Fenton).

El presente trabajo se va a llevar a cabo empleando un sistema Sono-Fenton heterogéneo, en el cual se combinan los ultrasonidos con peróxido de hidrógeno y un catalizador heterogéneo de hierro soportado sobre un material silíceo mesoporoso de SBA-15.

### 3. Objetivos.

El principal objetivo del presente estudio es la evaluación de dos técnicas de oxidación avanzada tipo Fenton para la eliminación de contaminantes emergentes en los efluentes procedentes de depuradoras. Las técnicas seleccionadas han sido: Foto-Fenton y Sono-Fenton. En ambos casos, se tratan de procesos Fenton heterogéneos, con un catalizador de hierro soportado sobre una sílice mesoporosa tipo SBA-15 y combinado con peróxido de hidrógeno.

Se pretende establecer las condiciones óptimas de operación que permitan alcanzar la máxima degradación de los fármacos. Para ello, los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

- Estudiar la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en sistemas Foto-Fenton y Sono-Fenton para el tratamiento de un agua residual procedente del tratamiento secundario de una EDAR reforzada con 10 mg/L de los contaminantes emergentes seleccionados.
- Estudiar la influencia de la matriz acuosa en la eficacia de la degradación de sistemas Foto-Fenton y Sono-Fenton realizando ensayos con un agua ultrapura milli-Q dopada con los contaminantes emergentes seleccionados.
- Evaluar la eficacia de los sistemas Foto-Fenton y Sono-Fenton para la degradación de los contaminantes seleccionados en los rangos de concentración habituales de los efluentes de depuradora ( $\mu\text{g/L}$  o  $\text{ng/L}$ ).



## 4. Metodología.

### 4.1. Reactivos.

Los reactivos que se recogen en la Tablas 4 y 5, son los empleados en el desarrollo del presente trabajo. Aparecen clasificados en función de su estado físico:

**Tabla 4.** Listado de reactivos líquidos empleados en el proyecto.

Reactivos líquidos			
Fórmula molecular	Nombre	Pureza	Laboratorio
HCl	Ácido clorhídrico	37 %	Scharlau
C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si	Tetraetilortosilicato (TEOS)	98 %	Sigma-Aldrich
NH <sub>3</sub>	Amoníaco	32 %	Scharlau
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico	95-98 %	Scharlau
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno	-	Scharlau
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitrilo	-	Scharlau
HCOOH	Ácido fórmico	98-100 %	Scharlau

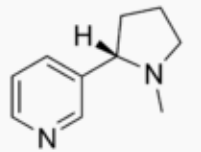
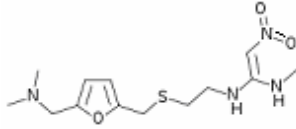
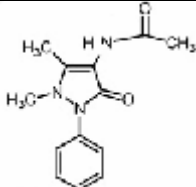
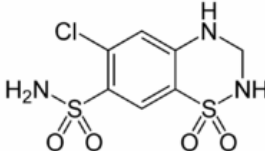
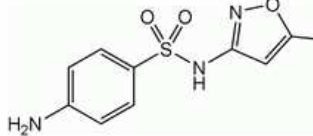
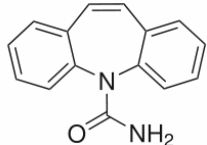
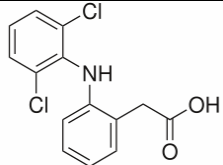
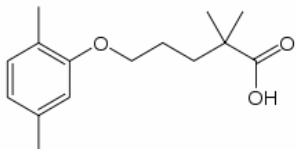
**Tabla 5.** Listado de reactivos sólidos utilizados en el presente trabajo.

Reactivos sólidos			
Fórmula molecular	Nombre	Pureza	Laboratorio
(C <sub>3</sub> H <sub>60</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>40</sub> ) <sub>x</sub>	Pluronic 123: poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol) - block-poly (ethylene glycol)	-	Aldrich
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	Tiosulfato sódico penta-hidratado	99,5 %	Sigma- Aldrich
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Tricloruro de hierro hexahidratado	-	Sigma - Aldrich
KI	Yoduro potásico	99 + %	Sigma - Aldrich
Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Molibdato de amonio tetrahidratado	-	-
NaOH	Hidróxido sódico	-	Scharlau

A continuación, en la Tabla 6, se recogen los fármacos seleccionados en el presente estudio. Los motivos por los que han sido elegidos estos compuestos son principalmente tres:

1. Estos compuestos presentaba concentraciones significativas a la salida de la planta depuradora, tal y como muestra la Tabla 1.
2. Cada fármaco es representativo de un cierto grupo terapéutico.
3. Se trata de compuestos en cuya composición destacan mayoritariamente el carbono.

**Tabla 6.** Fármacos y grupo terapéutico al que representan.

Nombre del fármaco	Grupo terapéutico	Fórmula molecular	Estructura	Pureza	Laboratorio
Nicotina	Estimulante	$C_{10}H_{14}N_2$		99 % (l)	Sigma
Ranitidine	Antiulceroso	$C_{13}H_{22}N_4O_3S$		- (s)	Sigma- RBI
4-Acetamido antipirina (4-AAA)	Antipirético	$C_{13}H_{15}N_3O_2$		97 % (s)	Alfa - Aesar
Hydrochlor.	Diurético	$C_7H_8ClN_3O_4S_2$		- (s)	Sigma - Aldrich
Sulfameth.	Antibiótico	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$		- (s)	Sigma
Carbamaz.	Antiepiléptico	$C_{15}H_{12}N_2O$		- (s)	Sigma - Aldrich
Diclofenaco	Analgesico	$C_{14}H_9Cl_2O_2$		- (s)	Sigma
Gemfibrozil	Regulador de lípidos	$C_{15}H_{22}O_3$		- (s)	Sigma

## 4.2. Síntesis del catalizador $Fe_2O_3/SBA-15$ .

A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo para la síntesis del material mesoestructurado SBA-15 funcionalizada con hierro:

- 1) Se pesan 2 gramos de Pluronic P123, copolímero no iónico de polietileno-polipropileno-polietileno, en un vaso de precipitados.

- 2) Se añaden 80 gramos de HCl 1.9 N y se agita suavemente a temperatura ambiente (para evitar la formación de espumas) hasta su completa disolución.
- 3) Durante un periodo aproximado de 30 minutos, se introduce la disolución en un baño de agua termostatzado a 40°C, con agitación constante.
- 4) Se añade a la disolución 1.61 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  disueltos en 10 gramos de HCl 1.9 M. El tiempo requerido para su disolución es de aproximadamente 30 minutos.
- 5) A continuación, se añaden 4.2 gramos de tetraetilortosilicato (TEOS) a la disolución previa.
- 6) Se mantiene la disolución manteniendo la temperatura a 40 °C y aumentando ligeramente el grado de agitación durante 20 horas.
- 7) Transcurrido ese tiempo, se acidifica la disolución hasta un pH aproximado de 3.5 mediante la adición de  $\text{NH}_3$  concentrado.
- 8) A continuación, se somete a la muestra a un proceso de envejecimiento en estufa, a 100°C durante 24 horas.
- 9) Se deja enfriar la mezcla resultante hasta temperatura ambiente para después filtrarla a vacío. El sólido se deja secar.
- 10) Por último, el sólido recuperado se calcina en un horno a 550°C durante 5 horas, con una rampa de calentamiento de 1,8 °C/min. Se homogeniza el producto resultante.

### **4.3. Ensayos de oxidación avanzada tipo Fenton.**

#### **4.3.1. Ensayos Foto-Fenton.**

El equipo experimental empleado para llevar a cabo los ensayos Foto-Fenton se describe a continuación:

- Reactor de vidrio: Presenta un diámetro interno de 10 cm y su capacidad es de 900 mL. En su interior, se introduce un agitador magnético para favorecer una buena dispersión del catalizador en el medio de reacción.
- Lámpara de luz UV-Vis: Lámpara de mercurio de media presión de la casa Heraeus sumergible o de inmersión. Su potencia es 150 W. Se encuentra rodeada de una camisa de refrigeración por cuyo interior circula una disolución acuosa de  $\text{CuSO}_4$ , la cual absorbe longitudes de onda de inferiores a 313 nm. La lámpara se sitúa externamente junto al reactor de vidrio.
- Placa agitadora: Su finalidad es homogeneizar la disolución del reactor, facilitando el contacto de ésta con las partículas sólidas de catalizador. La velocidad de agitación se ha fijado en 300 r.p.m., para lograr una buena dispersión del catalizador en el medio de reacción.
- Baño de 10 litros con una disolución de sulfato de cobre 0,01 M: Esta disolución es utilizada para refrigerar la camisa que rodea a la lámpara y como filtro de longitudes de onda, tal y

como se ha mencionado anteriormente. Lleva acoplado un sistema de tuberías encargadas de impulsar la disolución de  $\text{CuSO}_4$  del baño a la camisa de refrigeración de la lámpara.

- Unidad de frío: Necesaria para enfriar el contenido del baño. Inicialmente, la temperatura del sistema se sitúa en torno a los  $22\text{ }^\circ\text{C}$ . Transcurrido el tiempo de reacción, la temperatura del medio es de  $25\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Indicador de temperatura: Su función es medir la temperatura del baño.

En la Figura 7, se detalla un esquema donde aparecen todos los elementos mencionados anteriormente:

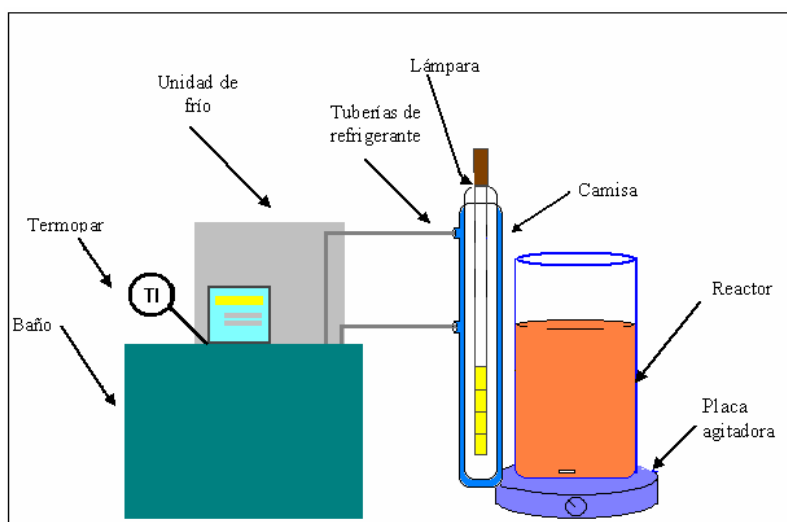


Figura 7. Instalación Foto-Fenton

### 4.3.2. Ensayos Sono-Fenton.

Para llevar a cabo las reacciones Sono-Fenton, el equipo empleado es:

- Reactor de vidrio: En su interior, tiene lugar la reacción. Tiene una capacidad de 900 mL y su diámetro interno es de 10 cm. Consta de una camisa de refrigeración, para evitar que el calor desprendido por el fenómeno de cavitación y calentamiento de la sonda aumente la temperatura de la disolución.
- Sonda de ultrasonidos: Consta de una punta de titanio de 1 cm de diámetro, de 20 kHz de frecuencia y se encuentra conectada a un generador de ultrasonidos tipo Sonicator 3000, de la casa Misonix. Presenta una potencia de 600 W y una amplitud de emisión regulable. Se introduce en el reactor, procurando que esté centrada y a una distancia aproximada de 1 cm del fondo para así favorecer una distribución homogénea de los ultrasonidos en el medio. Se ha establecido que el equipo de sonicación funcione a pulsos, de forma que irradie al medio de reacción 4 segundos y a continuación 2 segundos en los que no lo haga.
- Baño de agua fría: Permite la refrigeración de la camisa que rodea al reactor. Se encuentra a una temperatura de unos  $13\text{ }^\circ\text{C}$  (punto de consigna). Esto permite que el medio de reacción se

encuentre en torno a los 22 °C. Lleva acoplado un sistema de tuberías encargadas de impulsar el agua fría del baño a la camisa de refrigeración del reactor.

- Unidad de frío: necesaria para mantener frío el contenido del baño.
- Indicador de temperatura: su función es medir la temperatura en el interior del reactor y está conectado a la sonda.

La Figura 8 muestra un esquema del equipo experimental donde se han realizado las diferentes reacciones:

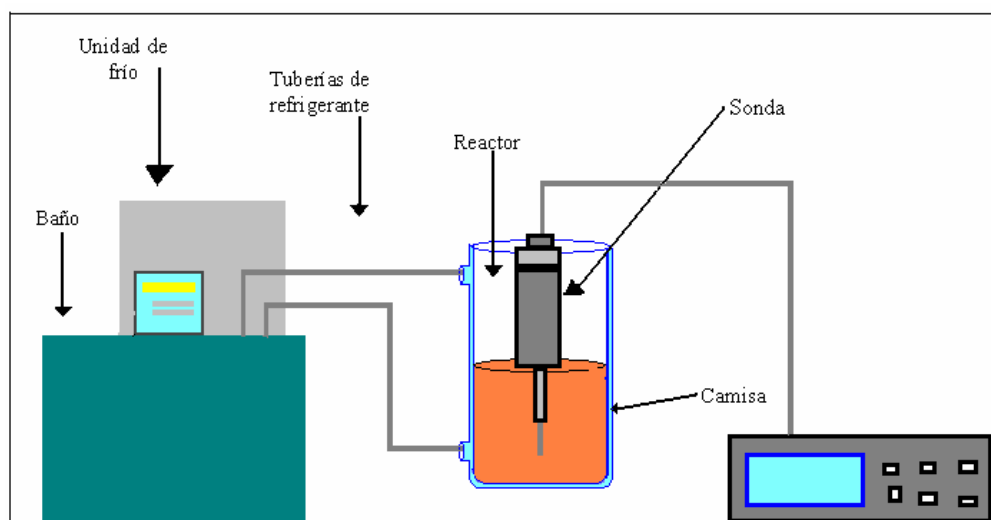


Figura 8. Esquema equipo Sono-Fenton

### 4.3.3. Procedimiento experimental para la realización de los ensayos de oxidación.

El objeto de este trabajo es la eliminación de los restos de fármacos presentes en aguas residuales urbanas, una vez se han sometido a los tratamientos de depuración. Sin embargo, la concentración de los mismos en estos efluentes no es detectable con los equipos presentes en el laboratorio ya que se trata de concentraciones en orden de partes por billón e incluso partes por trillón. Por este motivo, se va a añadir a cada muestra una cierta concentración de los fármacos estudiados. Dicho esto, los pasos a seguir para preparar la muestra de reacción son:

- Preparar una disolución de 1 litro del agua sometida a estudio (milli-Q o agua de depuradora) dopada con los fármacos. Como la concentración de los mismos ha de ser de 10 mg/L, previamente han de pesarse 10 mg de cada uno de ellos.
- Puesto que la solubilidad de algunos de los fármacos (especialmente el gemfibrozil y la carbamazepina) en agua es reducida, se mantiene en agitación la disolución durante unas horas. Destacar que, aunque la disolución de estos compuestos no es completa, el sistema permite la disolución continua de los mismos gracias al desplazamiento del equilibrio producido al

eliminarse fármacos en disolución durante la reacción, quedando así libre de sólidos transcurrido el tiempo de reacción.

- Se introducen 400 mL de disolución en el reactor correspondiente (con camisa refrigerante para las reacciones de Sono-Fenton).
- Se acidifica la muestra con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N hasta un pH de aproximadamente 3. El motivo por el cual se acidifica la muestra es que en estudios previos (Sedlak y Andren, 1991; Lin y Lo, 1997; Kang y Hwang, 2000; Nesheiwat y Swanson, 2000; Benitez y col., 2001), se ha demostrado cómo el pH afecta significativamente a la degradación de los contaminantes. El pH óptimo se ha fijado en valores próximos a 3 (Venkatadri y Peters, 1993; Tang y Huang, 1996) ya que para valores de pH inferiores, la formación de radicales hidroxilo es menor, reduciéndose así la eficacia de la degradación (Gallard y col., 1998). Por otro lado, trabajar con valores de pH superiores a 4, implica una disminución de la velocidad de degradación debido a que disminuye el número de iones de hierro libres en la disolución, formándose complejos de Fe (II) (Bigda, 1995; Lin y Lo, 1997; Nesheiwat y Swanson, 2000).
- Se añaden 0,24 g del catalizador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ SBA-15 de concentración 0,6 g/L.
- Por último, se añade la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% requerida en cada una de las reacciones. Las concentraciones de agua oxigenada con las que se ha trabajado son: 50 mg/L (60 µL), 100 mg/L (120 µL), 200 mg/L (240 µL) y la cantidad estequiométrica en función del COT, es decir, 450 mg/L (540 µL). La determinación de esta última concentración se ha llevado a cabo del siguiente modo:

- La reacción que tiene lugar al añadir el agua oxigenada al medio de reacción es:



Por estequiometría, se deduce que por cada gramo de C, son necesarios 5,66 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- El agua oxigenada empleada se encuentra con una pureza del 30 % y su densidad es 1,11 g/mL. Además el volumen de muestra añadida al reactor es de 400 mL. Así, se puede calcular el volumen de peróxido de hidrógeno al 30% (mL) que es necesario adicionar:

- COT (mg/ L) · 5,66 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (mg/ L)
- C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (mg/ L) · V<sub>dis</sub> (0,4 L) = m<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (mg)
- m<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (mg) · 100/30 = m<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> al 30% (mg)
- V<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (ml) = m<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> al 30% (mg) / (ρ(g/ mL) · 1000 mg)

$$V_{H_2O_2} (mL) = \frac{COT(mg/L) \cdot 5,66 \cdot 0,4 L \cdot 100 \cdot 1g}{30 \cdot 1000 mg \cdot 1,11 g/mL} \quad [19]$$

- En el sistema Foto-Fenton, se introduce un agitador magnético en el interior del reactor, y se sitúa sobre una placa agitadora.
- En el caso de sistemas Sono-Fenton, la camisa del reactor se conecta a través de diferentes conducciones con el baño de refrigeración.
- Se procede al montaje experimental de la lámpara o la sonda en función de la reacción que se lleve a cabo.

#### **4.4. Técnicas de caracterización de las muestras de reacción.**

Para el análisis de las diferentes muestras tomadas a lo largo de las diferentes reacciones se han empleado una serie de técnicas que se detallan a continuación:

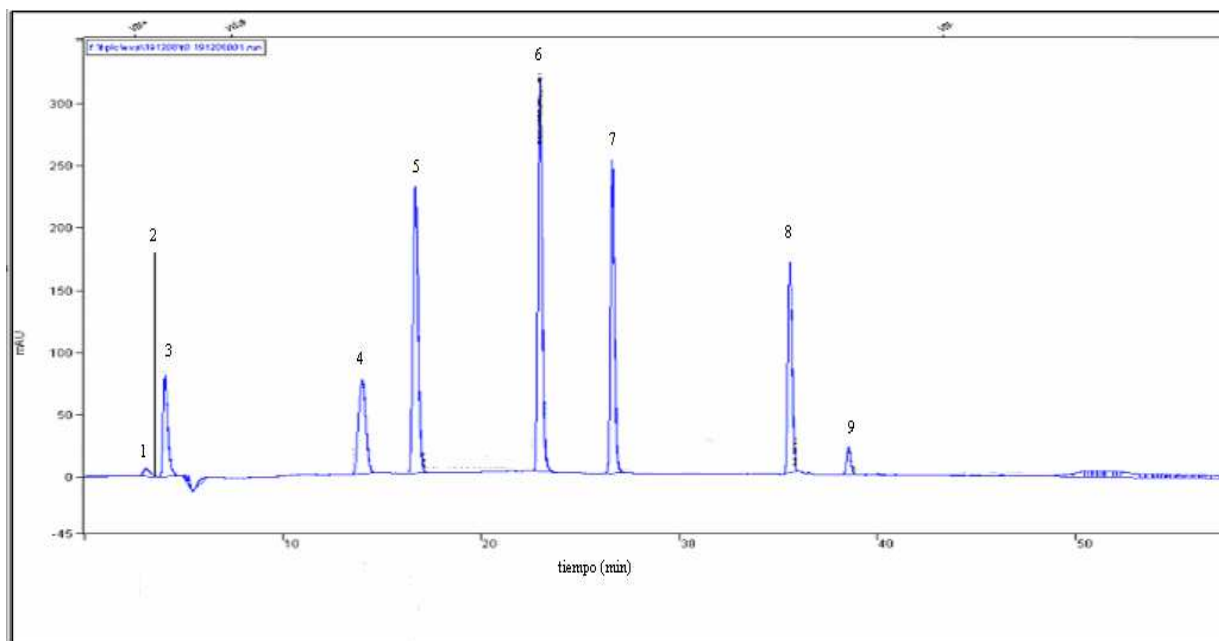
##### **4.4.1. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC).**

Con el empleo de esta técnica se determina la concentración de cada uno de los fármacos en las diferentes alícuotas. Éstas se preparan filtrando 10 mL de muestra junto con 3 mL de acetonitrilo, cuya función es redissolver aquellos compuestos que puedan quedar retenidos en el filtro.

El equipo utilizado es un cromatógrafo de líquidos Varian Prostar, con una columna Gemini de la casa Phenomenex tipo DC-18 en fase reversa, y con un detector de diodo array (DAD). Se ha trabajado con longitudes de onda entre 257 y 275 nm para la detección de la nicotina y el resto de compuestos respectivamente. La fase móvil está formada por una mezcla de acetonitrilo con una disolución de ácido fórmico 25 mM con unos porcentajes de 10 y 90 % respectivamente. El porcentaje de acetonitrilo aumenta hasta el 100% a los 40 minutos de análisis. El caudal de fase móvil que entra en el equipo es de 0,2 mL/min.

Lo primero que se debe realizar para poder determinar la concentración de cada fármaco en las muestras es una recta de calibrado con disoluciones patrón de cada uno de ellos de concentración conocida. Con estas rectas se podrá relacionar el área del pico resultante con la concentración en partes por millón de cada compuesto en la alícuota.

A continuación, en la Figura 9, se muestra un cromatograma tipo de este conjunto de reacciones. Se observa cómo la nicotina y ranitidine son los primeros compuestos en eluir. Ambos contaminantes absorben a diferentes longitudes de onda. La nicotina lo hace a 257 nm y el ranitidine a 275 nm. Se debe destacar que el peróxido de hidrógeno posee un tiempo de retención intermedio entre la nicotina y el ranitidine, lo que dificulta la identificación y cuantificación de estos dos compuestos cuando la concentración de agente oxidante es elevada.



**Figura 9.** Cromatograma tipo a  $\lambda = 275$  nm. Identificación de picos: (1) nicotina, (2) peróxido de hidrógeno, (3) ranitidine, (4) 4-AAA, (5) hydrochlorothiazide, (6) sulfamethaxozol, (7) carbamazepina, (8) diclofenaco y (9) gemfibrozil.

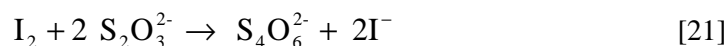
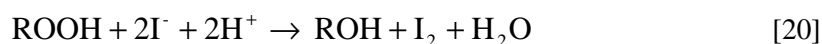
Por otro lado, cabe destacar que para el caso del estudio de aguas naturales sin reforzar, donde la concentración inicial de fármacos es del orden de  $\mu\text{g/L}$  o  $\text{ng/L}$ , no es posible el empleo un detector DAD para la cuantificación de estos contaminantes, por lo que es necesario aplicar un detector de masas de mayor sensibilidad. El equipo utilizado fue un 3200 QTRAP MS/MS (Applied Biosystems, Concord, ON, Canadá), que combina un detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo y trampa iónica dentro de la misma plataforma. La separación de los analitos se llevó a cabo usando un HPLC (series 1100, Agilent Technologies, Palo Alto, CA) con una columna Zorbax SB (Agilent Technologies) tipo C-18 en fase reversa. La fase móvil estaba compuesta de acetonitrilo y agua con un 0,1% en ácido fórmico con porcentajes iniciales del 10% de acetonitrilo llegando al 100% a los 40 minutos de análisis. El caudal de la misma fue de  $0,2 \text{ mL/min}$  (Martínez Bueno y col., 2007).

Este análisis fue realizado por el “Grupo de investigación de residuos de pesticidas” del Departamento de Hidrología y Química Analítica de la Universidad de Almería.

#### 4.4.2. Iodometría.

Para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) de cada una de las muestras, se emplea una iodometría redox. Ésta consiste en una valoración por retroceso en la que se mide la oxidación del ión yoduro a yodo provocada por los peróxidos mediante valoración con tiosulfato sódico. Las reacciones que tienen lugar son:





La metodología es la siguiente:

- 1) Se toma 1 mL de muestra
- 2) Se añaden 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N
- 3) Se añaden 6 mL de KI.
- 4) Se añaden 2 o 3 gotas de molibdato amónico, que actúa como catalizador.
- 5) Se añaden 2 o 3 gotas de almidón al 1%, que acelera la reacción.
- 6) Se valora empleando  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M como agente valorante. Ha de observarse el viraje de amarillo a incoloro.

El porcentaje de conversión del  $\text{H}_2\text{O}_2$  se establece a partir de la expresión 22:

$$H_2O_2 (\% \text{ peso}) = \frac{(V - B) \cdot M \cdot 0,001 \cdot PM_{H_2O_2}}{2 \cdot G} \cdot 100 \quad [22]$$

donde:

- V es el volumen de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumido en la valoración (mL).
- B es el volumen empleado en la valoración del blanco (mL).
- M es la molaridad del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (mol/L)
- $PM_{H_2O_2} = 34$  g/mol.
- G es la masa de la muestra acuosa (1g).

Una vez calculada la concentración de peróxido de hidrógeno, la conversión se determina a partir de la expresión 23:

$$X_{H_2O_2} (\%) = \frac{C_o - C_i}{C_o} \cdot 100 \quad [23]$$

donde:

- $C_o$  es la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para  $t = 0$  (% peso)
- $C_i$  es la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para un tiempo "t" (% peso).

#### 4.4.3. Carbono orgánico total (COT).

La medida del Carbono Orgánico Total (COT) se lleva a cabo con un equipo SHIMAZDU-V formado por un catalizador de platino y un detector de infrarrojos no dispersivo.

La medida del Carbono Orgánico Total (COT) se obtiene por diferencia entre la medida del Carbono total (CT) y el Carbono Inorgánico (CI). Para medir el carbono total, se hace pasar un caudal de aire de 150 mL/min a través del tubo de combustión relleno con un catalizador de platino a 680°C. En el tubo, el carbono es oxidado a dióxido de carbono, que es detectado mediante infrarrojos.

El carbono inorgánico se encuentra en forma de carbonatos y bicarbonatos. Para su determinación, se adiciona a la muestra HCl 1N, que oxidará estos compuestos a CO<sub>2</sub>, el cual puede ser detectado por el detector de infrarrojos.

La señal analógica de salida del detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR) se muestra en forma de picos. Las áreas de los picos son proporcionales a las concentraciones de carbono. Dichas áreas son medidas y procesadas por la unidad de procesamiento de datos, a partir del calibrado de disoluciones patrón de concentración conocida de carbono.

En el presente trabajo de investigación, la medición del COT se ha llevado a cabo en aquellos ensayos en los que se añade la concentración estequiométrica de peróxido de hidrógeno al medio de reacción.

## 5. Resultados y discusión.

### 5.1. Resultados.

A continuación, se muestran los resultados de todos los experimentos realizados durante el presente estudio. En cada uno de ellos, se especifican las condiciones de reacción en las que se han llevado a cabo, teniendo en cuenta que en todos ellos, la matriz ha sido reforzada con 10 mg/L de los fármacos sometidos a estudio (a excepción de los ensayos realizados con las aguas recogidas directamente de la depuradora). En la Tabla 7, se recogen todos los experimentos llevados a cabo durante el presente estudio de investigación:

**Tabla 7.** Resumen de experimentos realizados en el presente estudio.

Matriz acuosa	Técnica de oxidación avanzada	[catalizador] (g/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L)
Agua milli-Q dopada con 10 mg/L de fármacos	Fotofenton	0,6	100 (22% esteq.)
		0,6	200 (44% esteq.)
		0,6	-
		-	100 (22 % esteq.)
		-	-
	Sonofenton	0,6	100 (22% esteq.)
		0,6	200 (44% esteq.)
		0,6	-
		-	100 (22% esteq.)
		-	-
Agua del efluente de depuradora reforzada con 10 mg/L de fármacos	Fotofenton	0,6	50 (11% esteq.)
		0,6	100 (22% esteq.)
		0,6	200 (44% esteq.)
		0,6	450 (100 % esteq.)
	Sonofenton	0,6	50 (11% esteq.)
		0,6	100 (22% esteq.)
		0,6	200 (44% esteq.)
		0,6	450 (100 % esteq.)
	-	0,6	-
	Agua del efluente de depuradora natural	Fotofenton	0,6
Sonofenton		0,6	135 (100 % esteq.)

A continuación, se recogen los datos para cada uno de los ensayos realizados durante la etapa de experimentación.

Destacar que las concentraciones determinadas mediante cromatografía de líquidos y un detector de ultravioleta tipo DAD lleva asociado un error medio aproximado del 10% en el rango de concentraciones empleado en este trabajo

### 5.1.1. Ensayos de agua ultrapura milli-Q dopada con 10 mg/L de los fármacos seleccionados.

#### 5.1.1.1. Ensayos Foto-Fenton.

En primer lugar, se realizaron una serie de ensayos con sistemas más sencillos para evaluar su eficacia. Estos sistemas son los siguientes: radiación UV-visible + catalizador, radiación UV-visible + 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y radiación UV-visible. Los resultados se muestran a continuación en las Tablas 8, 9 y 10, respectivamente.

**Tabla 8.** Resultados para sistema UV + cat. sobre agua milli-Q.

Condiciones reacción:									
matriz: milli-Q					luz UV-vis: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : No					catalizador: Sí				
		NICOTINA		RANITIDINE		4-AAA		HYDROCHLOR.	
pH	t(h)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)
3,1	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,1	1	0,7	32,5	0,7	28,2	1,0	1,8	0,9	9,5
3,1	2	1,0	3,9	0,8	23,8	1,0	1,1	1,0	1,1
3,1	3	1,0	1,1	0,6	40,7	0,9	6,6	0,9	10,5
3,1	4	1,0	0,9	0,5	49,5	0,9	12,7	0,8	20,7
3,1	5	0,8	15,1	0,3	70,5	0,6	41,5	0,5	49,8
3,1	6	0,8	21,5	0,4	63,4	0,9	12,2	0,7	32,5
		SULFAMETHOXAZOLE		CARBAMAZEPINA		DICLOFENACO		GEMFIBROZIL	
X <sub>H2O2</sub> (%)	t(h)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)
—	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
—	1	0,9	5,8	0,9	6,8	0,8	19,6	0,9	6,0
—	2	1,0	-2,7	1,1	-5,8	0,9	9,3	1,0	-4,2
—	3	0,9	7,0	1,0	-0,4	0,7	27,4	1,0	1,1
—	4	0,8	16,5	0,9	6,9	0,8	22,6	1,0	1,12
—	5	0,5	46,5	0,6	36,2	0,5	53,3	0,8	17,2
—	6	0,8	24,8	0,9	8,5	0,7	33,7	1,0	0,8

**Tabla 9.** Resultados para UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre agua milli-Q.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: milli-Q					luz UV-vis: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg/L					catalizador: No				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,1	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,1	1	0,8	17,7	0,8	20,1	0,9	7,6	0,9	6,1
3,1	2	0,9	12,6	0,6	35,4	0,9	6,2	0,8	17,6
3,1	3	1,0	1,8	0,6	42,9	1,0	2,5	0,7	27,9
3,1	4	1,0	-1,1	0,5	52,0	0,9	9,4	0,6	40,7
3,1	5	0,7	34,8	0,3	68,0	0,6	41,0	0,3	68,3
3,1	6	0,6	35,5	0,3	77,4	0,6	44,2	0,2	75,0
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
11,1	1	1,0	-3,4	0,9	14,7	1,0	3,6	1,0	-0,5
22,2	2	1,0	3,5	1,0	-0,1	0,9	11,7	1,0	0,4
22,2	3	0,6	6,5	1,1	-6,8	0,9	10,8	1,0	0,5
11,1	4	0,9	12,0	1,1	-6,5	0,8	18,5	1,0	2,7
22,2	5	0,5	45,8	0,7	31,2	0,5	49,3	0,7	26,9
44,4	6	0,5	51,4	0,6	36,7	0,5	53,9	0,7	28,5

**Tabla 10.** Resultados para UV sobre agua milli-Q.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: milli-Q					luz UV-vis: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : No					catalizador: No				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,1	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,1	1	1,0	3,4	1,0	-3,2	1,0	2,4	-	-
3,1	2	1,0	-3,8	0,9	9,5	0,9	5,9	1,1	-8,8
3,1	3	1,0	2,4	0,8	15,4	1,0	3,2	1,0	1,1
3,1	4	1,0	-1,8	0,8	23,5	1,0	-0,3	0,9	8,5
3,1	5	1,1	-7,2	0,7	31,7	1,0	-5,4	0,8	23,9
3,1	6	1,0	1,2	0,5	45,3	0,9	7,7	0,6	40,1
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
—	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
—	1	1,1	-8,0	0,8	20,8	1,1	-14,5	1,0	-3,9
—	2	1,0	0,3	1,0	3,4	1,0	2,8	1,0	4,4
—	3	1,0	-0,7	1,1	-6,0	1,1	-6,8	1,1	-7,3
—	4	1,0	-0,1	1,1	-9,9	1,1	-12,2	1,1	-7,0
—	5	1,0	3,3	1,1	-10,9	1,0	3,8	1,0	-4,2
—	6	0,9	14,6	1,0	-2,5	0,8	18,6	1,0	-0,4

A continuación, se va a proceder a evaluar la eficacia del proceso Foto-Fenton con diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno sobre una matriz de agua milli-Q dopada con 10

mg/L de los fármacos seleccionados para el presente estudio. En las Tablas 11 y 12, se recogen los resultados para concentraciones iniciales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 100 y 200 mg/L, respectivamente.

**Tabla 11.** Resultados para agua milli-Q con 100 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: milli-Q					luz UV-vis: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg/L					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
2,8	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
2,8	1	1,0	3,7	0,2	81,0	0,5	49,7	1,0	2,5
2,8	2	1,0	-0,4	0,1	93,3	0,2	77,6	0,3	70,6
2,8	3	0,3	72,7	0,1	91,6	<0,1	>92,9	<0,4	>56,2
2,8	4	0,2	83,4	<0,1	>92,6	<0,1	>92,9	<0,4	>56,2
2,8	5	0,1	89,5	<0,1	>92,6	<0,1	>92,9	<0,4	>56,2
2,8	6	0,1	90,0	<0,1	>92,6	<0,1	>92,9	<0,4	>56,2
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
33,3	1	0,5	54,9	1,0	2,5	0,4	64,0	0,7	33,2
33,3	2	0,1	88,7	0,5	54,4	0,2	80,4	0,6	38,4
66,7	3	<0,1	>88,6	0,1	93,7	0,1	87,8	0,5	53,9
100,0	4	<0,1	>88,6	0,1	94,3	0,1	89,8	0,4	56,7
100,0	5	<0,1	>88,6	0,1	94,3	0,1	88,9	0,5	54,6
100,0	6	<0,1	>88,6	0,1	94,0	0,1	92,9	0,4	55,5

**Tabla 12.** Resultados para agua milli-Q con 200 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: milli-Q					luz UV-vis: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 200 mg/L					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,2	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,2	1	1,0	-0,1	0,5	51,5	0,7	26,0	0,4	61,2
3,2	2	1,0	-0,9	0,2	80,4	0,2	79,6	0,3	65,6
3,1	3	0,2	82,5	0,2	84,3	<0,1	>94,9	<0,1	>95,3
3,1	4	0,0	97,8	0,04	95,8	<0,1	>94,9	<0,1	>95,3
3,1	5	0,0	96,7	<0,04	>95,8	<0,1	>94,9	<0,1	>95,3
3,1	6	0,0	99,8	<0,04	>95,8	<0,1	>94,9	<0,1	>95,3
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
0,0	1	0,0	11,8	1,0	4,4	0,7	27,5	0,9	14,3
25,0	2	0,2	84,8	0,8	24,3	0,5	53,8	0,8	23,1
50,0	3	<0,1	>94,3	0,2	80,4	0,3	74,3	0,3	74,7
75,0	4	<0,1	>94,3	0,2	80,9	0,1	94,9	0,2	76,1
100,0	5	<0,1	>94,3	0,2	84,1	0,1	94,4	0,5	54,4
100,0	6	<0,1	>94,3	0,2	80,0	0,0	97,9	0,2	77,1

### 5.1.1.2. Ensayos Sono-Fenton.

A continuación, se va a proceder de igual modo para el caso del Sono-Fenton. Se realizaron una serie de ensayos con sistemas sencillos. Dichos sistemas son: ultrasonidos + catalizador, ultrasonidos + 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y ultrasonidos. Los resultados se muestran a continuación en las Tablas 13,14 y 15, respectivamente.

**Tabla 13.** Resultados para US + cat. sobre agua milli-Q.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: milli-Q					sonda: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : No					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,1	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,1	1	0,9	11,0	0,7	33,8	0,9	6,4	1,0	2,3
3,1	2	1,0	-4,3	0,5	54,5	0,9	11,8	0,9	8,3
3,1	3	1,0	2,1	0,3	73,2	0,8	22,4	0,8	15,5
3,1	4	1,0	1,9	0,2	80,4	0,7	26,2	0,8	22,7
3,1	5	1,0	2,3	0,2	84,4	0,7	26,2	0,8	22,8
3,1	6	1,0	1,6	0,1	87,4	0,7	32,0	0,7	26,0
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
—	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
—	1	0,8	15,9	0,9	12,9	1,1	-8,8	0,9	13,0
—	2	0,7	30,8	0,7	32,9	0,9	10,6	0,6	39,9
—	3	0,5	48,7	0,5	51,9	1,0	1,9	0,5	53,6
—	4	0,4	58,5	0,4	60,0	1,0	3,0	0,4	62,5
—	5	0,4	61,5	0,4	62,2	1,0	2,2	0,4	64,4
—	6	0,3	65,8	0,3	66,4	0,8	20,5	0,3	68,0

**Tabla 14.** Resultados para US + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre agua milli-Q.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: milli-Q					sonda: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg/L					catalizador: No				
		NICOTINA		RANITIDINE		4-AAA		HYDROCHLOR.	
pH	t(h)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)
3,1	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,1	1	0,9	10,1	0,8	21,2	0,9	10,6	0,9	7,2
3,0	2	0,9	14,4	0,6	40,5	0,8	20,7	0,9	13,3
3,0	3	0,9	9,4	0,4	58,0	0,7	29,1	0,8	19,1
3,0	4	0,9	5,6	0,3	69,3	0,7	30,0	0,8	22,9
3,0	5	1,0	0,6	0,2	82,2	0,6	37,1	0,8	23,7
3,0	6	1,1	-7,8	0,1	91,9	0,7	32,6	0,8	21,2
		SULFAMETHOXAZOLE		CARBAMAZEPINA		DICLOFENACO		GEMFIBROZIL	
X <sub>H2O2</sub> (%)	t(h)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
0,0	1	0,9	13,6	0,7	33,6	0,7	25,0	0,5	50,2
0,0	2	0,8	23,9	0,4	61,0	0,7	32,9	0,2	77,1
25,0	3	0,7	32,9	0,2	77,3	0,6	37,4	0,1	87,7
25,0	4	0,6	38,6	0,2	83,7	0,6	38,4	0,1	90,4
25,0	5	0,6	40,7	0,1	85,7	0,6	38,9	0,1	88,6
50,0	6	0,6	41,5	0,1	86,4	0,6	37,3	0,2	84,8

**Tabla 15.** Resultados para US sobre agua milli-Q.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: milli-Q					sonda: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : No					catalizador: No				
		NICOTINA		RANITIDINE		4-AAA		HYDROCHLOR.	
pH	t(h)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)
3,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,0	1	0,9	10,5	0,8	17,1	0,9	5,6	1,0	-4,6
3,0	2	0,9	11,3	0,7	34,8	0,9	13,4	1,0	-2,0
3,0	3	0,9	11,4	0,4	55,4	0,8	21,2	0,9	5,6
3,0	4	0,6	41,8	0,2	79,5	0,7	34,2	0,5	47,7
3,0	5	0,8	20,2	0,2	84,0	0,6	40,5	0,7	28,7
3,0	6	0,8	18,9	0,1	93,9	0,6	42,9	0,7	33,1
		SULFAMETHOXAZOLE		CARBAMAZEPINA		DICLOFENACO		GEMFIBROZIL	
X <sub>H2O2</sub> (%)	t(h)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)
—	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
—	1	0,9	8,3	1,0	-3,1	0,9	9,8	1,0	-2,9
—	2	0,8	17,3	0,8	16,6	0,9	14,6	0,8	19,7
—	3	0,7	30,2	0,6	36,6	0,7	32,8	0,6	41,1
—	4	0,4	63,5	0,3	70,1	0,4	64,2	0,4	64,5
—	5	0,5	51,4	0,4	60,9	0,6	43,8	0,4	64,4
—	6	0,4	56,0	0,3	65,8	0,5	48,2	0,3	68,2

Además, se va a evaluar la eficacia de este proceso de oxidación avanzada con diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno sobre una matriz de agua milli-Q dopada con 10



mg/L de los fármacos seleccionados. En las Tablas 16 y 17, se recogen los resultados para concentraciones iniciales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 100 y 200 mg/L, respectivamente.

**Tabla 16.** Resultados para agua milli-Q con 100 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: milli-Q					sonda: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg/L					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,0	1	0,9	7,0	0,6	35,1	0,8	19,5	0,8	16,3
3,1	2	1,0	1,1	0,4	64,2	0,6	40,6	0,6	41,1
3,1	3	1,0	-1,2	0,2	83,3	0,4	64,5	0,4	64,3
3,1	4	1,0	2,3	0,1	85,7	0,2	79,5	0,2	82,2
3,1	5	1,0	9,5	0,1	87,5	0,1	88,0	0,1	91,9
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
0,0	1	0,7	27,4	0,9	5,8	0,8	24,9	0,7	31,7
0,0	2	0,4	57,5	0,4	60,0	0,8	23,8	0,5	50,1
40,0	3	0,2	76,8	0,2	82,5	0,6	41,0	0,4	61,5
40,0	4	0,1	89,4	0,1	91,4	0,5	46,9	0,3	72,6
40,0	5	0,0	95,6	0,1	94,7	0,6	36,2	0,2	75,3

**Tabla 17.** Resultados para agua milli-Q con 200 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: milli-Q					sonda: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 200 mg/L					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,2	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,2	1	1,0	-3,4	0,7	27,2	1,0	-1,1	0,9	6,2
3,2	2	1,1	-5,1	0,1	88,2	0,8	24,3	0,7	33,1
3,2	3	1,0	-5,0	0,2	83,9	0,5	54,0	0,4	56,3
3,2	4	1,0	0,2	0,2	79,1	0,3	71,6	0,2	76,5
3,1	5	0,9	10,7	0,2	82,7	0,1	87,8	0,1	87,4
3,1	6	0,8	16,4	0,2	79,2	0,1	93,6	0,1	94,6
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
20,0	1	1,0	-0,5	1,0	1,1	1,0	-6,8	-	-
20,0	2	0,6	36,5	0,4	56,4	1,0	-2,1	0,7	30,4
40,0	3	0,4	64,8	0,2	83,4	1,0	2,4	0,5	53,9
30,0	4	0,2	84,3	0,0	95,5	0,9	5,6	0,3	69,2
30,0	5	0,1	92,9	0,0	98,5	0,9	13,2	0,4	60,3
31,2	6	0,0	97,5	0,0	99,8	0,8	16,3	0,4	60,4

## 5.1.2. Ensayos de muestras de EDAR reforzadas con 10 mg/L de fármacos seleccionados. Influencia de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 5.1.2.1. Ensayos Foto-Fenton.

Se va a estudiar la influencia del peróxido de hidrógeno en la eliminación de los fármacos estudiados. Para ello, se van a realizar una serie de ensayos sobre el agua recogida de una depuradora reforzada con 10 mg/L de cada uno de los contaminantes. En cada uno de ellos, se adicionará una concentración de agente oxidante. En primer lugar, se realizarán ensayos con concentraciones arbitrarias y crecientes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En las Tablas 18, 19, y 20 se recogen los resultados obtenidos para 50, 100 y 200 mg/L, respectivamente. También se llevará a cabo un experimento con una concentración de 450 mg/L que corresponde a la cantidad estequiométrica calculada a partir del COT (carbono orgánico total) de la muestra. En la Tabla 21, se recogen los resultados para dicho experimento.

**Tabla 18.** Resultados para agua de EDAR con 50 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Condiciones reacción:									
matriz: EDAR					luz UV-vis: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 50mg/L					catalizador: Sí				
		NICOTINA		RANITIDINE		4-AAA		HYDROCHLOR.	
pH	t(h)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)
3,1	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,1	1	1,0	-3,2	0,4	57,7	0,7	26,2	0,8	24,0
3,1	2	1,1	-9,6	0,1	93,0	0,6	36,6	0,6	37,4
3,1	3	1,0	0,4	0,4	64,2	0,4	61,3	0,4	64,9
3,1	4	0,9	10,3	0,4	63,8	0,1	85,7	0,1	89,8
3,1	5	0,8	22,5	0,4	60,1	0,1	93,4	0,0	96,4
3,1	6	0,7	28,7	0,3	72,2	0,1	91,6	0,0	97,2
		SULFAMETHOXAZOLE		CARBAMAZEPINA		DICLOFENACO		GEMFIBROZIL	
X <sub>H2O2</sub> (%)	t(h)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)	C / C <sub>0</sub>	X <sub>i</sub> (%)
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
66,6	1	0,7	25,5	0,8	24,2	0,6	38,6	0,8	20,2
66,6	2	0,6	42,4	0,6	42,8	0,5	51,5	0,7	26,5
100,0	3	0,3	70,3	0,3	71,8	0,2	75,4	0,5	50,5
100,0	4	0,1	92,5	0,1	93,0	0,1	90,2	0,3	69,3
100,0	5	0,0	97,3	0,0	96,8	0,1	93,2	0,3	74,5
100,0	6	0,0	97,8	0,0	97,2	0,1	94,6	0,3	77,1

**Tabla 19.** Resultados para agua de EDAR con 100 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: EDAR					luz UV-vis: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg/L					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,1	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,1	1	1,0	3,2	0,2	83,6	0,7	30,1	1,0	0,6
3,1	2	1,1	-6,3	0,1	87,7	0,5	50,3	0,7	32,3
3,1	3	1,0	1,0	0,1	91,5	0,2	85,1	0,1	85,2
3,1	4	0,6	40,3	0,0	97,1	<0,1	>93,2	<0,2	>75,7
3,1	5	0,4	59,9	0,0	98,2	<0,1	>93,2	<0,2	>75,7
3,1	6	0,3	66,8	0,1	92,8	<0,1	>93,2	<0,2	>75,7
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
40,0	1	0,8	24,4	0,8	24,2	0,5	46,7	0,7	28,2
40,0	2	0,5	50,0	0,9	5,8	0,4	61,7	0,8	19,4
60,0	3	0,1	90,3	0,7	30,1	0,1	91,3	0,6	42,7
80,0	4	<0,1	>90,8	0,1	88,4	0,0	98,8	0,4	63,7
100,0	5	<0,1	>90,8	0,1	91,4	0,0	98,8	0,3	68,1
100,0	6	<0,1	>90,8	0,1	91,6	0,0	99,0	0,3	69,2

**Tabla 20.** Resultados para agua de EDAR con 200 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: EDAR					luz UV-vis: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 200 mg/L					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,1	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,1	1	1,0	0,9	0,5	51,5	0,6	43,6	0,8	16,1
3,1	2	1,0	1,6	0,4	64,6	0,6	44,6	0,7	26,4
3,1	3	0,9	5,6	0,2	76,0	0,2	79,0	0,2	80,3
3,0	4	0,5	52,5	0,1	85,2	<0,1	>93,5	<0,2	>78,8
3,0	5	0,1	90,3	0,1	93,1	<0,1	>93,5	<0,2	>78,8
3,1	6	0,2	81,8	0,1	93,7	<0,1	>93,5	<0,2	>78,8
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
40,0	1	0,6	37,8	0,7	27,7	0,5	51,3	0,8	23,6
60,0	2	0,5	49,0	0,8	23,9	0,4	62,9	0,9	11,0
60,0	3	0,1	88,7	0,6	43,7	0,1	88,0	0,7	33,8
80,0	4	0,3	67,5	0,6	37,3	0,1	89,5	0,5	48,0
80,0	5	<0,1	>90,3	0,2	84,8	0,0	96,7	0,2	75,9
80,0	6	<0,1	>90,3	0,1	85,8	0,0	98,8	0,3	74,9

**Tabla 21.** Resultados para agua de EDAR con 450mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: EDAR					luz UV-vis: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 450 mg/L(esteg)					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,2	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,2	1	1,0	0,9	1,2	-19,1	1,0	2,0	1,0	4,2
3,2	2	1,0	4,1	0,6	39,6	0,3	69,8	0,2	77,8
3,1	3	0,4	61,5	0,6	37,6	<0,1	>90,4	<0,1	>89,1
3,0	4	0,0	97,3	0,2	79,9	<0,1	>90,4	<0,1	>89,1
3,1	5	0,0	98,6	0,1	93,8	<0,1	>90,4	<0,1	>89,1
3,1	6	0,0	99,1	0,1	94,6	<0,1	>90,4	<0,1	>89,1
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
10,5	1	1,0	2,7	1,0	1,9	0,9	10,7	0,8	24,3
21,1	2	0,2	79,7	0,2	82,9	0,2	80,9	0,4	59,3
31,5	3	<0,1	>88,1	<0,1	>87,9	0,0	98,4	0,1	88,2
68,4	4	<0,1	>88,1	<0,1	>87,9	0,0	98,9	0,1	89,1
78,9	5	<0,1	>88,1	<0,1	>87,9	0,0	98,4	0,1	89,1
100,0	6	<0,1	>88,1	<0,1	>87,9	0,0	98,7	0,1	93,2

Como ya se ha comentado, tanto para el caso del Foto-Fenton como para el Sono-Fenton, la concentración de peróxido de hidrógeno se determina por estequiometría a partir del valor del COT. Los valores del mismo, expresados en mg/L, al inicio y final del análisis son 78,8 y 13,9, respectivamente.

### 5.1.2.2. Ensayos Sono-Fenton.

Se va a estudiar también la influencia del peróxido de hidrógeno en la eliminación de los fármacos estudiados mediante la aplicación de ultrasonidos, del mismo modo que para el caso de Foto-Fenton. En las Tablas 22, 23, y 24 se recogen los resultados obtenidos para 50, 100 y 200 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Además, en la Tabla 25, se recogen los resultados para el experimento realizado con la concentración estequiométrica de peróxido de hidrógeno.

**Tabla 22.** Resultados para agua de EDAR con 50 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: EDAR					sonda: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 50 mg/L					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,2	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,2	1	1,0	4,5	0,8	19,5	1,0	3,0	1,0	-0,2
3,2	2	1,0	-2,1	0,5	46,7	0,9	8,7	1,0	3,8
3,2	3	1,0	-5,0	0,2	76,5	0,8	18,4	0,9	13,8
3,2	4	1,0	-4,6	0,1	90,4	0,7	30,6	0,8	24,5
3,2	5	1,0	-1,7	0,0	99,6	0,5	45,5	0,6	39,8
3,1	6	0,8	24,4	0,1	94,2	0,3	73,1	0,3	67,0
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
50,0	1	1,0	3,5	0,9	6,8	1,1	-11,4	1,0	0,9
75,0	2	0,9	13,1	0,8	18,6	1,0	-1,7	0,9	12,4
75,0	3	0,7	27,1	0,6	37,3	0,9	13,2	0,7	31,9
75,0	4	0,6	41,8	0,4	56,7	0,7	31,2	0,5	53,5
75,0	5	0,4	58,9	0,2	75,2	0,5	49,5	0,3	72,1
75,0	6	0,2	80,8	0,1	91,1	0,3	74,7	0,1	85,4

**Tabla 23.** Resultados para agua de EDAR con 100 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: EDAR					sonda: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg/L					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,1	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,1	1	0,8	23,5	0,9	14,0	1,0	0,6	0,9	6,3
3,1	2	0,9	13,1	0,3	66,5	0,9	13,3	0,8	15,8
3,1	3	0,6	35,8	0,0	96,2	0,4	57,7	0,4	57,0
3,0	4	0,8	17,7	0,1	91,6	0,4	58,3	0,4	57,2
3,0	5	0,7	26,9	0,1	93,6	0,2	84,7	0,1	85,0
3,0	6	0,6	35,7	0,1	91,1	0,1	90,5	0,1	92,0
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
0,0	1	0,9	7,9	0,9	9,1	0,9	9,3	1,0	4,2
25,0	2	0,7	26,2	0,6	36,5	0,9	13,6	0,7	28,4
0,0	3	0,3	67,3	0,2	77,7	0,3	72,1	0,3	74,1
25,0	4	0,3	73,5	0,1	87,1	0,2	77,5	0,2	83,9
75,0	5	0,1	93,0	0,0	97,7	0,0	96,4	0,1	91,8
75,0	6	0,0	97,0	0,0	99,4	0,1	92,1	0,1	92,6

**Tabla 24.** Resultados para agua de EDAR con 200 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: EDAR					sonda: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 200 mg/L					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,1	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,1	1	1,0	2,3	1,0	-0,4	0,9	9,2	0,9	10,3
3,1	2	1,0	-3,0	0,6	40,1	0,9	13,8	0,8	15,9
3,1	3	1,0	-0,9	0,4	62,7	0,7	27,8	0,7	29,7
3,1	4	1,0	-0,4	0,3	67,9	0,5	49,3	0,5	45,9
3,1	5	0,9	5,3	0,3	71,7	0,4	59,3	0,4	60,3
3,0	6	0,9	9,5	0,3	70,1	0,3	72,7	0,3	72,8
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
0,0	1	0,9	13,2	0,8	15,6	0,8	21,8	0,9	6,8
0,0	2	0,8	24,6	0,7	33,0	0,7	27,5	0,8	23,7
0,0	3	0,6	42,7	0,4	55,3	0,5	52,9	0,5	50,7
12,5	4	0,4	61,9	0,2	75,1	0,3	69,2	0,3	68,6
37,5	5	0,2	75,1	0,2	84,7	0,2	80,7	0,2	77,0
25,0	6	0,1	85,0	0,1	91,9	0,1	86,5	0,2	83,0

**Tabla 25.** Resultados para agua de EDAR con 450 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: EDAR					sonda: Sí				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 450 mg/L(esteg)					catalizador: Sí				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,3	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,3	1	0,8	19,5	0,5	45,9	0,9	6,2	0,9	4,8
3,2	2	1,0	12,4	0,2	79,5	1,1	-6,9	1,1	-6,9
3,3	3	0,9	7,3	0,5	51,2	0,7	25,3	0,7	26,4
3,2	4	1,0	2,3	0,5	45,8	0,8	17,8	0,8	22,0
3,3	5	1,0	1,6	0,5	53,0	0,4	55,5	0,4	56,5
3,2	6	0,9	9,2	0,4	56,1	0,2	77,0	0,2	76,7
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
0,0	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
10,6	1	1,0	4,5	0,9	6,5	0,9	11,1	1,0	3,9
10,6	2	1,0	0,4	0,9	7,0	0,9	9,4	0,9	5,9
21,1	3	0,6	35,1	0,5	47,1	0,5	46,2	0,5	45,8
31,6	4	0,6	38,3	0,4	58,1	0,5	52,9	0,4	54,8
26,3	5	0,3	70,7	0,1	85,0	0,2	79,2	0,2	79,3
31,6	6	0,1	86,7	0,1	94,7	0,1	90,0	0,1	86,4

Los valores de COT (mg/L) cuando se aplica Sono-Fenton son 78,8 y 38,4, al comienzo y transcurridas las 6 horas de análisis, respectivamente.

### 5.1.2.3. Estudio de la adsorción por parte del catalizador heterogéneo.

Por último, la matriz del efluente de la depuradora reforzada, se va a emplear para evaluar la posible adsorción de los fármacos sobre la superficie del catalizador heterogéneo empleado en este estudio. En la Tabla 26, se recogen los resultados obtenidos:

**Tabla 26.** Estudio de la adsorción por parte del catalizador.

<b>Condiciones reacción:</b>									
matriz: EDAR					luz UV-vis/sonda: No				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : No					catalizador: No				
		<b>NICOTINA</b>		<b>RANITIDINE</b>		<b>4-AAA</b>		<b>HYDROCHLOR.</b>	
<b>pH</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
3,2	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
3,3	3	1,0	3,8	0,9	7,3	1,1	-5,6	1,0	0,3
3,3	6	0,9	8,6	0,9	11,8	1,	-2,7	1,0	-0,9
		<b>SULFAMETHOXAZOLE</b>		<b>CARBAMAZEPINA</b>		<b>DICLOFENACO</b>		<b>GEMFIBROZIL</b>	
<b>X<sub>H2O2</sub>(%)</b>	<b>t(h)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>	<b>C / C<sub>0</sub></b>	<b>X<sub>i</sub> (%)</b>
—	0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
—	3	1,0	1,0	1,0	-3,8	0,9	12,4	0,9	6,5
—	6	1,0	0,3	1,0	-4,2	0,9	14,9	1,0	3,6

### 5.1.3. Estudio de la eliminación de fármacos en efluentes reales de una EDAR.

Por último, en el presente estudio se va a proceder a realizar un análisis de la eficacia de los sistemas Foto-Fenton y Sono-Fenton sobre un sistema real, es decir, agua procedente de una EDAR con las concentraciones reales de cada fármaco. Se ha determinado que la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a adicionar al medio de reacción sea la estequiométrica, que calculada a partir del COT es de 135 mg/L. En la Tabla 27, se recogen los resultados obtenidos para este ensayo.

**Tabla 27.** Resultados efluente real EDAR.

	<b>Fotofenton</b>		<b>Sonofenton</b>	
	<b>C<sub>i</sub> (ng/L)</b>	<b>C<sub>f</sub> (ng/L)</b>	<b>C<sub>i</sub> (ng/L)</b>	<b>C<sub>f</sub> (ng/L)</b>
<b>Nicotina</b>	376	<36	376	<36
<b>Ranitidine</b>	1494	<76	1494	<76
<b>4-AAA</b>	11200	<49,9	11200	<49,9
<b>Hydrochloro.</b>	3776	<1,3	3776	<1,3
<b>Sulfamethax.</b>	302	<7,6	302	<7,6
<b>Carbamaz.</b>	195	<0,6	195	<0,6
<b>Diclofenaco</b>	1283	<0,6	1283	<0,6
<b>Gemfibrozil</b>	13045	<0,1	13045	<0,1
<b>COT<sub>i</sub> (mg/L)</b>	24		24	
<b>COT<sub>f</sub> (mg/L)</b>	6		11	

La conversión final de peróxido de hidrógeno para cada una de las técnicas fue del 90% en el caso del sistema Foto-Fenton y de 0% para el sistema Sono-Fenton.

## 5.2. Discusión de resultados.

En primer lugar, se va a estudiar la eficacia de tratamientos Fenton asistidos con ultrasonidos y radiación UV. Para ello, se realizarán una serie de ensayos en los que se modifique alguna de las condiciones del tratamiento, es decir, presencia de luz o ultrasonidos, empleo de catalizador y adición de  $H_2O_2$ , para determinar cómo influye cada uno de ellos en la eficacia del sistema y qué combinación es la óptima para llevar a cabo la eliminación de los contaminantes.

A continuación, y a partir de lo que muestran estudios previos (Klavarioti et al., 2008), en los que se afirma que el peróxido de hidrógeno es un oxidante fundamental a la hora de conseguir degradar los fármacos, se va a proceder a analizar la influencia de la concentración del oxidante en la degradación de los diferentes contaminantes en ensayos Foto-Fenton y Sono-Fenton. La primera de las técnicas consiste en la combinación del reactivo Fenton con radiación ultravioleta-visible. La segunda consiste en un sistema Sono-Fenton donde se aplican ultrasonidos junto con el reactivo Fenton. En ambos casos se ha utilizado un catalizador heterogéneo de hierro soportado sobre un soporte silíceo tipo SBA-15.

Por otro lado, se va a tratar de establecer la concentración óptima de peróxido de hidrógeno para cada una de las condiciones de reacción estudiadas ya que es fundamental no sólo conseguir eliminar al máximo los contaminantes, sino también el máximo aprovechamiento posible del  $H_2O_2$ . Por tanto, se va a analizar en qué condiciones de reacción y con qué concentración inicial se alcanza una elevada conversión del oxidante para la degradación de los contaminantes estudiados.

Además, se va a analizar la influencia de la matriz acuosa en la eficacia del tratamiento (Klavarioti y col., 2008). Por este motivo, la discusión de resultados se va a llevar a cabo en función de la matriz acuosa empleada.

También cabe destacar que en los trabajos de investigación realizados hasta el momento (Klavarioti y col., 2008), se ha estudiado la eliminación de este tipo de contaminantes mediante diferentes técnicas de oxidación avanzada de forma individual o mezclas de dos o tres fármacos. Por tanto, el presente trabajo de investigación supone una evolución al tratar la eliminación conjunta de 8 fármacos de naturaleza muy diferente entre sí.

Por último, se aplicarán los sistemas estudiados sobre una matriz real, es decir, aquella en la que la concentración de los fármacos no ha sido modificada y se disponen en los valores típicos de los efluentes de una EDAR, es decir, en concentraciones de ng/L o  $\mu\text{g/L}$ .



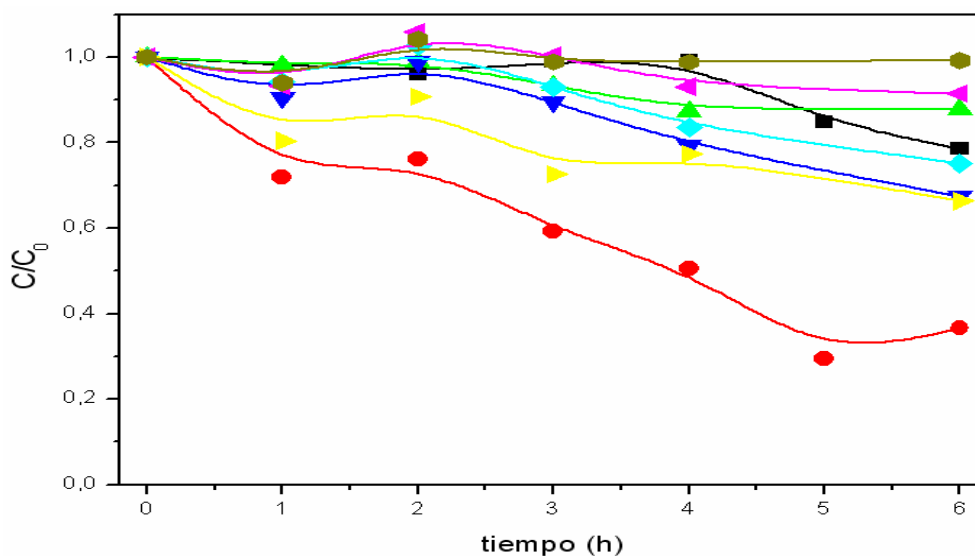
## 5.2.1. Estudio de la eliminación de fármacos modelo disueltos en agua milli-Q.

### 5.2.1.1. Ensayos Foto-Fenton.

Cabe destacar que en todos los ensayos se han disuelto 10 mg/L de cada fármaco en agua ultrapura milli-Q.

El sistema Foto-Fenton consiste en combinar la radiación ultravioleta-visible con el reactivo Fenton, el cual consiste en la combinación de un catalizador de hierro con el oxidante  $H_2O_2$ . Antes de evaluar la eficacia de esta técnica, se ha procedido a realizar una serie de ensayos con sistemas más sencillos para evaluar el efecto de cada uno de los constituyentes del sistema Fenton de forma independiente. Los ensayos realizados han sido: UV, UV+cat y UV+ 100 mg/L  $H_2O_2$ .

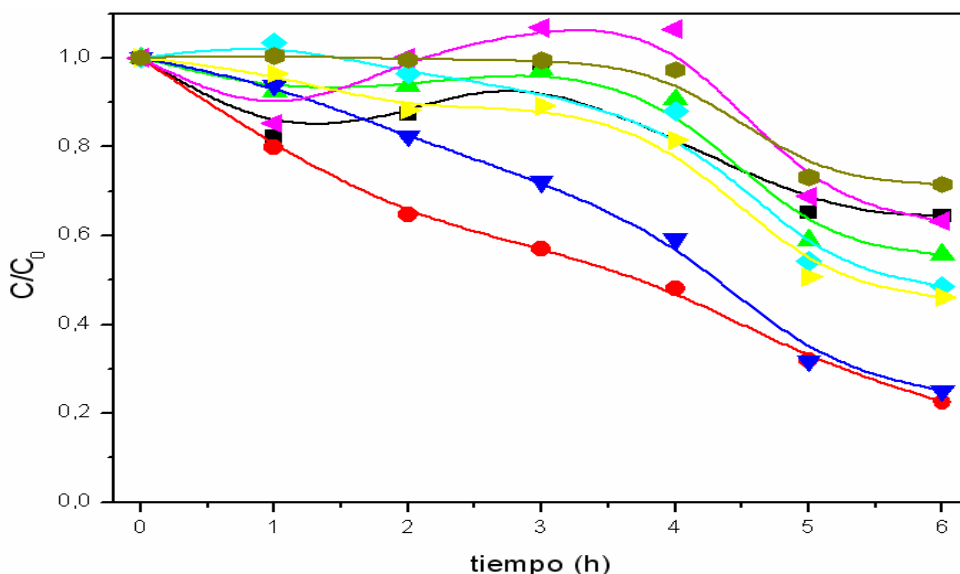
En primer lugar, se ha realizado un ensayo sobre la misma matriz aplicando conjuntamente luz UV-visible y el catalizador heterogéneo (UV + cat.). Los resultados se muestran en la Figura 10:



**Figura 10.** Eliminación de fármacos con sistema UV + cat donde : ■—■ nicotina, ●—● ranitidina, ▲—▲ 4-AAA, ▼—▼ hydrochlorothiazide, ◆—◆ sulfamethaxozol, ◀—◀ carbamazepina, ▶—▶ diclofenaco y ■—■ gemfibrozil.

En ausencia del agente oxidante  $H_2O_2$ , el sistema UV +cat muestra una baja velocidad de degradación de los fármacos. La gran mayoría de los fármacos no consiguen degradarse en más de un 20%, siendo el ranitidina la única excepción, logrando conversiones próximas al 60%.

A continuación, se realizó un ensayo en el que se aplicaba luz junto a 100 mg/L de peróxido de hidrógeno, pero no se añadía catalizador (UV +  $H_2O_2$ ). En la Figura 11, se muestran los resultados del mismo.

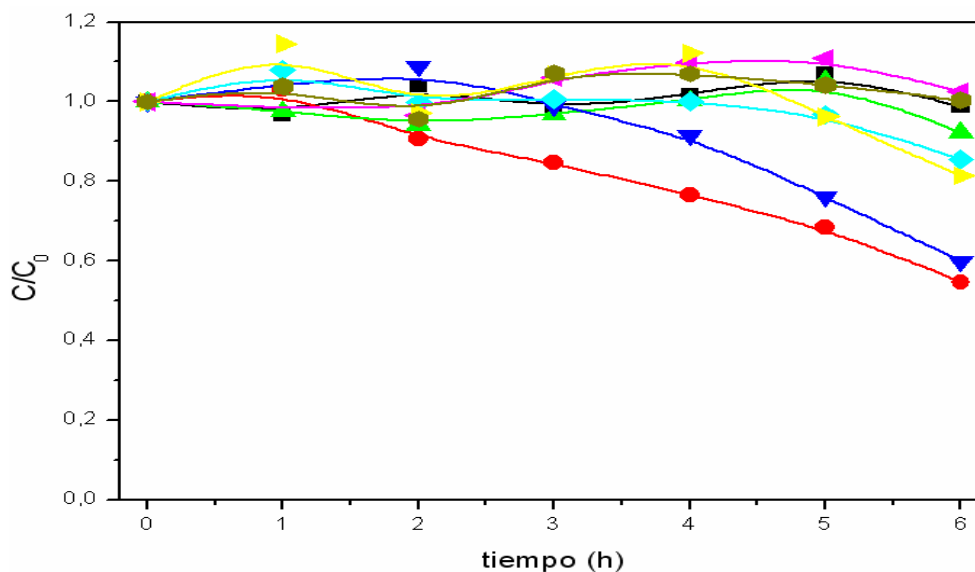


**Figura 11.** Eliminación de fármacos con sistema UV + 100 mg/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donde: —■— nicotina, —●— ranitidine, —▲— 4 -AAA, —▼— hydrochlorothiazide, —◆— sulfamethaxozol, —◀— carbamazepina, —▶— diclofenaco y —◼— gemfibrozil.

La ausencia de catalizador también muestra un bajo grado de eliminación de los fármacos. La gran mayoría de los fármacos se degrada entre el 30 y el 45%. Por tanto, la eficacia de este sistema es mayor a la del sistema UV + cat. En este ensayo, vuelve a ser el ranitidine el fármaco más reactivo, con conversiones próximas al 80%.

Comentar también que analizando los valores recogidos en la Tabla 9, no se consigue una conversión total del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cuando no se emplea catalizador, lo que indica un bajo aprovechamiento del oxidante.

Por último, se llevó a cabo un último estudio en el cual sólo se aplicaba luz UV-visible (UV). Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 12:



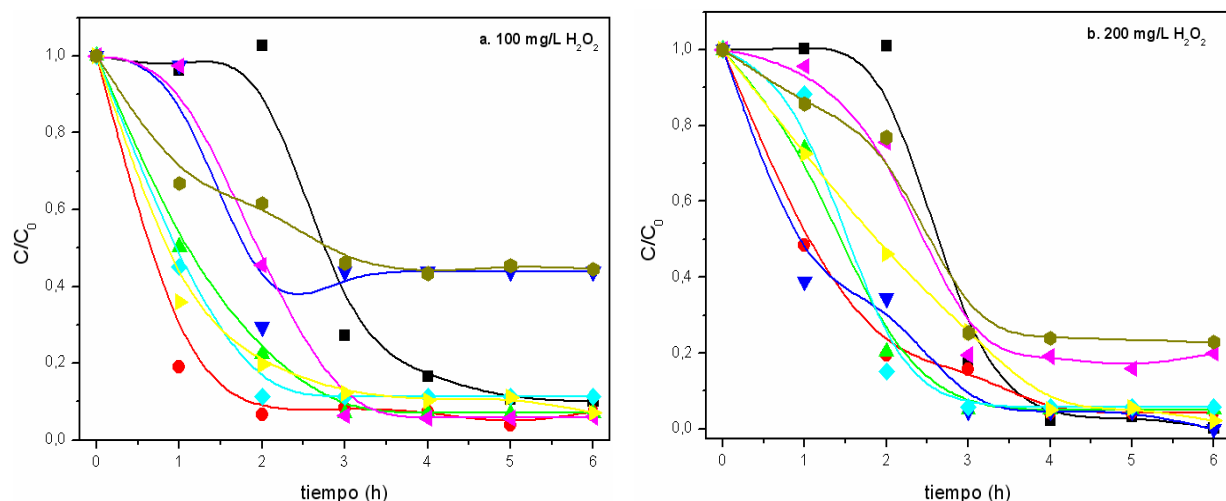
**Figura 12.** Eliminación de fármacos con UV donde: ■— nicotina, ●— ranitidine, ▲— 4-AAA, ▼— hydrochlorothiazide, ◆— sulfamethoxazol, ▲— carbamazepina, ▶— diclofenaco y ■— gemfibrozil.

A partir de los resultados, se observa cómo la luz UV-visible no es capaz por sí sola de degradar los fármacos (sólo el ranitidine y el hydrochlorothiazide consiguen eliminarse más de un 30%). La eficacia de este sistema es mucho más baja que en aquellos ensayos en los que la radiación UV se ha combinado con el catalizador o peróxido de hidrógeno.

Una vez analizados todos estos sistemas más sencillos, se puede establecer lo siguiente:

- No son eficaces en la degradación de la mayoría de los fármacos. Entre este tipo de sistemas, el más eficaz es la aplicación de radiación UV combinada por peróxido de hidrógeno (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- La radiación UV-visible no es efectiva para degradar los contaminantes.
- El ranitidine es el contaminante más reactivo degradándose mayoritariamente con tan sólo tratamientos basados en radiación UV-vis.

A continuación, se han llevado a cabo una serie de experimentos aplicando el sistema Foto-Fenton (UV + cat + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). En estos experimentos, se han mantenido constantes todas las condiciones de reacción, a excepción de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En el primero de ellos, es de 100 mg/L y en el segundo de 200 mg/L. Esto permite evaluar la influencia de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación de los fármacos. En la Figura 13 se representan los resultados obtenidos:



**Figura 13.** Eliminación de fármacos con Foto-Fenton con concentración inicial de  $H_2O_2$ : a) 100 mg/L y b) 200 mg/L donde: —■— nicotina, —●— ranitidine, —▲— 4 -AAA, —▼— hydrochlorothiazide, —◆— sulfamethaxozol, —▲— carbamazepina, —▲— diclofenaco y —●— gemfibrozil.

En la Figura 13a, se observa cómo el gemfibrozil y el hydrochlorothiazide son los contaminantes más difíciles de degradar para las condiciones de reacción empleadas, con conversiones próximas al 50 %. Por otro lado, el resto de fármacos resultan más degradables alcanzando un porcentaje de eliminación próximo al 90% al cabo de 6 horas. En cuanto a la velocidad de degradación, ésta varía entre los diferentes compuestos. De este modo, se observa que el ranitidine es el fármaco que presenta una mayor velocidad de degradación, lográndose una eliminación de casi un 80% transcurrida la primera hora de reacción. Otros compuestos como el sulfamethaxozol, diclofenaco y 4-AAA poseen una tendencia similar, con velocidades de eliminación algo inferiores al ranitidine. El gemfibrozil e hydrochlorothiazide consiguen eliminarse progresivamente durante las primeras horas de reacción hasta un punto donde se mantienen constantes en su concentración. La carbamazepina y nicotina poseen una velocidad de degradación intermedia.

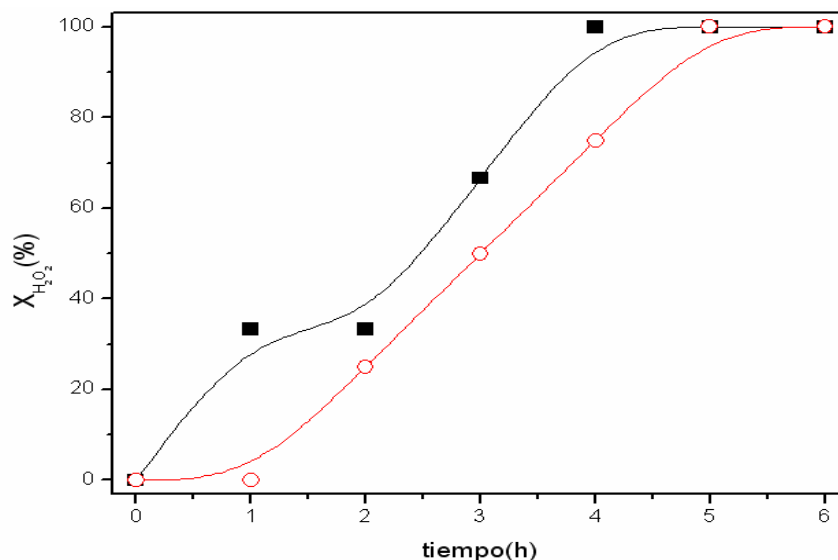
En la Figura 13b, la nicotina es el fármaco más persistente durante las primeras horas de reacción. No obstante, transcurrida la totalidad de la reacción se consigue eliminar mayoritariamente. El resto de fármacos (a excepción de la carbamazepina y el gemfibrozil), también consiguen degradarse con porcentajes próximos al 100%. Estos dos contaminantes más persistentes consiguen conversiones próximas al 80%, lo cual demuestra la eficacia de este sistema para las condiciones de reacción dadas. En cuanto a la velocidad de reacción, es en general inferior para este ensayo.

Si se comparan ambas figuras, donde el único parámetro modificado es la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, se observa que:

- En general, la mayoría de los fármacos consigue degradarse totalmente en ambos casos.
- Presentan una mayor velocidad inicial de eliminación a 100 mg/L de peróxido de hidrógeno.
- La tendencia muestra que la eliminación es tanto mayor, cuanto mayor sea la concentración inicial de  $H_2O_2$  empleada, aunque la velocidad inicial de reacción no sea mayor.

- La carbamazepina parece ser la excepción, ya que mejora sus resultados para 100 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en torno al 10%.

A continuación, se va a analizar la conversión de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para ambos casos, ya que es importante que se consuma totalmente este agente oxidante a la hora de conseguir un sistema de oxidación avanzada óptimo. En la Figura 14, se recogen los resultados obtenidos para ambos ensayos:



**Figura 14.** Valores de X<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (%) para concentraciones iniciales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de: —■— 100 mg/L y —○— 200 mg/L, respectivamente.

En ambos ensayos se consigue una conversión total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este hecho demuestra la efectividad del sistema Foto-Fenton para la formación de radicales que producen la oxidación de los contaminantes estudiados.

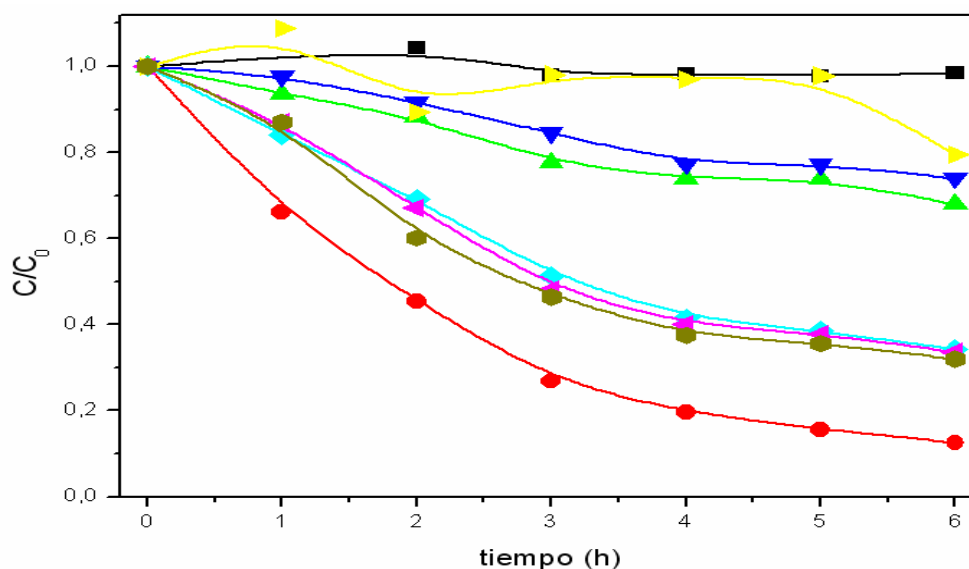
A continuación, se va a realizar el mismo estudio pero modificando la técnica oxidativa por los ultrasonidos.

### 5.2.1.2. Ensayos Sono-Fenton.

El Sono-Fenton consiste en combinar los ultrasonidos con el catalizador tipo Fenton y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Todos los experimentos se han llevado a cabo con agua ultrapura milli-Q dopada con 10 mg/L de 8 fármacos.

Inicialmente, se van a llevar a cabo una serie de ensayos más sencillos para evaluar la eficacia del sistema Sono-Fenton respecto a tratamientos con sólo US, US + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y US + cat.

En primer lugar, se ha realizado un ensayo con el agua ultrapura dopada aplicando conjuntamente ultrasonidos y el catalizador heterogéneo (US + cat). Los resultados se muestran en la Figura 15:

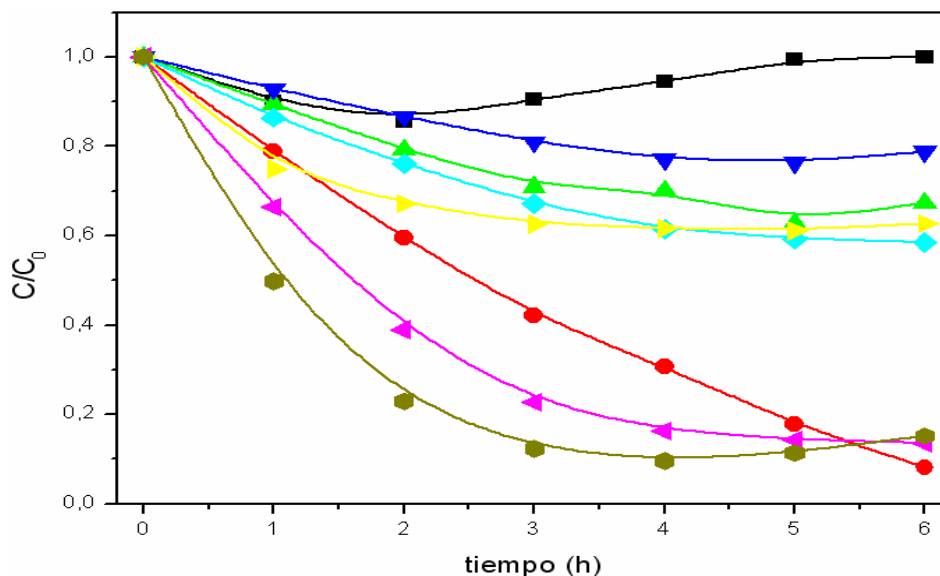


**Figura 15.** Eliminación de fármacos con sistema US + cat donde: —■— nicotina, —●— ranitidina, —▲— 4-AAA, —▼— hydrochlorothiazide, —◆— sulfamethaxozol, —◀— carbamazepina, —▶— diclofenaco y —■— gemfibrozil.

La degradación de la nicotina es prácticamente nula con respecto al resto de contaminantes. La ausencia de peróxido de hidrógeno ralentiza ligeramente la degradación de algunos compuestos, como 4-AAA e hydrochlorothiazide, que sólo se eliminan entre el 20-30 % transcurridas 6 horas de reacción. Otros fármacos, como gemfibrozil, sulfamethaxozol y carbamazepina, consiguen degradarse más del 60%. El ranitidina vuelve a ser el fármaco más reactivo, con porcentajes de eliminación próximos al 90%.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para el sistema sencillo UV+ cat, se observa cómo la aplicación de ultrasonidos con el catalizador de hierro heterogéneo soportado sobre un soporte síliceo tipo SBA-15 es más eficaz que la radiación UV con el mismo catalizador.

A continuación, se realizó un ensayo en el que se aplicaban ultrasonidos junto a 100 mg/L de peróxido de hidrógeno (US + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). En la Figura 16 se muestran los resultados del mismo.



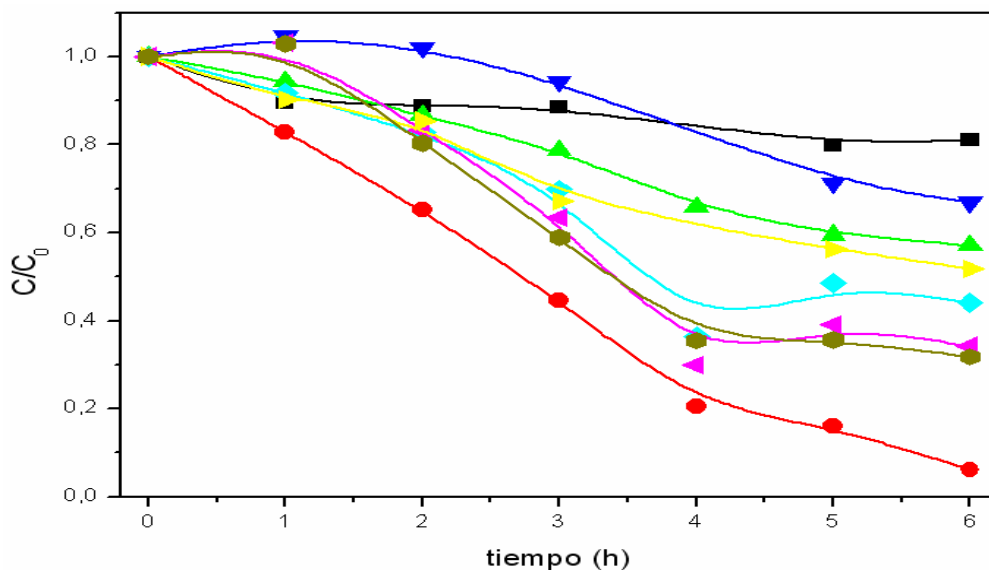
**Figura 16.** Eliminación de fármacos con sistema sencillo US + 100 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. —■— nicotina, —●— ranitidine, —▲— 4 -AAA, —▼— hydrochlorothiazide, —◆— sulfamethaxozol, —◄— carbamazepina, —◄— diclofenaco y —◆— gemfibrozil.

Se observa cómo el ranitidine, la carbamazepina y el gemfibrozil se eliminan mayoritariamente, con porcentajes superiores al 80%. Para el resto de compuestos, sin embargo, la degradación se sitúa entre el 15-40%. En cuanto a la nicotina, puede decirse que los resultados parecen mostrar alguna interferencia con otro compuesto en la cuantificación, pero en cualquier caso su degradación es prácticamente nula.

Atendiendo a los datos recogidos en la Tabla 14 sobre los valores de conversión de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se observa que este agente oxidante sólo reduce su concentración en un 50%.

Si se comparan los resultados de este ensayo con lo obtenido con el sistema UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se observa cómo la eficacia de aplicar ultrasonidos con peróxido de hidrógeno es mayor obteniendo valores de degradación próximos al 90% para varios compuestos.

Por último, se llevó a cabo un último estudio en el cual sólo se aplicaban exclusivamente ultrasonidos (US). Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 17:

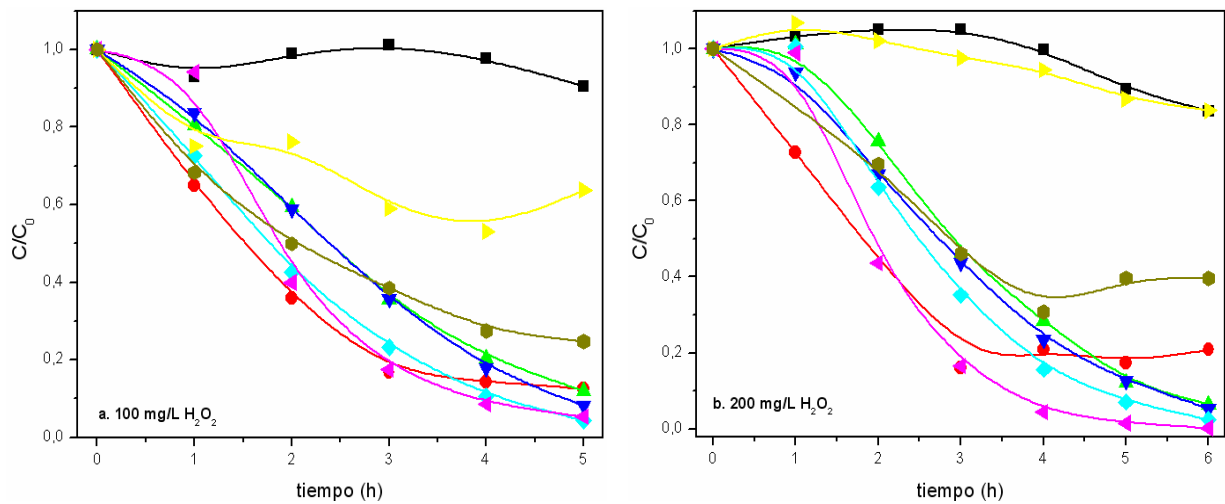


**Figura 17.** Eliminación de fármacos con US donde: ■— nicotina, ●— ranitidine, ▲— 4-AAA, ▼— hydrochlorothiazide, ◆— sulfamethaxazol, ▲— carbamazepina, ▲— diclofenaco y ■— gemfibrozil.

Se observa cómo los ultrasonidos tienen una importante capacidad para degradar los fármacos sin la necesidad de combinarlos con otros agentes oxidantes, muy superior a la que posee la luz UV-visible. Esto es debido al efecto de cavitación generado por los ultrasonidos, donde el colapso de las microcavidades proporciona mecanismos de oxidación asociados a la generación de radicales oxidantes, o bien la propia descomposición de los contaminantes disueltos (Gogate y Pandit , 2004 A).

A continuación, se van a realizar dos ensayos aplicando sistemas Sono-Fenton. En ellos, se han mantenido constantes todas las condiciones de reacción, a excepción de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En el primero, es de 100 mg/L y en el segundo de 200 mg/L. Esto permite evaluar la influencia de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación de los fármacos. A continuación, en la Figura 18, se representan los resultados obtenidos:





**Figura 18.** Eliminación de fármacos con Sono-Fenton con concentración inicial de  $H_2O_2$ : a) 100 mg/L y b) 200 mg/L donde: —■— nicotina, —●— ranitidine, —▲— 4 -AAA, —▼— hydrochlorothiazide, —◆— sulfamethaxazol, —▲— carbamazepina, —▲— diclofenaco y —■— gemfibrozil.

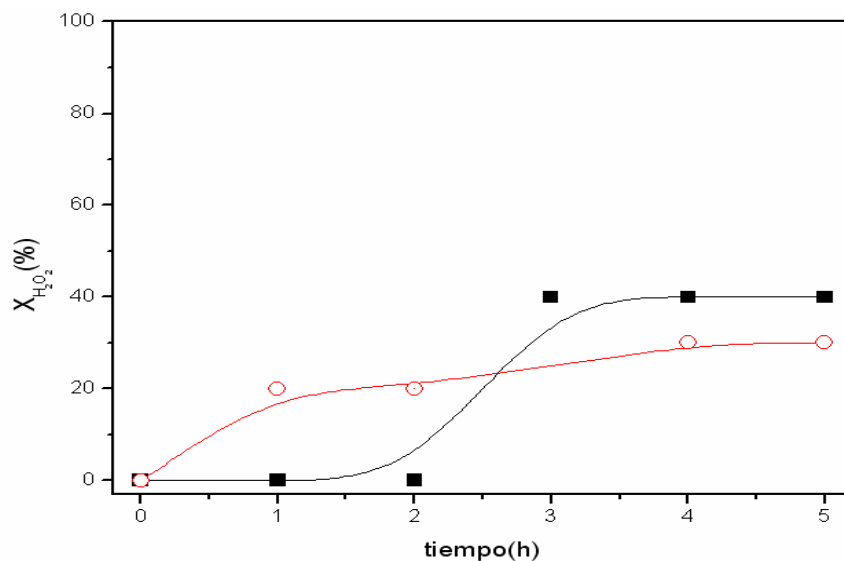
Como se observa en la Figura 18, la nicotina es el compuesto más persistente a la degradación cuando se le aplica Sono-Fenton, independientemente de si la concentración inicial de peróxido de hidrógeno es de 100 o 200 mg/L. En la Figura 18a, la mayoría de los compuestos, a excepción del diclofenaco y la nicotina, consiguen eliminarse en valores próximos al 80-90% de sus respectivas concentraciones iniciales. El diclofenaco sólo se consigue degradar en un 40%. En cuanto a la velocidad de degradación, la gran mayoría de contaminantes presentan un comportamiento similar a excepción del diclofenaco, que es bastante inferior.

En la Figura 18b, la degradación del diclofenaco y la nicotina no supera el 10%. El gemfibrozil y el ranitidine, presentan tendencias similares: inicialmente, poseen una buena velocidad de degradación, pero a partir de la tercera hora, la concentración de ambos se mantiene prácticamente constante. El primero de ellos se elimina un 60 % y el segundo, un 80%. El resto de compuestos presenta una velocidad de degradación similar con porcentajes de eliminación superiores al 90 %.

Si comparamos ambos ensayos, donde se mantienen constantes todos los parámetros a excepción de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, se observa que:

- La mayoría de los fármacos presentan un comportamiento similar para ambas concentraciones de  $H_2O_2$ . En general, un aumento en la concentración inicial de  $H_2O_2$  implica una disminución de la velocidad inicial de eliminación.
- Tanto el diclofenaco como el gemfibrozil, se eliminan en mayor extensión para el caso de 100 mg/L de peróxido de hidrógeno en la reacción.
- La nicotina es el fármaco más refractario, presentando una muy baja conversión para ambas concentraciones de  $H_2O_2$ .

A continuación, se va a analizar la conversión de  $H_2O_2$  para ambos casos. En la Figura 19, se recogen los resultados obtenidos para ambos ensayos:



**Figura 19.** Valores de  $X_{H_2O_2}$  (%) para concentraciones iniciales de  $H_2O_2$  de: —■— 100 mg/L y —○— 200 mg/L, respectivamente.

Se observa claramente cómo la aplicación de ultrasonidos no conduce a un elevado aprovechamiento del peróxido de hidrógeno, o al menos eso es lo que se deduce de los bajos valores de conversión del oxidante obtenidos. Cuanto menor es la concentración inicial de este oxidante, mayor es su conversión, aunque con porcentajes máximos del 40%. Una posible explicación puede ser que, como se ha demostrado en bibliografía, los sistemas Sono-Fenton contribuyen a la autogeneración de peróxido de hidrógeno por reacciones de recombinación de radicales (Chen y Sirmiotis, 2002; Esplugas y col., 2002) alterando en cierta medida los resultados de las iodometrías.

### 5.2.1.3. Comparativa de ambas técnicas de oxidación avanzada.

A continuación, se va a proceder a comparar ambas técnicas de oxidación avanzada para determinar cuál de ellas ofrece mejores resultados para las mismas condiciones de reacción. Se pueden establecer una serie de conclusiones acerca de la comparación de ambas técnicas de oxidación avanzada:

- Nicotina: Cuando la matriz empleada es agua milli-Q, el sistema Foto-Fenton consigue eliminar este compuesto prácticamente en su totalidad, aumentando la actividad conforme lo hace la concentración de peróxido de hidrógeno. El sistema Sono-Fenton resulta poco efectivo para eliminar este fármaco, independientemente de la concentración inicial de oxidante.
- 4-AAA, Hydrochlorothiazide y sulfamethaxozol: se eliminan mayoritariamente, independientemente de la técnica empleada o la concentración de peróxido de hidrógeno añadida. Sólo cuando se aplican sistemas Foto-Fenton con 100 mg/L de  $H_2O_2$ , la degradación de 4-AAA disminuye hasta porcentajes del 55 %.

- Ranitidine, diclofenaco y gemfibrozil: se eliminan mejor con sistemas Foto-Fenton. El aumento de la concentración de  $H_2O_2$  hasta 200 mg/L resulta favorable para el sistema Foto-Fenton mientras que para sistemas Sono-Fenton el aumento de concentración de oxidante no ofrece una mejora significativa.
- Carbamazepina: En todos los casos presenta una importante degradación, siendo el sistema Sono-Fenton la técnica con la que más se degrada.
- Mediante el sistema Foto-Fenton, se consigue una conversión total de peróxido de hidrógeno para las dos concentraciones iniciales de oxidante experimentadas. Con Sono-Fenton, se obtienen conversiones máximas del 40%, lo que se considera poco ventajoso porque, por una parte, no se consigue aprovechar la cantidad de oxidante suministrada al ensayo y por otra, el peróxido remanente se considera un agente de fuerte toxicidad para los microorganismos en caso de que dicho sistema Sono-Fenton pudiera ser utilizado como etapa de oxidación previa a un tratamiento biológico.
- Si se comparan dichos sistemas de oxidación avanzada con sistemas más sencillos se observa cómo los ultrasonidos por sí solos degradan mejor el diclofenaco, ranitidine y nicotina que cuando lo hacen combinados con peróxido de hidrógeno y catalizador. En cuanto a sistemas sencillos donde se aplica radiación UV, la eficacia es mucho mayor para todos los compuestos cuando se aplica el sistema Foto-Fenton completo.

### **5.2.2. Estudio de la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en el tratamiento de un agua residual de EDAR reforzada con fármacos.**

Una vez realizados diversos análisis sobre agua milli-Q, se llevaron a cabo una serie de experimentos sobre agua procedente de una EDAR con tratamiento secundario reforzada con hasta 10 mg/L de los fármacos seleccionados. Esto va a permitir estudiar la influencia de la matriz acuosa en la degradación de los fármacos. Por otro lado, al tratarse de una matriz real de composición compleja, va a permitir estudiar la aplicación de las técnicas de oxidación avanzadas seleccionadas a sistemas acuosos reales.

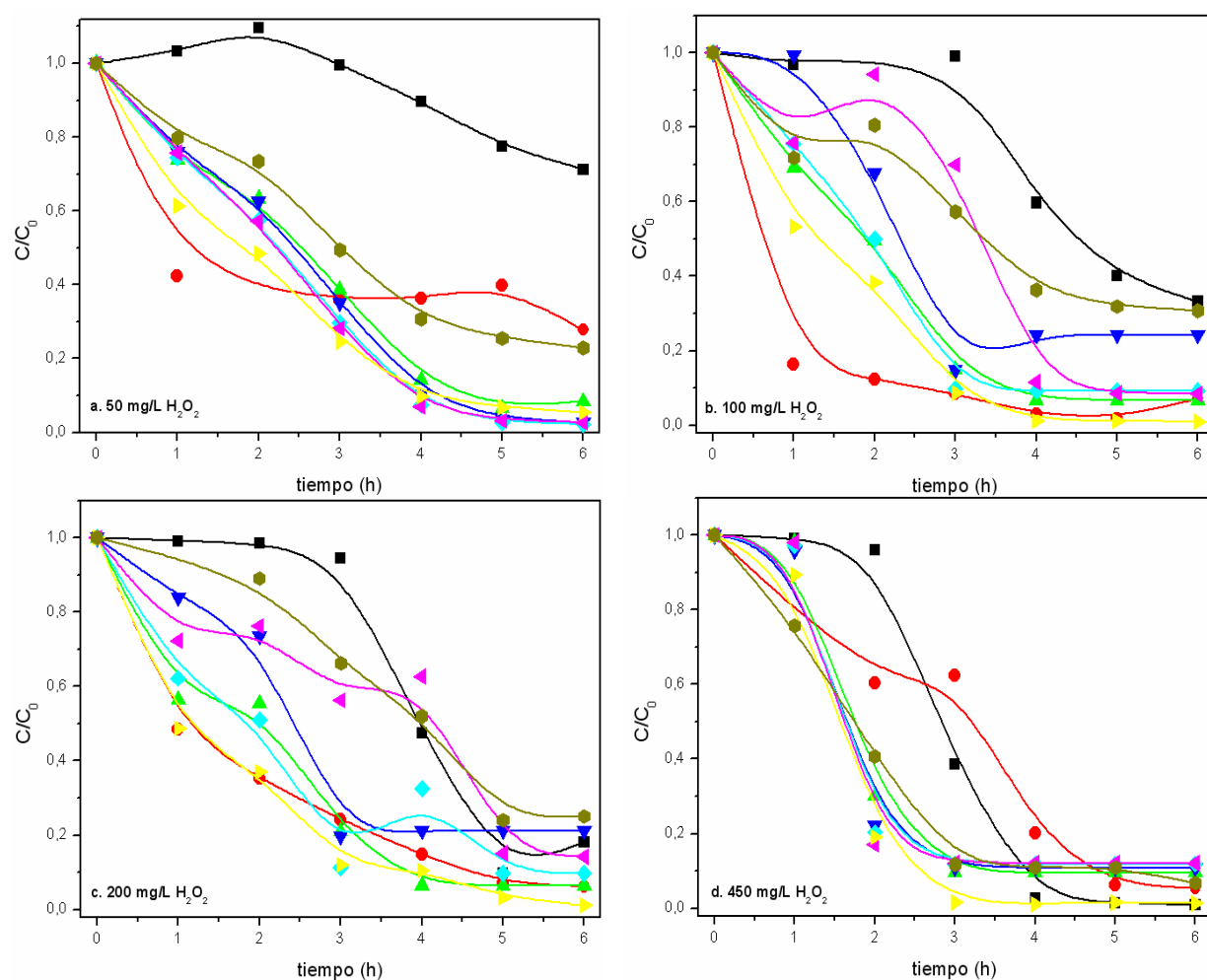
En este apartado del trabajo de investigación, se establecerán la concentración de  $H_2O_2$  óptima que permita una degradación máxima de los fármacos.

Por último, se va a estudiar la influencia de la adsorción sobre el catalizador en el resultado del proceso de oxidación. Como todas las reacciones se llevaron a cabo junto a un catalizador heterogéneo, cabe la posibilidad de que parte de los fármacos puedan quedar adsorbidos sobre la superficie de éste, desapareciendo del medio acuoso, pero sin producirse degradación. Esto implicaría un envenenamiento del catalizador, que podría perder efectividad a la hora de su reutilización.

### 5.2.2.1. Ensayos Foto-Fenton.

En primer lugar, se realizaron los experimentos en los que se aplicaba Foto-Fenton. En todos ellos, se mantuvieron las mismas condiciones de reacción: luz UV-visible, 0,6 g/L de catalizador y 10 mg/L de cada fármaco. El único parámetro modificado fue la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se escogieron cuatro concentraciones: 50, 100, 200 y 450 mg/L, siendo esta última la cantidad estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la completa mineralización del carbono orgánico total (COT = 78,8 mg/L) de la muestra según la ecuación descrita en el apartado experimental (Ecuación 19).

A continuación, en la Figura 20, se recogen los resultados obtenidos para dichos ensayos:



**Figura 20.** Eliminación de fármacos con Foto-Fenton con concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: a) 50 mg/L, b) 100 mg/L, c) 200 mg/L y d.) 450 mg/L (cantidad estequiométrica). —■— nicotina, —●— ranitidine, —▲— 4-AAA, —▼— hydrochlorothiazide, —◆— sulfamethaxozol, —▲— carbamazepina, —▲— diclofenaco y —■— gemfibrozil.

En la Figura 20a, se observa cómo la gran mayoría de los fármacos presentan un comportamiento similar. Estos compuestos consiguen eliminarse prácticamente en su totalidad y presentan velocidades

de degradación semejantes. El gemfibrozil presenta una velocidad de eliminación inferior y se degrada cerca del 80%. Por otro lado, la nicotina parece el contaminante más persistente y sólo consigue eliminarse en torno al 20 % de su concentración inicial, además de poseer una velocidad de degradación muy baja.

El ranitidine presenta una tendencia contraria: inicialmente, presenta una velocidad de degradación elevada pero, a partir de la tercera hora de reacción, su concentración se mantiene constante con valores de eliminación próximos al 70 %.

La nicotina, en la Figura 20b, mejora su comportamiento pese al período inicial de disolución, llegando a eliminarse en torno al 60%. Valores similares se obtiene con el gemfibrozil. El ranitidine presenta una actividad muy elevada, degradándose en su mayoría en los primeros tiempos de reacción hasta valores próximos al 90 %, al igual que la carbamazepina, aunque la velocidad de eliminación de este compuesto es inferior. El hydrochlorothiazide se elimina bien durante las primeras horas de reacción, llegando a un estado estacionario con valores de eliminación próximos al 80%. El resto de contaminantes presentan un porcentaje de degradación muy similar y próximo al 100%.

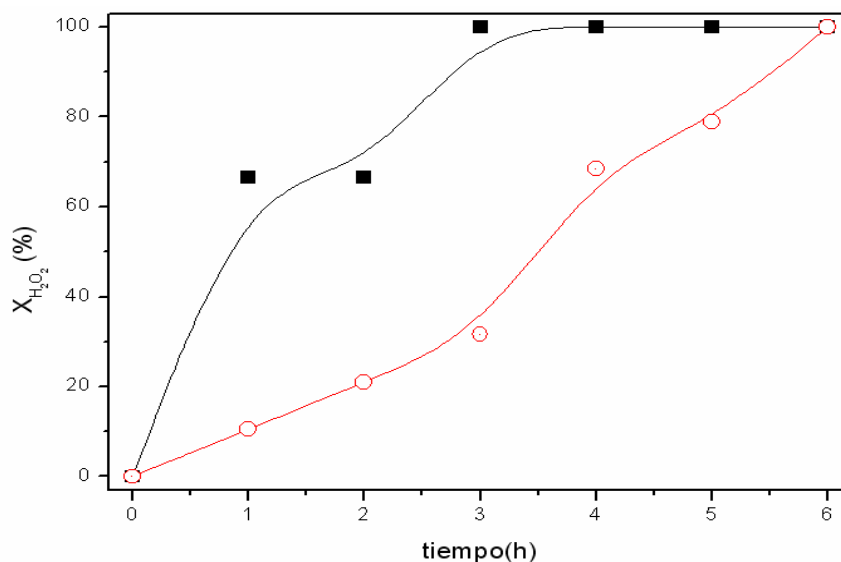
En la Figura 20c, se observa como todos los fármacos se degradan en porcentajes bastantes elevados, siempre superiores al 70%. En particular, el gemfibrozil y la nicotina son los que mejoran más sus valores de eliminación, si se comparan con los anteriores ensayos con concentraciones de peróxido de hidrógeno más bajas.

En la Figura 20d, donde se adicionó la cantidad estequiométrica de  $H_2O_2$ , todos los fármacos consiguen eliminarse en porcentajes superiores al 90%, lo cual demuestra la eficacia del proceso. Cabe destacar el aumento de la velocidad de degradación de la nicotina, que es en principio el contaminante más persistente a la degradación. Es también significativo el descenso en la velocidad de degradación del ranitidine, el cual era el más activo cuando se realizaron los ensayos sobre agua ultrapura milli-Q aunque estos resultados pueden estar relacionados con la presencia de algún subproducto formado durante el tratamiento que interfiere en la analítica.

Si se comparan los resultados para cada una de las condiciones de reacción, puede observarse que:

- El ranitidine disminuye su velocidad de degradación con respecto a los ensayos realizados con agua milli-Q. Esto puede deberse a que el agua procedente de la EDAR presenta un mayor contenido en materia carbonosa, la cual compite con los propios fármacos por el peróxido de hidrógeno. Por otro lado, presenta mayor velocidad de eliminación para concentraciones intermedias de  $H_2O_2$ .
- La degradación de los fármacos parece favorecerse al aumentar la concentración de  $H_2O_2$ .
- La nicotina es el fármaco más persistente a la degradación. Su conversión aumenta conforme lo hace la concentración de  $H_2O_2$ , llegando a eliminarse prácticamente en su totalidad para la cantidad estequiométrica del agente oxidante.
- En general, se obtienen elevados porcentajes de eliminación de los fármacos cuando se aplica Foto-Fenton, independientemente de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

A continuación, se va a proceder a analizar la conversión del  $H_2O_2$ , ya que es otro factor a tener en cuenta a la hora de seleccionar las condiciones de reacción óptimas. En la Figura 21, se recogen los resultados para los experimentos realizados con 50 y 450 mg/L de peróxido de hidrógeno, respectivamente:



**Figura 21.** Valores de  $X_{H_2O_2}$  (%) para concentraciones iniciales de  $H_2O_2$  de: —■— 50 mg/L y —○— 450 mg/L, respectivamente

Se observa cómo la conversión de  $H_2O_2$  es del 100 % para ambas reacciones, aunque la velocidad de conversión es tanto mayor cuanto menor sea la concentración inicial de este oxidante.

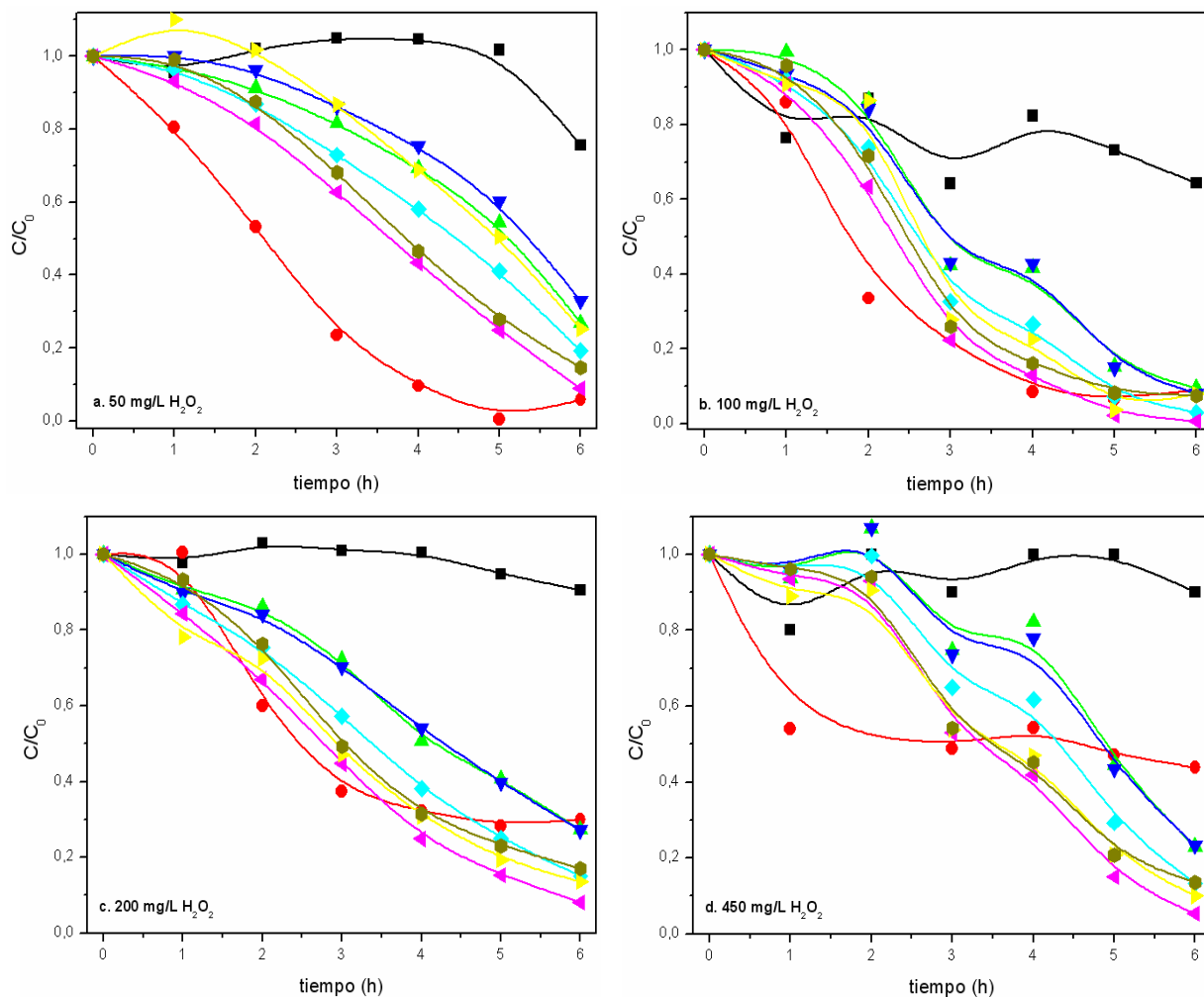
A partir de todo lo comentado anteriormente, se puede concluir que para el sistema Foto-Fenton las condiciones de reacción óptimas se consiguen cuando se adiciona la cantidad estequiométrica de  $H_2O_2$ , no sólo porque se consigue eliminar mayoritariamente todos los fármacos (incluido la nicotina), sino porque también se consigue la conversión total de este agente oxidante.

En cuanto al carbono orgánico total (COT), se ha realizado una medición al comienzo de la reacción, es decir, cuando ya ha sido reforzada la disolución con los fármacos, y al final de la reacción. Así, si la cantidad final del COT es inferior a la inicial, significa que se está produciendo degradación. Este procedimiento se ha realizado para ambas técnicas de oxidación avanzada empleando como matriz acuosa el agua de la EDAR y añadiendo el catalizador heterogéneo y la cantidad estequiométrica de  $H_2O_2$ .

Atendiendo a los valores de COT ( $COT_i = 78,8$  mg/L y  $COT_f = 13,9$  mg/L), se observa la gran eficacia del proceso Foto-Fenton para conseguir la degradación de la materia orgánica presente en el medio. Esta se consigue reducir en un 80% cuando se aplica esta técnica.

### 5.2.2.2. Ensayos Sono-Fenton.

Una vez estudiada la influencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para procesos Foto-Fenton, se procedió a realizar los mismos ensayos pero aplicando sistemas Sono-Fenton. En todos ellos el parámetro a modificar volvía a ser la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A continuación, en la Figura 22, se recogen los resultados para 50, 100, 200 y 450 mg/L de peróxido de hidrógeno, respectivamente.



**Figura 22.** Eliminación de fármacos con Sono-Fenton con concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: a) 50 mg/L, b) 100 mg/L, c) 200 mg/L y d.) 450 mg/L (cantidad estequiométrica) donde: —■— nicotina, —●— ranitidine, —▲— 4-AAA, —▼— hydrochlorothiazide, —◆— sulfamethaxozol, —▲— carbamazepina, —▲— diclofenaco y —■— gemfibrozil

En la Figura 22a, se observa cómo el ranitidine es el compuesto que presenta una mayor degradación para las condiciones de reacción en las que se ha llevado a cabo la reacción. Presenta una importante actividad y consigue eliminarse cerca del 90%, porcentaje similar al obtenido por la carbamazepina, aunque la velocidad de eliminación de este contaminante es inferior. El gemfibrozil se comporta de manera semejante, pero obteniendo unas conversiones finales ligeramente inferiores. El

resto de fármacos (a excepción de la nicotina) poseen una actividad parecida, con porcentajes de eliminación en el rango del 60-80%. Por último, la nicotina presenta una actividad muy reducida, llegando sólo a eliminarse un 20 % de su concentración inicial.

En cuanto a la Figura 22b, en general, todos los contaminantes mejoran su degradación cuando se añaden 100 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al medio de reacción, obteniendo valores de conversión próximos al 90%. En cuanto a la actividad, vuelve a ser el ranitidine el compuesto que inicialmente se degrada más rápidamente, aunque finalmente, haya otros contaminantes que se degradan en mayor extensión. La excepción es la nicotina, que se degrada cerca del 20%. Este hecho puede deberse al error asociado a la medida realizada por la técnica cromatográfica. La nicotina es el primer compuesto en eluir, por lo que todos aquellos intermedios de reacción formados con poca afinidad por la columna, pueden actuar como interferencias, modificando el valor real de la concentración de nicotina.

Respecto a la Figura 22c, cabe destacar la escasa degradación que presenta la nicotina. También el ranitidine disminuye de forma notable su degradación, con valores próximos al 70%. Porcentajes similares se obtienen para el 4-AAA y el hydrochlorothiazide. La carbamazepina es el fármaco que mejor se degrada en estas condiciones con valores superiores al 90%. El sulfamethaxozol, diclofenaco y gemfibrozil se comportan de manera similar, alcanzando en torno al 80-90 % de degradación para cada uno de ellos.

En la Figura 22d, la nicotina vuelve a presentar una tendencia bastante errática. En este caso, dado que la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es más elevada y a que con la propia técnica del Sono-Fenton se genera H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por recombinación de radicales hidroxilo, puede ser que sea este agente oxidante el que interfiera en el cálculo de la concentración real de este fármaco, puesto que presenta un tiempo de retención similar y es difícil determinar el área del pico de forma exacta. El ranitidine disminuye también su actividad a medida que aumenta la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, propiciado también por la mayor cantidad de este oxidante en el medio, que dificulta el cálculo del área del pico de forma precisa. Por otro lado, tanto el 4-AAA como el hydrochlorothiazide presentan una actividad muy similar, eliminándose hasta valores próximos al 80%. El resto de contaminantes presentan una tendencia parecida, con valores de eliminación en el rango 85-95%.

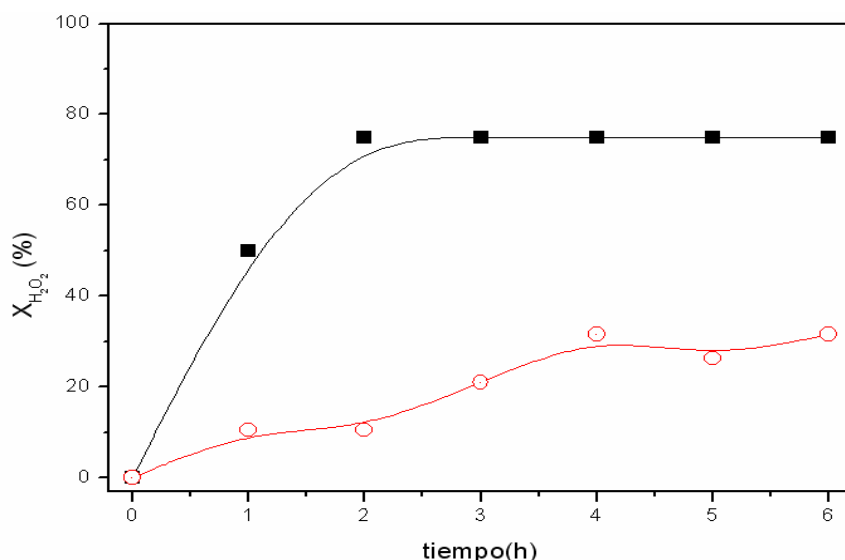
Comparando todos los ensayos realizados con agua de EDAR reforzada con 10 mg/L de los fármacos seleccionados y empleando Sono-Fenton como técnica de oxidación avanzada, se observa lo siguiente:

- La nicotina presenta una actividad muy baja, independientemente de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno que se añada al medio.
- El ranitidine se degrada mejor cuanto menor es la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleada.
- El resto de compuestos se eliminan mayoritariamente cuando la cantidad de peróxido de hidrógeno añadida es de 100 mg/L, y el aumento de la concentración de oxidante hasta 450 mg/L no parece incrementar la eficacia del tratamiento, sino justo lo contrario. El motivo es que al ser la reacción más lenta que en el caso del Foto-Fenton, las reacciones paralelas de “scavenging” comienzan a ser



importantes y a competir con la degradación de los contaminantes, eliminando así radicales  $\text{OH}\cdot$  del medio.

No obstante, antes de decidir cuál es la concentración óptima de este reactivo para el Sono-Fenton, hay que evaluar el consumo de peróxido de hidrógeno, es decir, su conversión. A continuación, se presenta en la Figura 23, estos resultados para los ensayos con 50 y 450 mg/L de peróxido de hidrógeno, respectivamente:



**Figura 23.** Valores de  $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$  (%) para concentraciones iniciales de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de:  $\blacksquare$  50 mg/L y  $\circ$  450 mg/L, respectivamente.

Se observa como la aplicación de ultrasonidos no conduce a un elevado aprovechamiento del peróxido de hidrógeno, o al menos eso es lo que se deduce de los bajos valores de conversión del oxidante obtenidos. Cuanto menor es la concentración inicial de este oxidante, mayor es su conversión, aunque con porcentajes máximos del 75%. Esto se debe a que, como se ha demostrado en bibliografía, los sistemas Sono-Fenton contribuyen a la autogeneración de peróxido de hidrógeno por reacciones de recombinación de radicales (Chen y Sirmiotis, 2002; Esplugas y col., 2002).

Por otro lado, los porcentajes de conversión de este reactivo son muy superiores si se comparan con los resultados obtenidos para el agua milli-Q. El principal motivo es que el agua del efluente de depuradora es una matriz más compleja que contiene otras sustancias disueltas como bicarbonatos, que compiten con los radicales hidroxilo formados de la descomposición del peróxido de hidrógeno, provocando así un aumento de conversión. (Fatta y col., 2007).

Una vez analizado esto, se puede concluir que aumentar la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no conduce a un incremento significativo de la eficacia del tratamiento y, por tanto, la concentración de peróxido de hidrógeno inicial que ofrece mejores resultados es 100 mg/L.

En cuanto al análisis del COT, se observa cómo el sistema Sono-Fenton consigue reducir la concentración de carbono orgánico total de 78,8 mg/L a 38,4 mg/L tras 6 horas de reacción. Por tanto,

dicha técnica consigue reducir el 50% de la materia orgánica de la muestra. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para sistemas Foto-Fenton, el Sono-Fenton es mucho menos eficaz.

### ***5.2.2.3. Comparativa de ambas técnicas de oxidación avanzada.***

A continuación, se va a proceder a comparar ambas técnicas de oxidación avanzada para determinar cuál de ellas ofrece mejores resultados a la hora de eliminar los fármacos de una muestra acuosa procedente de un efluente real de una EDAR. Se pueden establecer una serie de conclusiones acerca de la comparación de ambas técnicas de oxidación avanzada:

- Nicotina: es el fármaco más difícil de eliminar con cualquiera de las dos técnicas e independientemente de las condiciones de reacción. Sin embargo, es el Foto-Fenton con la cantidad estequiométrica de  $H_2O_2$ , la opción con la que se obtienen mejores resultados.
- Ranitidine: es un compuesto que presenta una importante degradación con ambas técnicas. Cuando se aplica Foto-Fenton, un incremento en la concentración de  $H_2O_2$ , permite aumentar la eficacia del tratamiento, mientras que cuando la técnica empleada es Sono-Fenton, la eficacia no se ve incrementada cuando aumenta la cantidad de peróxido de hidrógeno añadida al medio.
- 4-AAA, Hydrochlorothiazide y sulfamethaxozol: presentan un comportamiento muy similar eliminándose casi en su totalidad cuando se aplica Foto-Fenton, independientemente de la concentración inicial de  $H_2O_2$ . No obstante, también se obtienen buenos resultados para estos contaminantes cuando se aplican ultrasonidos combinados con 100 mg/L de  $H_2O_2$  y el catalizador de hierro.
- Carbamazepina: se elimina mayoritariamente con ambas técnicas y cualquier concentración de peróxido de hidrógeno, aunque el sistema Sono-Fenton ofrece resultados ligeramente superiores.
- Diclofenaco: se elimina casi en su totalidad cuando se emplea Foto-Fenton, independientemente de la concentración inicial de  $H_2O_2$ . En cambio, en el caso del Sono-Fenton, la cantidad óptima de este agente es de 100 mg/L.
- Gemfibrozil: se obtienen resultados de eliminación ligeramente superiores cuando se aplica Sono-Fenton, aunque consigue eliminarse en más del 90% cuando se aplica Foto-Fenton con la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno.

### ***5.2.2.4. Comparativa entre ambas matrices acuosas: agua ultrapura milli-Q y efluente de depuradora.***

Hasta el momento, se ha analizado la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en la eliminación de los fármacos, así como la de la técnica de oxidación avanzada empleada para llevar a

cabo el experimento. A continuación, se va a proceder a estudiar si existe influencia de la matriz acuosa en los resultados. Estudios previos (Fatta et al., 2007), afirman que la matriz sobre la que se lleva a cabo la reacción es un parámetro a tener en cuenta.

En el presente estudio, se dispone de dos matrices acuosas diversas: la primera de ellas, es agua ultrapura milli-Q. Esta agua es la más pura que se emplea en laboratorio y está libre de sales y otros contaminantes orgánicos. Por otro lado, se ha utilizado agua real procedente del efluente de una depuradora cuyo contenido en sales y carbono disuelto es mucho mayor al agua destilada ultrapura (milli-Q).

Por tanto, se van a comparar los valores de eliminación para las mismas condiciones de reacción (100 y 200 mg/L de  $H_2O_2$ ) sobre las dos matrices anteriormente citadas aplicando ambas técnicas de oxidación empleadas.

Cuando se aplica Foto-Fenton como técnica para eliminar los fármacos, se observa que es la matriz de agua ultrapura milli-Q la que obtiene mejores resultados. La eficacia del proceso es menor en el caso del agua procedente de la EDAR, ya que al existir una mayor concentración de iones y sales en disolución, existe competencia entre estos iones y los propios fármacos por reaccionar con los radicales  $OH\cdot$  procedentes del  $H_2O_2$ . Por eso, los contaminantes interaccionan con menor cantidad de peróxido de hidrógeno, lo cual produce unos valores de degradación de los mismos inferiores.

Por otro lado, cuando la técnica empleada es el Sono-Fenton, no se observa un efecto significativo de la matriz en la degradación de los contaminantes. El motivo puede deberse a que esta técnica de oxidación avanzada se basa en la aplicación de ultrasonidos, que producen cavitación y formando pequeñas burbujas donde tiene lugar la reacción (Sanchez-Prado y col., 2008). En el agua procedente de la EDAR, al no tratarse de una fuente pura como es el caso del agua milli-Q, pueden presentarse gases disueltos o pequeñas partículas sólidas, que actúan como centros de nucleación adicional, favoreciendo así la degradación de los contaminantes.

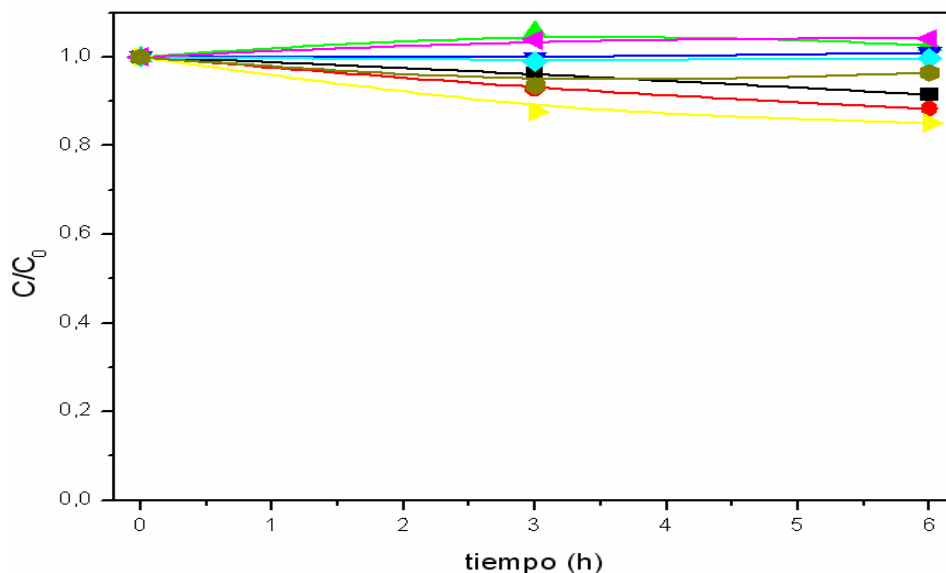
#### ***5.2.2.5. Evaluación de la adsorción de fármacos por parte del catalizador.***

El presente estudio se basa en la utilización de procesos tipo Fenton heterogéneos. Esto significa que el catalizador (iones hierro), se encuentra soportado sobre un sólido síliceo tipo SBA-15. Hasta el momento, la mayor parte de los estudios realizados sobre la eliminación de fármacos en agua se han llevado a cabo con catalizadores homogéneos (Klavarioti y col., 2008).

El empleo de un catalizador heterogéneo presenta la ventaja de evitar etapas posteriores al tratamiento para conseguir eliminar las sales de hierro disueltas. Al tratarse de un catalizador sólido, el filtrado de la muestra bastaría para la recuperación del catalizador.

En el presente estudio, se ha seleccionado un catalizador heterogéneo de hierro soportado sobre un soporte síliceo de SBA-15. Como ya se comentó en la introducción, se trata de un material mesoporoso, por lo que los contaminantes podrían quedar adsorbidos en su superficie o en sus poros.

A continuación, se va a realizar un estudio para evaluar la capacidad de adsorción que presenta dicho catalizador. El ensayo se ha realizado sobre agua procedente de la EDAR, reforzándola con 10 mg/L de los fármacos seleccionados. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 24:



**Figura 24.** Estudio capacidad de adsorción por parte del catalizador donde:   
 —■— nicotina, —●— ranitidina, —▲— 4-AAA, —▼— hydrochlorothiazide, —◆— sulfamethaxozol, —◀— carbamazepina, —▶— diclofenaco y —●— gemfibrozil.

Analizando los resultados, sólo se adsorben ligeramente (con porcentajes inferiores al 15%) algunos de los fármacos, en particular el ranitidina, carbamazepina, nicotina y gemfibrozil. El resto de compuestos no presentan adsorción alguna a lo largo del proceso.

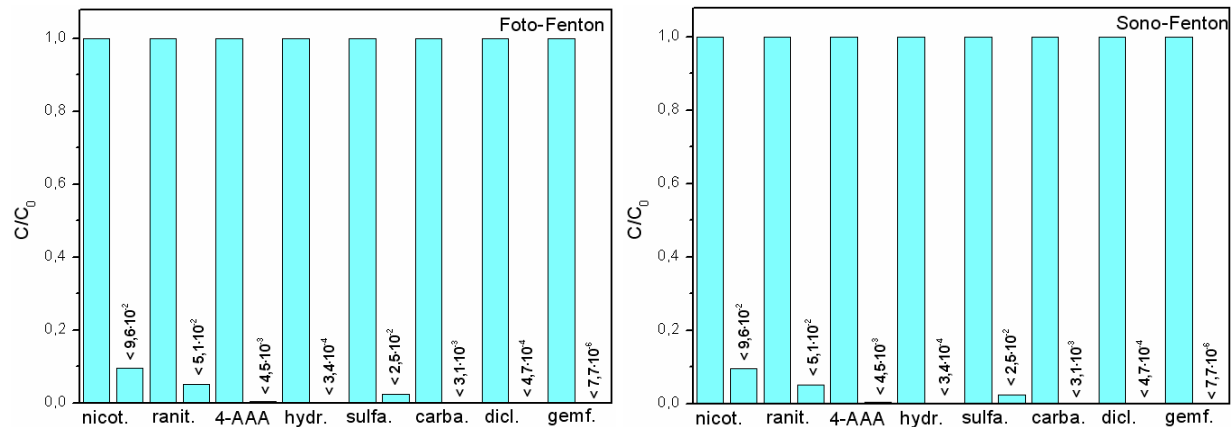
Por tanto, puede decirse que para las reacciones realizadas en el presente trabajo, en las que se han adicionado 10 mg/L de cada uno de los fármacos seleccionados, la desaparición de los mismos no se puede atribuir a un fenómeno de adsorción.

### 5.2.3. Estudio de la degradación de fármacos en aguas naturales del efluente de una EDAR.

En los estudios anteriores, se ha comprobado la eficacia de los procesos Fenton heterogéneos para la eliminación de los fármacos estudiados, especialmente del sistema Foto-Fenton. Por este motivo, se ha llevado a cabo un ensayo con aguas reales procedentes del efluente de la depuradora para analizar la aplicación real de este tipo de técnicas. La principal diferencia con los ensayos anteriores, es que en este caso, los fármacos modelo no se han disuelto en la matriz y se encuentran en la concentración original de este tipo de efluentes, es decir, del orden de ng/L. Estos experimentos se han llevado a cabo con la concentración estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, determinada a partir del COT. La cantidad necesaria a añadir

para dicho efluente era de 135 mg/L. El motivo por el que se han escogido esta concentración es para utilizar una concentración común aunque como se ha comprobado, el sistema Sono-Fenton parecía ser más efectivo con más bajas concentraciones.

A continuación, en las Figura 25, se recogen los resultados de eliminación de cada fármaco tras someterse a procesos de Foto-Fenton y Sono-Fenton, respectivamente.



**Figura 25.** Eliminación de fármacos en un efluente real de una EDAR.

Se observa cómo ambas técnicas presentan una elevada eficacia de eliminación. El Foto-Fenton es más eficaz, no sólo porque consigue reducir el COT en un 74%, sino que además se consume mayoritariamente el  $H_2O_2$  (aprox. 93 %). Sin embargo, cuando se aplica Sono-Fenton, se consigue un porcentaje de degradación de COT más bajo y no se convierte todo el peróxido de hidrógeno del medio (aprox. 26%). Lo que sí se logra con esta técnica es la eliminación casi total de los contaminantes, incluyendo la nicotina y ranitidina.

## 6. Conclusiones

- El sistema Foto-Fenton es más efectivo que el Sono-Fenton a la hora de degradar los fármacos estudiados, independientemente de la matriz acuosa empleada y la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. Este tipo de técnica de oxidación avanzada consigue porcentajes de eliminación próximos al 90 % de todos los fármacos, incluyendo la nicotina, que es el más contaminante más refractario. Además, permite un aprovechamiento máximo del  $H_2O_2$ .
- En el sistema Foto-Fenton la combinación del catalizador de hierro y peróxido de hidrógeno con la radiación UV mejora notablemente la eficacia de degradación de la radiación UV y otras combinaciones más sencillas (UV+cat y UV+  $H_2O_2$ ). Sin embargo, la aplicación combinada del sistema Fenton (catalizador de hierro +  $H_2O_2$ ) y ultrasonidos, no mejora significativamente la eficacia con respecto a la aplicación de US.
- El incremento de la concentración de  $H_2O_2$  en sistemas Foto-Fenton produce un aumento de la efectividad de la degradación, sobre todo en el caso de los contaminantes más refractarios como la nicotina. Por ese motivo, la concentración óptima de  $H_2O_2$  es la estequiométrica. En el caso de sistemas Sono-Fenton, un aumento en la concentración inicial de peróxido de hidrógeno produce un menor aprovechamiento de los radicales hidroxilo ( $OH\cdot$ ) liberados debido a la recombinación de los mismos, de ahí que la concentración óptima de oxidante sea 100 mg/L.
- El efecto matriz es significativo en sistemas Foto-Fenton. La eficacia de degradación es mayor en agua milli-Q, al tratarse de una matriz ultrapura con un contenido muy bajo en sales y carbono disuelto. En sistemas Sono-Fenton, el efecto matriz no es tan significativo.
- Se ha demostrado la eficacia de los sistemas Foto-Fenton y Sono-Fenton en la eliminación de fármacos con concentraciones reales del orden de ng/L en aguas procedentes de efluentes de depuradoras

## 7. Bibliografía

- Alaton I.A., Balcioglu I.A., Bahnemann D.W. “*Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of  $O_3$ ,  $H_2O_2$ /UV-C and  $TiO_2$ /UV-A processes*”. Water Research 2002; 36:1143-1154.
- Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, Radovnikovic A. “*Ozonation and  $H_2O_2$ /UV treatment of clofibrac acid in water: a kinetic investigation*”. J Hazard Mater 2003a; 103:233-46.
- Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, Vogna D. “*Ozonitazion Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and  $H_2O_2$ /UV system*”. Water Research, 2003b; 37: 993-1004.
- Bahnemann D. “*Photocatalytic water treatment: solar energy applications*”. Sol Energy 2004; 77: 445– 459.
- Benatti C.T., Tavares C.R.G.; Guedes T.A. “*Optimization of Fenton’s oxidation of chemical laboratory wastewaters using the reponse surface methodology*”. Journal of Environmental Management 2006; 80: 66-74.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J. y Leal, A.I. “*The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions*”. Water Research, 2001a; 35: 1338.
- Bigda, R.J. “*Consider Fenton’s chemistry for wastewater treatment*”. Chem.Eng. Prog., 1995; 91: 62.
- Buffle MO, Schumacher J, Salhi E, Jekel M, von Gunten U. “*Measurement of the initial phase of ozone descomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system: application to disinfection and pharmaceutical oxidation*”. Water Research, 2006; 40: 1884-94.
- Centi G., Perathoner S., Torre T. y Verduna M.G. “*Catalytic wet oxidation with  $H_2O_2$  of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts*”. Catalysis Today, 2000; 55: 61-69.
- Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. “*Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol*”. Water Research, 2008; 42: 386-94.
- Chedeville O., Tosun-Bayraktar A., Porte C. “*Modeling of Fenton Reaction for the Oxidation of Phenol in water*”. Journal of Automated Methods & Management in Chemistry 2005; 2:31-36.

- Chen Y. y Sirniotis P. “*Enhancement of Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorophenols by Ultrasounds*”. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002; 41: 5958-5965.
- Darlymple OK, Yeh DH, Trotz MA. “*Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis*”. J Chem Technol Biotechnol, 2007; 82: 121-34.
- Díaz- Cruz S., Barceló D. “*Trace organic chemicals contamination in ground water recharge*”. Chemosphere, 2008; 72: 333-342.
- Doll TE, Frimmel FH. “*Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV light*”. Chemosphere, 2003; 52:1757-69.
- Edwards J.O., Curci R. “*Catalytic oxidation with hydrogen peroxide as oxidant*”.1992, Kluwer, The Netherlands.
- Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E.,Rodríguez M. “*Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*”. Water Research, 2002; 36: 1034-1042.
- Faisal M., Abu Tariq M., Muneer M. “*Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspension of titania*”. Dyes and pigments, 2007; 72: 233-239.
- Fatta D, Nikolaou A, Achilleos A, Meric S. “*Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater*”. TrAC Trend Anal Chem , 2007; 26: 513-33.
- Fenton H.J. “*Oxidation of tartaric acid in presence of iron*”. J. Chem. Soc.,1894; 65: 899-910.
- Gallard, H., De Laat, J y Legube, B. “*Influence du pH sur la vitesse d’oxydation de composés organiques par Fe II y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mécanismes réactionnels et modelization*”. New J. Chem., 1998: 263.
- Gogate P.R., Pandit A.B. “*A Review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*”. Advances in Environmental Research 2004 A, 8: 501-551.
- Gogate P.R., Pandit A.B. “*Sonophotocatalytic Reactors for Wastewater Treatment: A critical Review*”. AIChE journal 2004A, 5: 1051-1071.



- Halling- Sorensen B, Nielsen SN, Lanzky PF, Ingerslev F, Luthoft Holten HC, Jorgensen SE. *“Ocurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: a review”*. Chemosphere, 1998; 36: 357-93.
  
- Hartmann J, Bartels P, Mau U, Witter M, Tumpling WV, Hofmann J, y col. *“Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts”*. Chemosphere, 2008; 70: 453-61.
  
- Herrmann JM. *“Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”*. Catalysis Today, 1999; 53(1): 115–29.
  
- Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan I.G. *“Review: Ultrasounds as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications”*. Applied Catalysis B, 2001; Environmental 29: 167-176.
  
- Kang, Y.W. y Hwang, K.-Y. *“Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process”*. Water Research, 2000; 34: 2786.
  
- Kidak R., Ince N.H. *“Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: a review of current research”*. Ultrasonic Sonochemistry, 2006; 13: 195-199.
  
- Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. *“Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes- review article”*. Environment International 2008; xxx-xxx.
  
- Kusic H., Koprivanac N., Loncaric Bozic A., Selanec I. *“Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone- based technologies”*. Chemical Engineering Journal, 2006A; 123: 127-137.
  
- La Farré M., Pérez S., Kantiani L., Barceló D. *“Fate and toxicity of emerging pollutants, their methabolites and transformation products in the aquatic environment”*. Trends in Analytical Chemistry, 2008.
  
- Lazar, K., Calleja, G., Melero, J.A., Martínez, F., Molina, R. *“Influence of synthesis route on the state of Fe species in SBA-15 mesoporous materials”*. Studies of Surface Science and Catalysis. 2004; 154, 805–812.
  
- Lin, S.H. y Lo, C.C. *“Fenton process for treatment of desizing wastewater”*. Water Research, 1997; 31: 2050.

- Luan Z., Maes E.M., van der Heide P.A.W., Zhao D., Czernuszewicz R.S., Kevan L. “*Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15*”. Chem. Mater., 1999B; 11: 3680-3686.
- Mandal A., Ojha K., Asim K. De, Bhattacharjee S. “*Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process*”. Chemical Engineering, 2004; 102: 203-208.
- Martínez Bueno M.J., Agüera A., Gómez M.J., Hernando M.D., García-Reyes J.F., Fernández -Alba, A.R. “*Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater*”. American Chemical Society, 2007; xxx.
- Martínez de Bascarán, G. “*La contaminación emergente*”. Ingeniería Química, 2003; 124-130.
- Matia Ribot, Leonard. “*Contaminantes y Patógenos emergentes. Nuevas necesidades de control*”, 2007.  
<http://www.ruralcat.net/ruralcatApp/documentacio.ruralcat?sectorid=6&tipoIdName=DOCUMENTA C&contentId=30158>.
- Meng Ni, Michael K.H., Leung D., Leung Y.C., Sumathy K. “*A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production*”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007; 11: 401-425.
- Nesheiwat, F.K. y Swanson, A.G. “*Clean contaminated sites using Fenton’s reagent*”. Chem.Eng. Prog., 2000; 96 (4): 61.
- Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C. y Sumathy K. “*A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production*”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007; 11: 401-425.
- Nikolopoulos A.N., Igglessi- Markopoulou O., Papayannakos N. “*Ultrasounds assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol: kinetics and intraparticle diffusion effects*”. Ultrasonics Chemistry, 2006; 13: 92-97.
- Pandit A.B., Kumar S., Kumar M.S. “*Improve reactions with hydrodynamic cavitation*”. Chemical Engineer Progress, 1999; 5: 43-50.

- Pera-Titus M., García-Molina V., Banos M.A., Jiménez J., Esplugas S. “*Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*”. Appl. Catal. B: Environ., 2004; 47: 219-256.
  
- Perez-Estrada LA, Malato S, Gernjak W, Aguera A, Thurman EM, Ferrer I, y col. “*Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway*”. Environ Science Technol 2005a; 39: 8300-6.
  
- Petrovic, M., González, S. y Barceló, D. “*Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*”. Trends in Analytical Chemistry , 2003; 22: 685-696.
  
- Pignatello J.J. “*Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*”. Environmental Sci. Technol., 1992; 26: 944-951.
  
- Plant L., Jeff M. “*Hydrogen peroxide: A potent force to destroy organics in wastewater*”. Chemical Engineering September 1994: EE-16-EE-20.
  
- Preis S., Terentyeva Y. y Rozkov A., “*Photocatalytic oxidation of phenolic compounds in wastewater from oil shale treatment*”. Water Sci. Technol.1997; 35 (4):165–174.
  
- Sánchez –Prado L., Barro R., García-Jares C, Llompарт M, Lores M, Petrakis C y col. “*Sonochemical Degradation of triclosan in water and wastewater*”. Ultrasound Sonochem. 2008, 15: 689-694.
  
- Sedlak, D.L. y Andren, A.W. “*Oxidation of chlorobenzene with Fenton’s reagent*” Environ. Sci. Technol., 1991; 25: 777.
  
- Sushil K., Khetan and Terrence J. Collins. “*Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry*”. Chemical Review, 2007; 107: 2319-2364.
  
- Suslick K.S. Sonochemistry. Science, 1990: 247: 1439-1445.
  
- Tang, W.Z. y Huang, C.P. “*2,4,-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton’s reagent*”. Environ. Technol., 1996; 17: 1371.
  
- Ternes TA, Meisenheimer M, McDowell D, Sacher F, Brauch HJ, Haist-Gulde B, y col. “*Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment*”. Environ Science Technol., 2002; 36: 3855-63.

- Venkatadri, R. y Peters, R.V. “*Chemical oxidation technologies: ultraviolet light hydrogen peroxide, Fenton’s reagent and titanium dioxide assisted photocatalysis*”. Hazard. Waste Hazard. Mater., 1993; 10: 107.
- Yue Y., Gedeon A., Bonardet J-L., D’Espinose J-B., Fraissard J., Melosh N. “*Direct synthesis of Al-SBA-15 mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities*”. Chem. Comm., 1999: 1967-1968.