

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2010/11

Trabajo Fin de Carrera

**ESTUDIO DE LA DEPOSICIÓN DE CATALIZADORES DE
HIERRO SOBRE LAS PAREDES DE UN REACTOR
TUBULAR PARA DEGRADACIÓN DE FÁRMACOS
MEDIANTE PROCESOS FOTO- FENTON HETEROGÉNEOS**

AUTOR: LAURA HERRANZ SÁNCHEZ

DIRECTORES: RAÚL MOLINA GIL

YOLANDA SEGURA URRACA



ÍNDICE

1. RESUMEN	04
2. INTRODUCCIÓN	07
2.1. Problemática medioambiental de los fármacos presentes en aguas residuales	08
2.2. Procesos de oxidación avanzada	10
2.2.1. Tecnologías avanzadas de oxidación no fotoquímicas	11
2.2.2. Tecnologías avanzadas de oxidación fotoquímicas.....	13
3. OBJETIVOS	18
4. METODOLOGÍA	20
4.1. Reactivos.....	21
4.2. Sistema de reacción foto-Fenton.....	24
4.3. Inmovilización de goetita en forma de película sobre la pared interna del reactor foto-Fenton.....	26
4.4. Técnicas de caracterización de la película de goetita.....	27
4.4.1. Análisis visual	27
4.4.2. Cuantificación de la masa del catalizador en el film.....	27
4.4.3. Espectroscopía UV-visible.....	28
4.5. Análisis de las muestras de reacción.....	28
4.5.1. Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).....	28
4.5.2. Medida de carbono orgánico total (COT)	29
4.5.3. Análisis iodométrico del peróxido de hidrógeno	30
4.5.4. Estabilidad del hierro (ICP)	30
5. RESULTADOS	31
5.1. Preparación de la película catalítica de goetita sobre la pared interior del reactor anular.....	32
5.2. Cambios en la película catalítica con la temperatura	36



5.3. Degradación de fármacos mediante reactores foto-Fenton con goetita inmovilizada.....	39
5.3.1. Comparativa entre la eliminación de fármacos en el proceso foto-Fenton y la fotólisis en diferentes condiciones.....	44
5.3.2. Influencia del peróxido de hidrógeno en el proceso foto-Fenton de degradación de fármacos con films de goetita	47
6. CONCLUSIONES	50
7. RECOMENDACIONES.....	53
8. BIBLIOGRAFÍA	55
9. APÉNDICE.....	59
9.1. Análisis visual.....	60
9.1.1.Comparación visual de la deposición de goetita 30 g/L y 15 g/L temperatura de calcinación 200°C.....	60
9.1.2.Comparación visual de la deposición de goetita 30 g/L y 15 g/L temperatura de calcinación 400°C.....	61
9.2. Concentración de cada fármaco. Análisis HPLC.....	64



1.RESUMEN



1. RESUMEN

El presente proyecto se engloba dentro de una línea de investigación del grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la URJC, dedicada al estudio de tratamientos avanzados para eliminar contaminantes emergentes en aguas residuales.

Los fármacos constituyen un grupo de compuestos con gran peligro potencial cuando llegan al medio ambiente. Aunque se han detectado en bajas concentraciones en medios acuosos, se ha comprobado que los tratamientos convencionales en depuradoras no son completamente satisfactorios para su eliminación. Así mismo, su continua introducción en el medio natural puede provocar acumulación en aquellos puntos de descarga de corrientes con estos contaminantes presentes. Los fármacos están diseñados para ser activos contra microorganismos y bacterias incluso a bajas concentraciones, pudiendo causar daños irreparables en los ecosistemas, incluso más allá de los efectos de un único fármaco, cuando se mezcla con otros en lo que se denominaría cócteles químicos.

Los procesos avanzados de oxidación, PAOs, son una alternativa a los tratamientos convencionales que permiten una eliminación al menos parcial de los fármacos, disminuyendo además su toxicidad. En este trabajo, se evalúa un sistema foto-Fenton heterogéneo para la eliminación de seis fármacos diferentes (nicotina, hidroclorotiazida, sulfametoxazol, ranitidina, diclofenaco y 4-AAA) en disolución acuosa. La principal novedad del trabajo consiste en la inmovilización de la goetita, la cual actúa como catalizador foto-Fenton, sobre la pared del reactor como propuesta inicial para diseñar reactores foto-Fenton continuos en los cuales se lleve a cabo un aprovechamiento óptimo de la radiación lumínica.

La inmovilización de la película de goetita se ha realizado mediante el método de inmersión o *dip coating*, y el sistema foto-Fenton ha sido un reactor anular con la lámpara ultravioleta situada axialmente, sin estar contacto con la disolución de fármacos situada en la zona anular. La película de goetita se sitúa sobre la pared interna del reactor.

Se ha estudiado la influencia de diferentes variables en el método de deposición por inmersión (*dip coating*), obteniendo que los mejores recubrimientos, visualmente, son los realizados a velocidades bajas (velocidad 0,121 cm/s) y 15 g/L de concentración de goetita, ya que son los recubrimientos más homogéneos, uniformes, lo suficientemente opacos como para no perder actividad y lo suficientemente translúcidos a la vez para dejar pasar la luz ultravioleta. Con esta velocidad se comprueba además que la pérdida de catalizador es mínima.



Por otro lado, con un único recubrimiento se obtiene una película homogénea y activa en el proceso foto-Fenton. El catalizador inmovilizado es comparable al de goetita suspendido y además es muy estable en el proceso.

Así mismo, se ha estudiado la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en el proceso obteniendo que una concentración del 100 o 50% respecto del estequiométrico es necesario para conseguir los mejores porcentajes de degradación de fármacos en el proceso.



2. INTRODUCCIÓN



2. INTRODUCCIÓN

2.1. Problemática medioambiental de los fármacos presentes en aguas residuales

Los compuestos farmacéuticos constituyen un extenso grupo de compuestos médicos para uso humano y animal los cuales son muy utilizados en todo el mundo. Aunque la concentración de estos compuestos detectada en el medio acuático es baja, su continua emisión constituye un riesgo potencial para los organismos acuáticos y terrestres [1]. Esto ha hecho que en los últimos años estén siendo considerados como un problema medioambiental emergente. En la tabla 1 se clasifican según su actividad terapéutica, los grupos de medicamentos que se encuentran mayormente presentes en el medioambiente [1].

Tabla 1. Tipos de fármacos según su uso terapéutico

Uso terapéutico	Tipo y nombre del medicamento
Antibióticos	Sulfonamidas: sulfametoxazol Fluoroquinolonas: ofloxacín, ciprofloxacín Bacteriostatic: trimethoprim Penicilina: penicilina G
Analgésicos/Antipiréticos	Acetaminophen, diclofenaco, naproxeno, ibuprofeno, ketoprofeno, carbamazepina.
Medicamentos para el sistema nervioso central	Cafeína.
Medicamentos cardiovasculares	Propranolol, atenolol, metoprolol, clofibrac acid, gemfibrozil, fezafibrate
Tratamientos de endocrinología	17 α -ethinylestradiol, estrone, 17 β -estradiol, estriol
Compuestos de ayuda a la absorción de halógenos orgánicos	Lopromide, iomeprol

El destino final de los medicamentos después de su excreción por los humanos o animales a través de la orina o heces, y previo paso por el sistema de las aguas residuales y plantas de tratamiento de aguas residuales, es el suelo, las aguas superficiales y eventualmente la tierra y el agua potable [2]. Además de la excreción metabólica, la deposición de los medicamentos se puede producir debido a su uso en industria, tratamientos médicos, etc. Los compuestos farmacéuticos en veterinaria, por el contrario, contaminan directamente el suelo a través del agua superficial y agua subterránea [1].



Los compuestos farmacéuticos están diseñados para tener un efecto fisiológico en los seres humanos y los animales en concentraciones pequeñas. La persistencia frente a la degradación biológica y su actividad biológica son propiedades claves de estos productos, que se mantienen cuando se liberan al medioambiente como contaminantes. Estos compuestos mantienen su estructura química para realizar su función terapéutica y es por ello que una vez que llegan al medio natural pueden permanecer en él durante un largo tiempo, acumulándose si hay una descarga continua de los mismos. Sus ingredientes activos están seleccionados y diseñados para ser activos contra organismos tales como bacterias, hongos, etc. Muchos de los efectos que tienen estos compuestos sobre el ser humano y sobre los ecosistemas acuáticos no son todavía completamente entendidos, especialmente, si se consideran que coexisten en mezclas con otros compuestos químicos formando los llamados “cócteles químicos” [3 y 4].

Los posibles destinos de los compuestos farmacéuticos una vez que entran en el medioambiente acuático son principalmente tres:

- El compuesto es mineralizado en último lugar dando lugar a dióxido de carbono y agua.
- El compuesto no se degrada debido a su carácter lipofílico o porque es refractario, y es parcialmente retenido en un lodo de sedimentación.
- El compuesto se metaboliza a una molécula más hidrofílica, pasando a formar parte de las aguas residuales. Estos compuestos son los que presentan una mayor persistencia en el medioambiente.

Los fármacos han sido detectados en aguas subterráneas, aguas superficiales, agua potable, océanos, sedimentos y suelos. Ciertas clases de medicamentos como los antibióticos pueden causar un cambio irreversible en el genoma de los microorganismos haciéndoles resistentes en su presencia, incluso a bajas concentraciones. Los compuestos farmacéuticos presentes en el medioambiente constituyen un serio problema debido a que estos compuestos son extremadamente resistentes a la degradación biológica, pueden producir serios problemas de toxicidad y otros efectos a los humanos y a otros seres vivos y además están presentes en concentraciones mínimas, requiriendo entonces herramientas más sofisticadas y métodos analíticos más laboriosos para su determinación [1].

Además, se ha comprobado la existencia de fármacos en efluentes de salida de depuradoras demostrando que los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales no son completamente satisfactorios para su eliminación, siendo necesarias otras tecnologías de eliminación [5].



2.2. Procesos de oxidación avanzada

En la última década, debido al creciente interés por la descontaminación de aguas contaminadas, se han impulsado cada vez más nuevas tecnologías de purificación. La formación de subproductos potencialmente dañinos durante el método de cloración para desinfección de aguas, ha desarrollado una gran preocupación relacionada con el uso de este tipo de procesos. Estos subproductos han demostrado tener propiedades cancerígenas y mutaciones genéticas en los mamíferos. Otros procesos comerciales como la ozonización y otros, reducen los subproductos producidos por la cloración (cloroformo, bromodiclorometano, entre otros) pero producen otros subproductos de carácter tóxico (óxido nítrico, ácido nítrico, entre otros). Las *Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs)* han surgido como una alternativa a este tipo de tratamientos problemáticos [5]. Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos que producen cambios profundos en la estructura química de los contaminantes; involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, como el radical hidroxilo (HO^{\bullet}), el cual posee efectividad para la oxidación de materia orgánica y posee propiedades adecuadas para atacar a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 [6].

Algunas ventajas de las tecnologías avanzadas de oxidación son las siguientes:

- No sólo cambian la fase del contaminante sino que además lo transforman químicamente.
- Normalmente consigue la mineralización completa del contaminante.
- Son métodos útiles para la eliminación de contaminantes refractarios.
- Se eliminan con ellos contaminantes que se encuentren en baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción y si se forman es a bajas concentraciones.
- Mejoran las propiedades organolépticas (sabor, textura, olor) del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

En los últimos 30 años, se ha desarrollado el interés por estos procesos debido a dos razones: la gran diversidad de tecnologías que suponen y las áreas de aplicación potencial. Los PAOs incluyen fotocatalisis homogénea y heterogénea basada en la actuación de la radiación UV o visible, electrólisis, ozonización, reactivo Fenton, ultrasonidos y oxidación de aire húmedo, entre otros. Procesos menos convencionales serían la radiación ionizante y la irradiación con microondas [6].

Dependiendo de las propiedades del agua residual que se trata y de los objetivos que se buscan, PAOs pueden ser aplicados o bien solos o acoplados con otros procesos fisicoquímicos o biológicos. Los procesos acoplados suelen ser conceptualmente beneficiosos mejorando así la eficiencia [5].

Existe un creciente interés en el uso de los PAOs para la eliminación de compuestos farmacéuticos de aguas tal y como se demuestra en el creciente número de artículos publicados en los últimos años. El concepto de acoplamiento de los procesos de oxidación avanzada como una etapa de pre-tratamiento para aumentar la biodegradabilidad y reducir la toxicidad ha ganado mucha atención en los últimos años [1].

Una de las clasificaciones de los procesos de oxidación avanzada más utilizada se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 2. Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación.

Tecnologías avanzadas de oxidación	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Procesos fotoquímicos
Ozonización con peróxido de hidrógeno	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica-Ultrasonidos	
Oxidación en aguas sub/ y supercrítica	

2.2.1. Tecnologías avanzadas de oxidación no fotoquímicas

A continuación, se resumen los procesos de oxidación avanzada más característicos que no emplean radiación lumínica para la producción de especies oxidantes.



- **Ozonización en medio alcalino:** El ozono puede reaccionar de forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva. Es un oxidante fuerte capaz de participar en numerosas reacciones químicas con sustancias inorgánicas y orgánicas. Las reacciones con ozono se pueden producir por dos mecanismos: las reacciones directas, muy selectivas, atacan a dobles enlaces y algunos grupos funcionales, y las reacciones indirectas, consecuencia de la acción de los radicales hidroxilos resultantes de la descomposición del ozono en el agua [6, 7, 8 y 9].
- **Ozono/H₂O₂:** Este proceso transforma los contaminantes en compuestos más simples. El proceso es caro pero rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8 [6 y 7].
- **Reactivo de Fenton:** Este proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de radicales hidroxilo. El Fe(II) es abundante y no tóxico y el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo [6, 10 y 11].
- **Oxidación electroquímica:** La aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados en agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de radicales hidroxilo, que oxida luego la materia orgánica. La eficiencia del sistema puede mejorarse por agregado de Fe(II), y el proceso se conoce como electro-Fenton. [6 y 12].
- **Radiólisis γ y procesos con haces de electrones:** Se basan en la generación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros por exposición de las aguas a tratar a haces de partículas másicas y ondas electromagnéticas de alta energía. El método es ideal para el tratamiento de compuestos orgánico volátiles (COVs) y semivolátiles en aguas subterráneas, residuales, potables y lixiviados [6].
- **Plasma no térmico:** El plasma es considerado el cuarto estado de la materia que contiene iones y electrones libres (gas eléctrico). El plasma puede generarse, en forma no térmica, por una descarga eléctrica o bombardeo de un gas con un haz de electrones de alta energía; la energía de los electrones en el plasma es de unos 10eV, lo que equivale a temperaturas elevadas. Estos plasmas son buenas fuentes de especies reactivas altamente reductoras y oxidantes [6].



- **Descarga electrohidráulica (ultrasonidos):** Esta tecnología usa ultrasonidos de alta potencia (de 15kHz hasta 1MHz) y se aprovecha la cavitación electrohidráulica, es decir, el crecimiento y colapsado cíclico de burbujas de gas. El gas implosiona y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas. La degradación de la materia orgánica por sonolisis ocurre a través de tres procesos: reacciones de agua supercrítica, pirólisis directa y reacciones con los radicales generados por la reacción térmica, o por reacciones en presencia de oxígeno. Es una técnica muy competitiva y simple [6 y 13].
- **Oxidación en agua sub/ y supercrítica:** Permiten la oxidación de los contaminantes en una mezcla en agua con oxígeno o aire, a altas presiones y temperaturas [6 y 14].

2.2.2. Tecnologías avanzadas de oxidación fotoquímicas

Las tecnologías avanzadas de oxidación fotoquímicas emplean una radiación lumínica para favorecer la generación de radicales hidroxilo. Algunas de las ventajas de estos procesos son:

- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno.
- Evita el uso de ozono, o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de grandes tanques y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.
- Evita cambios de pH drásticos.
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.
- Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar radicales hidroxilo.

A continuación se resumen las tecnologías avanzadas de oxidación fotoquímicas más relevantes:

- **Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV):** Aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores a 190 nm. Las especies oxidantes y reductoras que se generan pueden llevar a cabo simultáneamente reducciones y oxidaciones. El proceso posee alta eficiencia por la



intensidad de la iluminación y la alta sección eficaz de absorción del agua a las longitudes de onda usadas [6 y 15].

- **UV/H₂O₂:** Se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. El oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en algún lugar [6].
- **UV/O₃:** La irradiación del ozono en agua produce agua oxigenada en forma cuantitativa. El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez generando radicales hidroxilo y reacciona con el exceso de ozono. Es el mejor método para el tratamiento de PCBs. Se puede utilizar la combinación UV/H₂O₂/O₃ que acelera el proceso térmico. La adición de luz al proceso produce un aumento neto de la eficacia. Estos procesos han demostrado ser muy efectivos para la descontaminación de aguas subterráneas y remediación de suelos [6].
- **Fotocatálisis heterogénea:** La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, etc. Estos materiales son económicamente asequibles y pueden excitarse con luz de no muy alta energía [6 y 15].

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO₂, el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano [6 y 15].

Es una tecnología emergente con ventajas claves incluyendo la operación en condiciones ambiente así como el hecho de que el catalizador en sí es barato, comercialmente disponible y hay varias formas cristalinas con distintas características, además no es tóxico y es químicamente estable. Desde un punto de vista económico, la fotocatalisis heterogénea puede beneficiarse del uso de fuentes de energía renovables. En esta dirección, la fotocatalisis solar ha ganado una atención considerable como se deduce de algunos estudios [15, 16, 17 y 18].



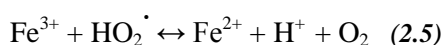
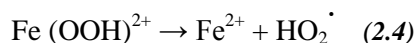
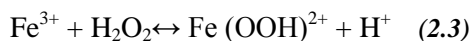
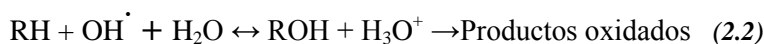
La fotocatalisis homogénea supone un impacto medioambiental menor que los procesos heterogéneos [1].

- **Ferrioxalato y otros complejos de Fe(III):** En presencia de ciertos ligandos orgánicos tales como ácidos carboxílicos, el Fe(III) puede formar complejos estables o pares iónicos asociados que exhiben bandas de transferencia de carga de ligando al metal en el espectro UV-visible, son fotoquímicamente activos y generan Fe(II) por irradiación [6].
- **Foto-Fenton:** Los procesos Fenton en sus diferentes modalidades (proceso Fenton convencional, proceso foto-Fenton y proceso sono-Fenton) son de los métodos más usados como tratamientos de descontaminación de aguas y suelos. Los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización y debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante (proceso foto-Fenton). Este proceso cuenta con una serie de ventajas como son que la fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+} es una fuente adicional de OH^\cdot , permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible, las concentraciones de Fe^{2+} a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción Fenton convencional y si se usan radiaciones menores que 250 nm, se puede aprovechar la producción de OH^\cdot por fotólisis del H_2O_2 [10 y 11].

En el proceso Fenton convencional, en ausencia de luz, la reacción espontánea que tiene lugar es [6]:

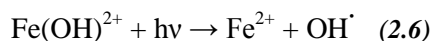


A continuación, los radicales hidroxilo pueden atacar la materia orgánica (reacción 2.2) mientras que el Fe^{3+} final sigue un ciclo que culmina con la regeneración del Fe^{2+} según las reacciones 2.3, 2.4 y 2.5.





Los procesos Fenton pueden mejorar su eficacia en la degradación de compuestos refractarios en medio acuoso mediante la aplicación de radiación ultravioleta ($\lambda > 360\text{nm}$), debido a la descomposición de especies de Fe^{3+} hidratadas fotoactivas capaces de generar radicales hidroxilo adicionales a la disolución. La reacción principal del proceso foto-Fenton sería la siguiente:



Este método es eficiente pero tiene una desventaja ya que debe agregarse la cantidad de H_2O_2 óptima inicial y mantener condiciones ácidas ($2 < \text{pH} < 4$). Ajustando las condiciones de trabajo correctamente, las reacciones foto-Fenton pueden ser convenientemente empleadas para tratar microcontaminación causada por compuestos farmacéuticos en aguas superficiales así como en efluentes industriales [6].

La concentración de peróxido de hidrógeno influye de forma activa en el proceso ya que el aumento de la concentración provoca un aumento en la degradación de la materia orgánica presente. Es por ello que se necesita una cantidad óptima inicial de peróxido de hidrógeno ya que si no se pueden producir reacciones secundarias reduciendo entonces la eficacia del proceso. Además, es muy importante utilizar una relación adecuada de $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ en el proceso, debido a que los iones férricos y el agua oxigenada no sólo reaccionan para formar radicales hidroxilo sino también para atrapar a los radicales OH^{\cdot} .

El uso de sales férricas y ferrosas, normalmente sufren dos desventajas asociadas con el rango tan estrecho de pH en la operación para evitar la formación y la siguiente precipitación de oxihidróxidos de hierro y la necesidad de separar los iones disueltos de la solución tratada, requiriendo entonces, este proceso posterior de coagulación-floculación y precipitación de lodos de hierro. Es por ello que la inmovilización del catalizador Fenton en una matriz heterogénea podría permitir su uso en condiciones de pH no controladas así como su transformación del efluente tratado. Este es, probablemente, un paso hacia la dirección correcta para futuras investigaciones [1].

El proceso foto-Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este proceso, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados [19]. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como



hexadecano o Dieldrin. También se ha aplicado exitosamente el proceso Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados [6 y 20].

En general, hay dos tipos de catalizadores foto-Fenton heterogéneos que se usan en la degradación de compuestos orgánicos. Uno es el catalizador suspendido y el otro es el catalizador fijado. Comparado con el catalizador suspendido, la mayor ventaja del catalizador fijado está en el hecho de que después del tratamiento del agua residual, la separación de este catalizador de la solución de reacción no es necesaria. Sin embargo, este tipo de catalizadores supone una disminución de la actividad foto-catalítica debido al decrecimiento del área superficial específica. El primer catalizador desarrollado en forma de película fue el hierro-Nafion [21], el cual mostró actividad en la reducción de la concentración de tinte presente en aguas residuales. Sin embargo, la desventaja de este catalizador es que es demasiado caro para ser aplicado en tratamientos industriales de aguas residuales ya que el precio de la película de Nafion es superior a 2000 \$/kg [22]. Recientemente, laponita y bentonita a base de arcilla de nanocompuestos de hierro ha sido desarrollada como un catalizador foto-Fenton en película [23]. *Feng J y col.* Observan que los catalizadores de bentonita en película presentan una alta actividad foto-catalítica comparable al catalizador en polvo en la degradación de tintes en disolución acuosa, una estabilidad térmica alta, un bajo coste, lo que le hace buen candidato para la industria del tratamiento de aguas residuales [23]. De cualquier modo, en muchos casos se atribuye la actividad de los catalizadores en película a su capacidad de liberación de hierro al medio, siendo la contribución del catalizador homogéneo a la actividad final muy elevada o casi total [24].

En este trabajo se va a estudiar un método para preparar películas de goetita sobre un reactor foto-Fenton y su aplicación en la degradación de mezclas de fármacos en disolución acuosa. El método de preparación se ha basado en el descrito en bibliografía para la deposición de películas de dióxido de titanio en reactores tubulares fotocatalíticos [25], adaptado al proceso foto-Fenton. El objetivo es obtener un catalizador activo en el proceso evitando la necesidad de una etapa posterior de eliminación del catalizador sólido (sedimentación, filtración, etc.) al estar inmovilizado en el propio reactor foto-Fenton.



3.OBJETIVOS



3. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es evaluar la actividad de un sistema foto-Fenton basado en goetita inmovilizada en forma de película en el reactor en la degradación de fármacos en disolución acuosa.

La primera parte del trabajo se centrará en el método de preparación de la película de goetita inmovilizada en el reactor. La goetita se inmoviliza en forma de película sobre la pared interna de un reactor anular mediante recubrimiento por inmersión en suspensiones de goetita, de modo que se va a estudiar la influencia de diferentes variables en la calidad de la película obtenida.

Las variables que se van a estudiar se enumeran a continuación:

- *Concentración de la suspensión de goetita:* Debe prepararse una suspensión en la cual no se aprecie deposición de partículas, ni agrupamiento o aglomeración de ellas, es decir, deben permanecer en suspensión aproximadamente 4-5 minutos. La concentración de la suspensión de goetita afecta a la viscosidad lo que determina también la adhesión de las partículas de goetita sobre el tubo.
- *Velocidad de extracción del tubo con la película de goetita impregnada:* la velocidad de impregnación del catalizador en el reactor influye en las características de la deposición de modo que se buscará aquel recubrimiento que sea más homogéneo y uniforme.
- *Número de capas o recubrimientos:* esta variable se relaciona con la cantidad de óxido que puede quedar depositado sobre el reactor, de modo que influirá directamente en la cantidad de luz que puede atravesar la película de catalizador.
- *Temperatura de calcinación:* determina el estado del óxido de hierro (goetita o hematita).

Las condiciones que permiten obtener una película de goetita inmovilizada homogénea, sin deposiciones ni zonas sin catalizador se usan para preparar tubos que posteriormente se prueban en la degradación de seis fármacos.

Finalmente, con la película en condiciones óptimas se hará un estudio de la influencia de la concentración de agua oxigenada en la eficacia del proceso.



4.METODOLOGÍA

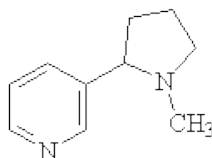
4. METODOLOGÍA

En este apartado se recogen todos los reactivos y materiales utilizados en este proyecto, así como la metodología y procedimientos empleados.

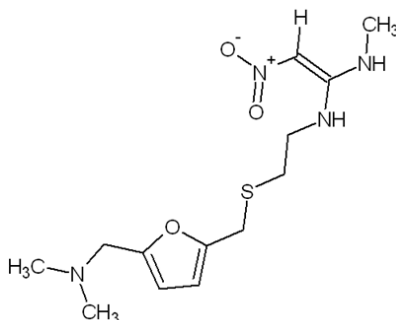
4.1. Reactivos

Los reactivos empleados en el desarrollo del proceso experimental se enumeran a continuación:

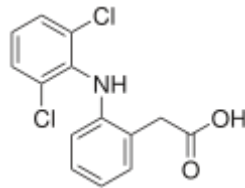
- Para preparar la deposición del catalizador se prepara una disolución acuosa de goetita. La goetita empleada para la preparación de las disoluciones, suministrada por Manuel Riesgo S.A, se encuentra en polvo y tiene una superficie específica de $18 \text{ m}^2/\text{g}$, así como una distribución de tamaño de partícula de $0,7 \mu\text{m}$ y una aglomeración en suspensión acuosa de tamaño entre 20 y $100 \mu\text{m}$.
- Los fármacos elegidos para el estudio de la mineralización de los mismos son:
 - *Nicotina*: La nicotina es un compuesto orgánico, un alcaloide encontrado en la planta del tabaco (*Nicotiana tabacum*), con alta concentración en sus hojas.



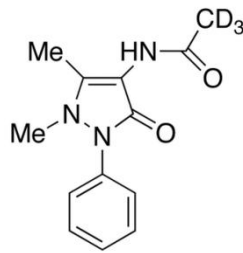
- *Ranitidina*: histamina que inhibe el ácido del estómago. Es comúnmente usado en el tratamiento de la úlcera péptica, enfermedad (PUD) y reflujo gastroesofágico (ERGE). La ranitidina también se utiliza junto con fexofenadina y otros antihistamínicos para el tratamiento de enfermedades de la piel como ronchas.



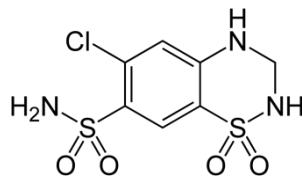
- *Diclofenaco*: esteroide para reducir la inflamación y analgésico para reducir el dolor en enfermedades como la artritis aguda o lesiones.



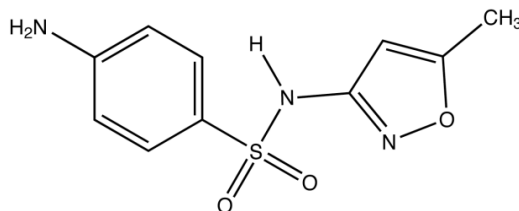
- *Acetamidoantipirina*: es un antipirético.



- *Hidroclorotiazida*: droga diurética que actúa inhibiendo la capacidad de retención de agua en los riñones. Esto reduce el volumen de la sangre, disminuyendo el retorno venoso al corazón y se cree que disminuye la resistencia vascular.



- *Sulfametoxazol*: Es un antibiótico. Su actividad principal es contra las formas susceptibles de *Streptococcus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Haemophilus influenzae* y otros. Se utiliza comúnmente para tratar infecciones del tracto urinario. Además se puede utilizar como una alternativa a la amoxicilina. También puede usarse para tratar la toxoplasmosis.





Los laboratorios suministradores de cada fármaco se presentan en la tabla 3:

Tabla 3. Fármacos utilizados en el desarrollo experimental.

Fármacos	Laboratorio
Nicotina	Sigma-Aldrich
Ranitidina	Sigma-Aldrich
Diclofenaco sal de sodio	Sigma-Aldrich
Acetamidoantipirina	Alfa Aesar
Hidroclorotiazida	Sigma-Aldrich
Sulfametoxazol	Sigma-Aldrich

- Para mantener las condiciones ácidas en el proceso foto-Fenton se utiliza ácido sulfúrico y para potenciar la oxidación de los fármacos se emplea el peróxido de hidrógeno. Las características de ambos reactivos se muestran en la tabla 4.

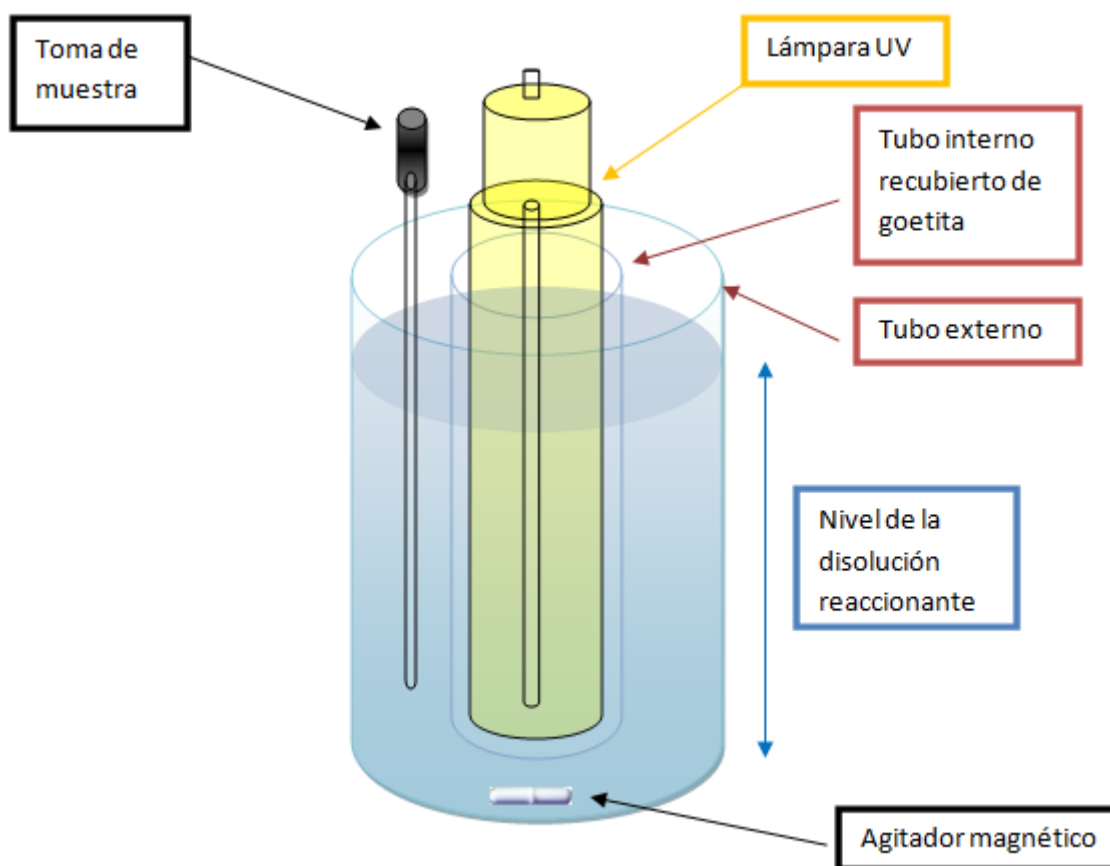
Tabla 4. Características del ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Laboratorio
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98%	Scharlab
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	30%	Scharlab

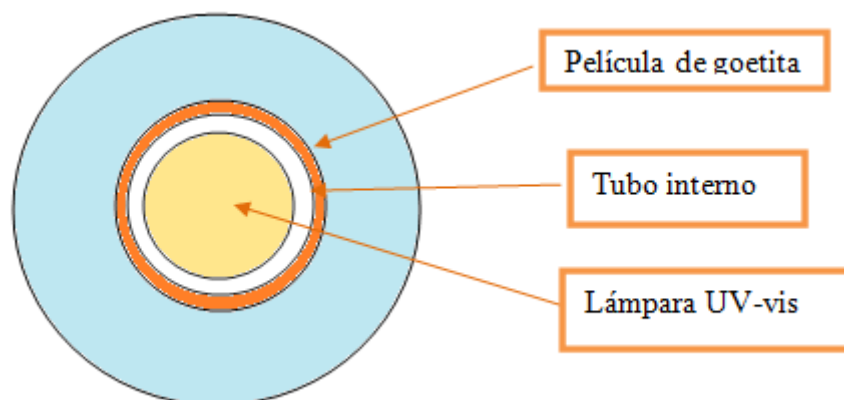
4.2. Sistema de reacción foto-Fenton.

El sistema de reacción foto-Fenton utilizado consta de un reactor tubular anular discontinuo en posición vertical, como el que se muestra en la figura 1. La disolución de fármacos a tratar se sitúa en la zona anular mientras que el catalizador se encuentra soportado en la pared interior (pared externa del tubo interno del reactor). La lámpara UV-vis (de mercurio de media presión, Heraeus TQ-150) empleada se encuentra en el eje axial del reactor sin estar en contacto con la suspensión. La lámpara se encuentra rodeada por una camisa de cuarzo por la que circula una disolución acuosa de sulfato de cobre que evita el sobrecalentamiento de la suspensión y bloquea la radiación a longitudes de onda menores de 313 nm, para estudiar una posible aplicación en un futuro de la radiación solar para la degradación de compuestos orgánicos y reducir, de esta manera los costes energéticos del proceso.

La disolución reaccionante se mantendrá en agitación mediante un agitador magnético.



a)



b)

Figura 1. Representación del reactor foto-Fenton. a) Vista lateral, b) Vista superior.

En un ensayo típico de la reacción se introduce en el reactor una disolución reaccionante (fármacos) de 0,4 litros, bajo condiciones ácidas (pH 3) añadiendo ácido sulfúrico y con la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno para potenciar la oxidación de los fármacos. La reacción tiene una duración típica de 6 horas de modo que se toma una muestra cada hora, se filtra y se caracteriza, tal y como se describe más adelante.

Para conocer cuál es la cantidad de peróxido de hidrógeno que se debe utilizar en reacción, es necesario medir la cantidad de carbono total de la disolución de los seis fármacos inicialmente (antes de poner reacción). Una vez se tiene la cantidad de carbono orgánico (COT) de la muestra, se pueden calcular los miligramos de peróxido de hidrógeno que son necesarios. Para ello se tiene en cuenta la estequiometría de la reacción 4.1:



$$x(\text{mg carbono total}) \cdot \frac{Pm(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 2}{Pm(\text{C})} = x \cdot \frac{34\text{g/mol} \cdot 2}{12\text{g/mol}}; (\text{mg H}_2\text{O}_2) \quad (4.2)$$

Hay que tener en cuenta que el peróxido de hidrógeno se encuentra con una pureza del 30% por ello la cantidad de peróxido de hidrógeno que se necesitará en realidad será mayor de la calculada anteriormente:

$$\text{mg H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{100}{30} = \text{mg H}_2\text{O}_2 \quad (4.3)$$



Finalmente, teniendo en cuenta la densidad, se obtiene el volumen necesario de peróxido de hidrógeno.

$$\frac{g H_2O_2}{\frac{1,11gH_2O_2}{mL}} = mL H_2O_2 \quad (4.4)$$

4.3. Inmovilización de goetita en forma de película sobre la pared interna del reactor foto-Fenton.

La inmovilización de la goetita se realiza mediante el método de recubrimiento descrito por *Van Grieken y colaboradores [25]*, para el dióxido de titanio adaptada para la suspensión de goetita.

En primer lugar, el tubo interior del reactor se lava con agua y jabón y se sumerge en un baño de ultrasonidos de 30 kHz durante 30 minutos. A continuación, los tubos se introducen en un baño de potasa/ isopropanol durante 24 horas. El objetivo no es solo limpiar bien la superficie, sino que además, dado que el punto isoeléctrico de la sílice (SiO_2) se encuentra entre 1,7 y 3,5, si el tubo se introduce en un baño de potasa, el pH estaría por encima del punto isoeléctrico de la sílice con lo cual esto le confiere al tubo una determinada carga negativa. Por otra parte, la suspensión de goetita en la que sumerge el tubo tiene un pH menor (~ 6) que el punto isoeléctrico de la goetita ($\sim 8,5$) con lo cual le confiere una determinada carga positiva. Esta diferencia de naturalezas en las cargas facilitaría la deposición de goetita en el tubo.

Transcurridas las 24 horas los tubos se aclaran con agua milli-Q y se procede a su secado en una estufa a $110^\circ C$ durante 10 minutos. Una vez llevados a cabo los pasos anteriores se procede al recubrimiento. Para ello se sumerge el tubo en una suspensión de goetita de concentración conocida (15g/L ó 30 g/L) y después de 1 minuto se extrae a velocidad constante de forma controlada mediante un brazo mecánico. Se prueban cuatro velocidades diferentes tal y como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Velocidades de extracción del tubo con el catalizador impregnado.

Velocidad nº	Velocidad (cm/s)
0	0,074
1	0,121
2	0,192
3	0,368



Los tubos se secan durante 24 horas y se calcinan, y finalmente se lavan para eliminar restos poco adheridos. La calcinación se realiza mediante una rampa de calentamiento de 5°C/minuto hasta 200°C, manteniendo esta temperatura durante un tiempo de 2 horas. Además, se estudia la influencia de la temperatura de calcinación subiendo esta temperatura hasta 400°C con el objetivo de cambiar la naturaleza de la película de óxido de hierro.

Este proceso se repite tantas veces como recubrimientos se deseen, aumentando en cada paso la cantidad y grosor de la película así como su opacidad.

El objetivo es encontrar un recubrimiento adherente, compacto, uniforme, homogéneo, resistente pero lo suficientemente translúcido como para dejar pasar la luz ultravioleta en la reacción.

4.4. Técnicas de caracterización de la película de goetita.

4.4.1. Análisis visual

Para el estudio de la calidad del recubrimiento se realiza un análisis visual de modo que se deben observar si hay presencia de deposiciones de partículas en *clusters* o aglomeradas, si la capa es translúcida, si es uniforme, y el color que tiene. Para mostrar las diferencias entre unos recubrimientos y otros resultará útil la realización de fotografías a través de las cuales se realizarán las comparaciones pertinentes. Es importante obtener una película homogénea, de espesor estable (sin deposiciones ni zonas limpias) para un aprovechamiento óptimo de la luz en el reactor. Estas fotografías se muestran en el apartado 9.1 del Apéndice.

4.4.2. Cuantificación de la masa del catalizador en el film

Se llevará a cabo una medida del peso del tubo antes y después del recubrimiento (tras el lavado final que se realiza tras la calcinación). Mediante este análisis se podrá determinar la cantidad de sólido que se ha quedado depositado y comprobar así el éxito del método de preparación. Así mismo, se puede determinar después de calcinar, la fortaleza del anclaje $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ para minimizar pérdidas de catalizador al medio durante las reacciones foto-Fenton.



4.4.3. Espectroscopía UV-vis

Dada la configuración del reactor foto-Fenton, es necesario asegurar una buena transmisión de la luz hacia la zona de reacción donde el catalizador, el agua oxigenada y los fármacos se encuentran en contacto.

La espectroscopía UV-vis permite medir la absorción de la luz incidente y por lo tanto, la transmitancia sobre los tubos recubiertos, determinando la relación entre el grosor de capa máxima y la transmitancia suficiente para producir la reacción.

La transmitancia se relaciona con la absorbancia A mediante las dos expresiones equivalentes siguientes:

$$A = -\log_{10}T = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (4.5)$$

$$A = 2 - \log_{10}T\% \quad (4.6)$$

De estas expresiones se deriva que para valores de absorbancia mayores a 2, la transmitancia es menor al 1%. En estos casos, la fracción de luz que atraviesa el tubo con el recubrimiento de catalizador es muy pequeña, lo que deja de ser efectiva en reacción.

Los análisis se realizan en un equipo CARY-UV, con un sistema de portamuestras adaptado para los tubos en un rango de longitud de onda de 320 a 600 nm. Por debajo de 310 nm, el vidrio soporte sobre el que se deposita la goetita absorbe el 100% de la radiación.

4.5. Análisis de las muestras de reacción

Las muestras de reacción del sistema foto-Fenton se someten a diferentes análisis para determinar la eficacia en la eliminación de los fármacos, en la mineralización, consumo de peróxido de hidrógeno y estabilidad del hierro inmovilizado en la pared.

4.5.1. Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)

Para la cuantificación y detección de los fármacos se utiliza la cromatografía de líquidos de alta resolución. Se utiliza un cromatógrafo modelo Prostar de la casa Varian dotado con un detector de



diodo de array y una columna Phenomenex Gemini (150 x 3 mm). La fase móvil es una mezcla de acetonitrilo/ácido fórmico 20 mM, con un caudal de 0,5 mL/min.

La nicotina se cuantifica a una longitud de onda de 254 nm, y el resto de fármacos a 275 nm, que corresponde a la máxima señal para todos ellos, en el rango de longitudes de onda entre 200 y 400 nm.

4.5.2. Medida de carbono orgánico total (COT)

La técnica instrumental del carbono orgánico total es uno de los análisis más eficaces e imprescindibles para evaluar el grado de mineralización de los contaminantes. Mediante este análisis se mide la cantidad de carbono orgánico presente en una alícuota por diferencia entre la medida de carbono total (CT) y carbono inorgánico (CI).

En la determinación del Carbono Orgánico Total (COT), se utiliza el equipo SHIMADZU-TOC-V, el cual está provisto de un catalizador oxidante de platino y de un detector infrarrojo no dispersivo.

Como ya se ha mencionado, la medida del COT es indirecta, por diferencia entre el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI), los cuales se pueden determinar directamente.

Para la medida del carbono total se introduce una muestra en una cámara de combustión a alta temperatura (680°C) con un catalizador de platino, y se hace pasar una corriente de aire rico en oxígeno. Todo el carbono presente se oxida a CO₂, que es medido en un analizador de infrarrojos no dispersivo.

Para la medida del carbono inorgánico se inyecta la muestra en una cámara de reacción con H₃PO₄. Bajo estas condiciones ácidas el CI presente en forma fundamentalmente de carbonato y bicarbonato se convierte en CO₂ y se mide de nuevo en el analizador de infrarrojos no dispersivo.

Finalmente, el COT se cuantifica por diferencia entre estos dos valores:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \text{ (mg/L)} \quad (4.7)$$

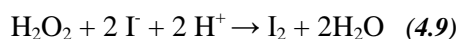
La conversión del COT de los compuestos se lleva a cabo según indica la ecuación 4.8:



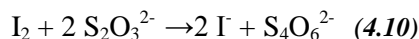
$$X_{COT}(\%) = \frac{COT_{inicial} - COT_{residual}}{COT_{inicial}} \cdot 100 \quad (4.8)$$

4.5.3. Análisis iodométrico del peróxido de hidrógeno

La cantidad de peróxido de hidrógeno que hay presente en cada muestra se determinará mediante valoración iodométrica. Sobre una muestra conocida que contiene peróxido de hidrógeno se añade KI (20g/L) y 10 mL de H₂SO₄ 2N. El KI reacciona con el peróxido de hidrógeno según la reacción 4.9:



El I₂ formado se determina mediante valoración con tiosulfato sódico de concentración conocida a través de la reacción 4.10:



Todas las reacciones son equivalente a equivalente y se puede determinar la normalidad de la muestra de agua oxigenada, y de ahí la concentración (mg/L).

4.5.4. Estabilidad del hierro (ICP)

Una de las ventajas fundamentales de la catálisis heterogénea es evitar etapas posteriores de sedimentación, coagulación y floculación para eliminar el hierro disuelto. Para ello es imprescindible que el hierro soportado no sea fácilmente lixiviable. La estabilidad del hierro se determina mediante la concentración de hierro disuelto al final de la reacción por espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplada por inducción (ICP-AES) en un equipo Varian AX.



5.RESULTADOS



5. RESULTADOS

5.1 Preparación de la película catalítica de goetita sobre la pared interior del reactor anular

El procedimiento para la preparación de la goetita inmovilizada es el *dip coating* o deposición por inmersión. Una variable fundamental en este proceso es la concentración de la suspensión de goetita inicial, que determina la viscosidad y la dificultad a fluir de la suspensión sobre el tubo durante la extracción. Otra variable importante es la velocidad de extracción que modifica el rozamiento en la interfase suspensión/superficie del tubo, pudiendo modificar la película formada. En la tabla 6 se muestra la cantidad de goetita inmovilizada al final del proceso, cuando se emplean dos suspensiones diferentes de goetita y cuatro velocidades de extracción.

Tabla 6. Datos de masa del catalizador soportado en el tubo en cada recubrimiento con una temperatura de calcinación de 200°C.

Masa de catalizador final en el tubo después de cada recubrimiento (g)								
	Goetita 15 g/L – T ^a calcinación = 200°C				Goetita 30 g/L – T ^a calcinación = 200°C			
Velocidad	Recub.1	Recub.2	Recub.3	Recub.4	Recub.1	Recub.2	Recub.3	Recub.4
0	0,0068	0,0109	0,0149	0,0189	0,0073	0,0168	0,0225	0,0274
1	0,0079	0,0116	0,0154	0,0182	0,0082	0,0187	0,0235	0,0320
2	0,0047	0,0094	0,0117	0,0119	0,0073	0,0161	0,0205	0,0266
3	0,0005	0,0069	0,0085	0,0107	0,0066	0,0173	0,0212	0,0262

En general, a mayor concentración de la suspensión inicial de goetita, aumenta la cantidad de sólido depositado sobre el tubo. Esta conclusión se obtiene comparando los valores para las diferentes concentraciones de suspensión de goetita con lo cual con 30 g/L se aprecia una mayor cantidad de sólido depositado.

A continuación se representa la masa de catalizador depositado frente a la velocidad de extracción del tubo para cada concentración de la suspensión inicial de goetita (figura 2).

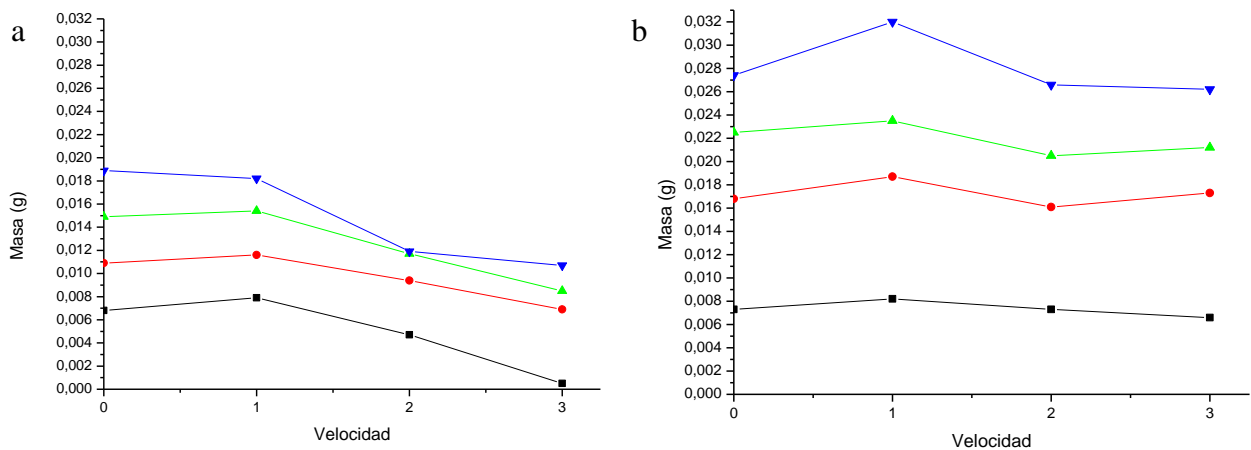


Figura 2. Representación de la masa de sólido depositado frente a la velocidad de extracción del tubo para una concentración de la suspensión de goetita de 15g/L (a) y 30 g/L (b). (■ 1, ● 2, ▲ 3 y ▼ 4 recubrimientos).

Si se comparan las velocidades de extracción del tubo de la suspensión de goetita se observan tendencias claras. A velocidad 3 y concentración 15 g/L se deposita muy poco ya que el tubo se extrae muy rápido y la viscosidad de la suspensión es inferior que a 30g/L al tener una menor concentración.

Al incrementar el número de recubrimientos, aumenta la cantidad de sólido depositado tal y como se observa en la tabla 6. A partir del segundo recubrimiento, cada vez se deposita menos masa en cada paso. Así, por ejemplo, para 30 g/L en cada ciclo se deposita 0,0073-0,0095-0,0057-0,0049 y en el caso de tener una concentración de 15g/L, la tendencia es la siguiente 0,0068-0,0041-0,00395-0,00405. En cualquier caso, la concentración y la velocidad influyen notablemente en la cantidad de la masa depositada.

Las dos variables mencionadas tienen también un efecto importante en la homogeneidad de la película la cual disminuye a altas velocidades. A modo de ejemplo en la figura 3 se muestra la fotografía de los tubos preparados con una suspensión de goetita de 15 g/L y los tubos preparados con una suspensión de 30 g/L, en ambos casos a diferentes velocidades de extracción del tubo.

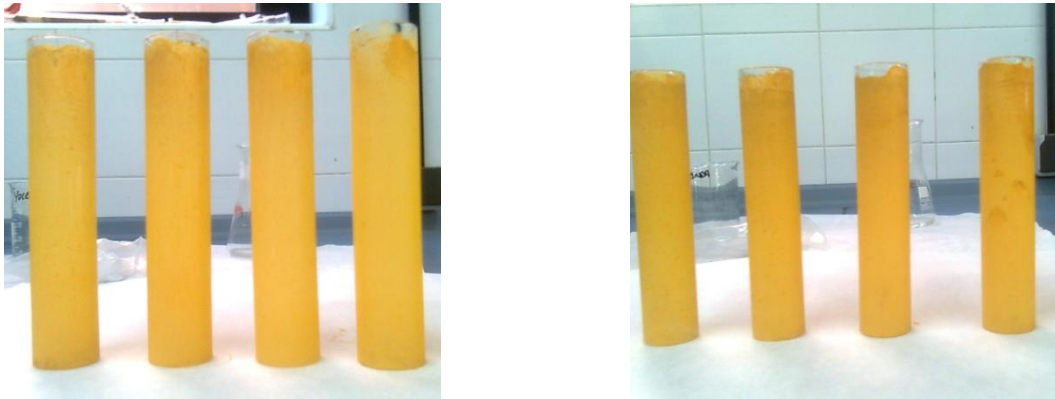


Figura 3. Recubrimientos de 15 g/L (izquierda) y 30g/L (derecha). En ambos casos, de izquierda a derecha, velocidades crecientes.

Los recubrimientos llevados a cabo con una concentración de 30 g/L presentan un aspecto menos uniforme. Se puede observar la presencia de deposiciones (grumos), especialmente para las velocidades de recubrimiento superiores. Para una concentración de 15 g/L no se aprecian de forma tan aparente estas deposiciones.

Por otra parte, los recubrimientos con una concentración de 30 g/L parecen ser más opacos que los realizados con menor concentración ya que son los que más cantidad de sólido tienen depositado. Estas conclusiones coinciden con los datos de la tabla 6 de modo que la cantidad de catalizador depositado en el tubo es mayor para una concentración de goetita de 30g/L.

Esta homogeneidad es importante porque, dada la configuración del reactor anular, la luz debe atravesar la capa de goetita para alcanzar el medio de reacción de modo que si la capa es más gruesa, con deposiciones o simplemente sin goetita, va a afectar drásticamente al proceso. En este sentido, es también fundamental comprobar la opacidad de la película a la transmisión de la luz, especialmente a medida que aumenta la cantidad de goetita inmovilizada, y por lo tanto el grueso de la película. En la figura 4 se representa la absorbancia en el rango de 300 a 600 nm para los cuatro recubrimientos a las velocidades mencionadas.

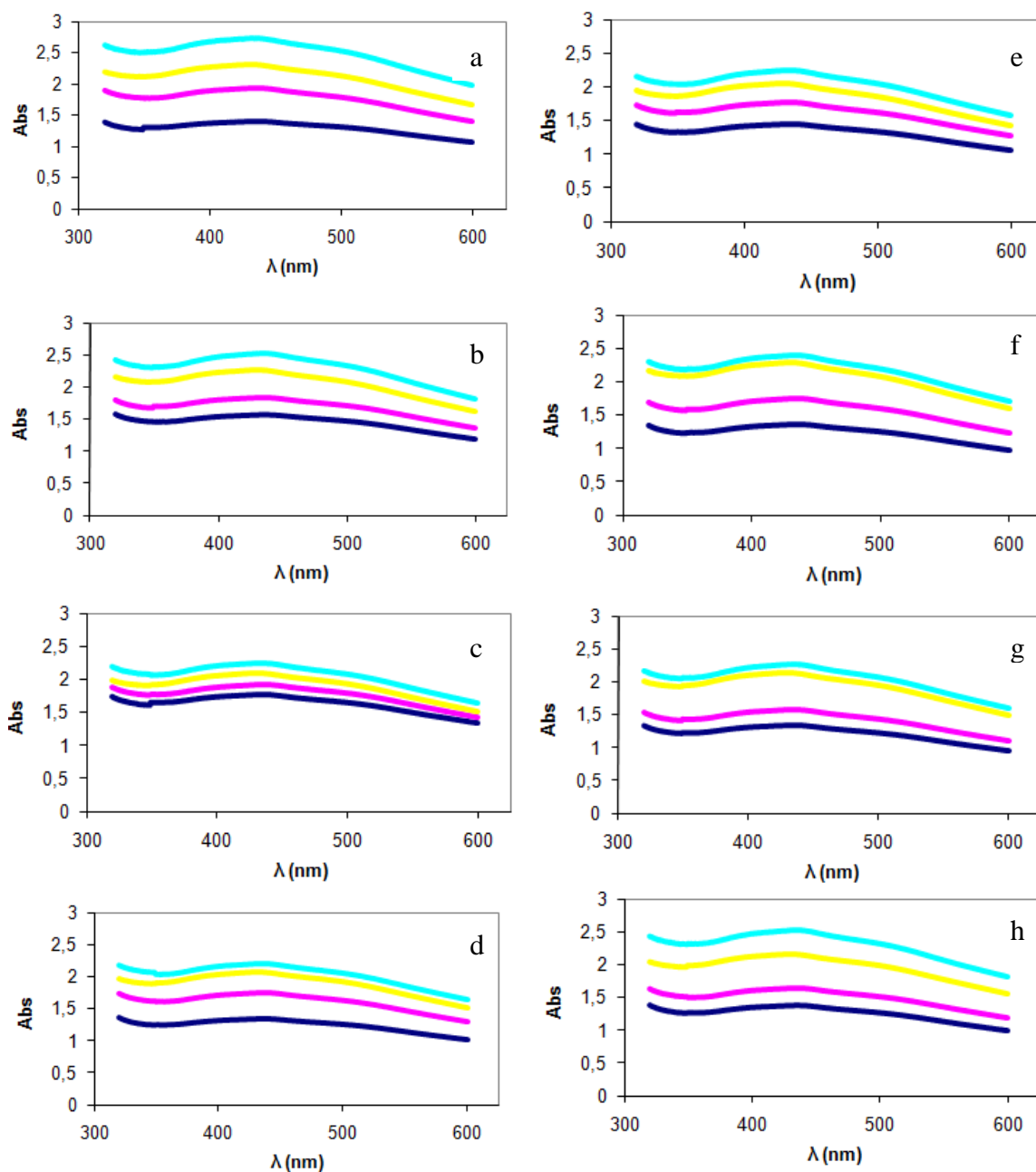


Figura 4. Datos de absorbancia para comparación entre recubrimientos. Las figuras 4a, 4b, 4c y 4d (goetita 15 g/L, velocidad 0 a 3 respectivamente) y 4e, 4f, 4g y 4h (goetita 30 g/L, velocidad 0 a 3 respectivamente). (— 1, — 2, — 3 y — 4 recubrimientos).

Al aumentar el número de recubrimientos aumenta la absorbancia y al aumentar la velocidad parece haber una ligera tendencia a la disminución de la absorbancia (esto se relaciona con las zonas de huecos, limpias de catalizador). Para una concentración de 30 g/L, al aumentar el número de recubrimientos, hasta 4, aumenta la absorbancia comparado con 15 g/L.



La transmitancia se relaciona con la absorbancia a través de la siguiente relación:

$$Abs = 2 - \log(Transm(\%)) \quad (5.1)$$

De esta relación se deriva la idea de que para valores de absorbancia mayores a 2, la transmitancia es inferior al 1% con lo cual la fracción de luz que atraviesa en este caso el tubo con el recubrimiento de catalizador es muy pequeña, lo que deja de ser efectiva en reacción. Analizando las gráficas de la figura 4 se puede observar que para todos los tubos con cuatro recubrimientos se tienen valores de absorbancia mayores a 2 en el rango de longitudes de onda de 300 a 450 nm (que aparece en bibliografía como óptimo para foto-Fenton), con lo cual los valores de transmitancia que presentan son demasiado pequeños de modo que no deberían producir una mineralización de fármacos muy significativa. Los tubos preparados con tres recubrimientos se encuentran en el límite superándose en muchos de los casos el valor 2 para la absorbancia. En estos casos los resultados esperados para ellos deberían ser similares a los de cuatro recubrimientos. Finalmente, se considera el tercer recubrimiento como límite de recubrimientos eficaces para la transmisión de luz al interior del reactor. Es por ello que se probarán en reacción los recubrimientos 1, 2 y 3. En cuanto a las velocidades hasta ahora parece lógico pensar que la velocidad 1 sería la más adecuada en cuanto a que es el recubrimiento que presenta una mayor homogeneidad y una mayor cantidad de sólido depositado, en comparación con los recubrimientos llevados a cabo con las velocidades 0, 2 y 3. En todo caso, no se observa una tendencia clara de la influencia de la velocidad debido a la poca homogeneidad de la película al aumentar esta variable.

5.2 Cambios en la película catalítica con la temperatura

El aumento de la temperatura de calcinación de 200°C a 400°C permite modificar la película de goetita para obtener hematita de un característico color rojo. En la tabla 7 se muestra la cantidad de sólido inmovilizado cuando la temperatura de calcinación es 400°C.

Visualizando el número de recubrimientos se observa la disminución de la adherencia de la nueva capa sobre la anterior de ahí que cuando se realiza el segundo recubrimiento se adhiere una película de goetita no uniforme. Sin embargo, esto ocurre de manera muy irregular con lo cual se considera que este doble recubrimiento no es nada apropiado como se puede observar en la figura 5:

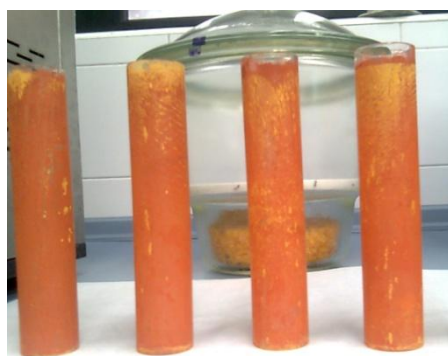
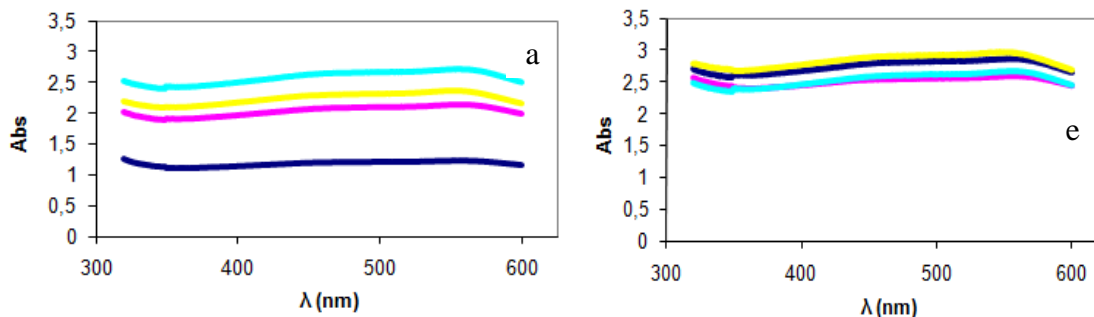


Figura 5. Segundo recubrimiento de goetita.

Tabla 7. Datos de masa del catalizador soportado en el tubo en cada recubrimiento con una temperatura de calcinación de 400°C.

Masa de catalizador final en el tubo después de cada recubrimiento (g)								
Velocidad	Goetita 15 g/L – T ^a calcinación = 400°C				Goetita 30 g/L – T ^a calcinación = 400°C			
	Recub.1	Recub.2	Recub.3	Recub.4	Recub.1	Recub.2	Recub.3	Recub.4
0	0,0057	0,0083	0,0093	0,0130	0,0095	0,0117	0,0135	0,0154
1	0,0042	0,0096	0,0118	0,0139	0,0042	0,0085	0,0110	0,0166
2	0,0019	0,0069	0,0074	0,0096	0,0016	0,0068	0,0106	0,0142
3	0,0024	0,0054	0,0072	0,0128	0,0018	0,0082	0,0121	0,0122

En la figura 6 se muestran las representaciones de absorbancia frente a la longitud de onda para cada velocidad de recubrimiento de modo que se compararán la absorción de la radiación producida por cada recubrimiento de hematita.



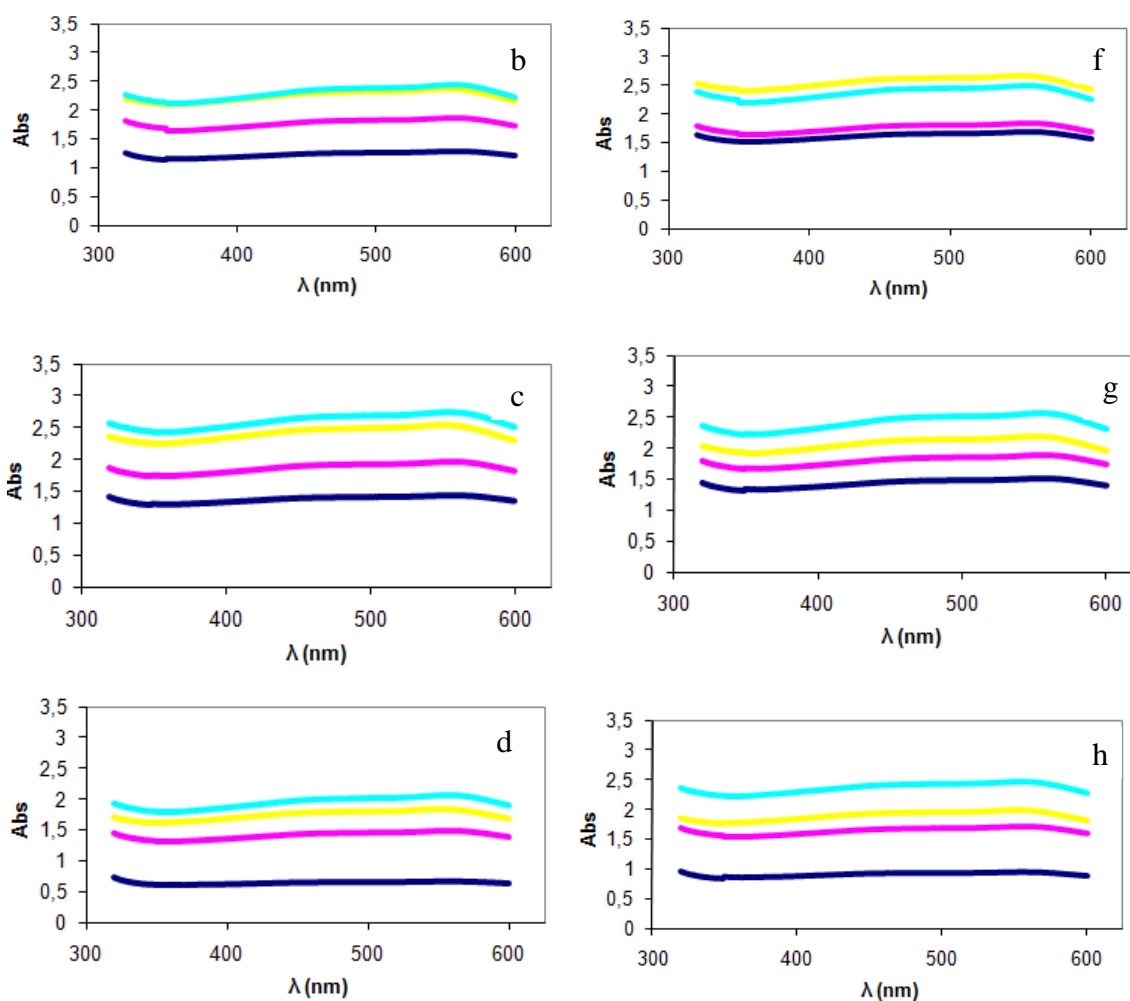


Figura 6. Datos de absorbancia para comparación entre recubrimientos. Las figuras 6a, 6b, 6c y 6d (goetita 15 g/L, velocidad 0 a 3 respectivamente) y 6e, 6f, 6g y 6h (goetita 30 g/L, velocidad 0 a 3 respectivamente). (— 1, — 2, — 3 y — 4 recubrimientos).

Al cambiar la naturaleza, el espectro de absorbancia habría cambiado a una longitud de onda máxima de 500 nm (cuando con goetita se producía a 400 nm aproximadamente). Así mismo, la absorbancia es mucho mayor a pesar de tener menor masa en la película. Dada la poca homogeneidad de la película obtenida y por lo tanto, la poca reproducibilidad del proceso se utilizará goetita para el resto del estudio (más reproducible y película más homogénea) y simplemente se probará la hematita en las condiciones óptimas de reacción, a modo de comparación.



5.3 Degradación de fármacos mediante reactores foto-Fenton con goetita inmovilizada.

Debido a las dimensiones del sistema de reacción, fue necesario modificar el tamaño de los tubos (parte interior del reactor anular) para poder acoplar la lámpara UV-visible. Así, se pasó de tubos con unas dimensiones (longitud = 15 cm y diámetro = 3cm) a tubos con dimensiones (longitud = 20 cm y diámetro = 6 cm). En la tabla 8 se recogen los resultados de la masa de sólido depositado por unidad de área (cm^2) del tubo, de modo que, dadas las dimensiones de los tubos de mayor tamaño, la masa la película es la que se incluye en la tabla 8.

Tabla 8. Datos de la cantidad de goetita depositada en cada recubrimiento para una velocidad de recubrimiento 1.

Número de recubrimientos	Concentración de suspensión de goetita (g/L)	Cantidad de goetita depositada por cm^2 después del lavado final (g/cm^2)	Masa de sólido depositado (mg)
1	15	$5,59 \cdot 10^{-05}$	21,0
	30	$5,76 \cdot 10^{-05}$	21,7
2	15	$8,21 \cdot 10^{-05}$	30,9
	30	$1,32 \cdot 10^{-04}$	49,7
3	15	$1,09 \cdot 10^{-04}$	41
	30	$1,66 \cdot 10^{-04}$	62,5

En la siguiente figura se puede visualizar cual es el aspecto de los tubos recubiertos con una suspensión de goetita de 30 g/L y 15 g/L, tras un primer recubrimiento:



Figura 7. Tubos de reacción. De izquierda a derecha, goetita 30 g/L y 15 g/L. 1^{er} recubrimiento

En primer lugar, se estudiará la actividad de los diferentes tubos preparados con suspensiones iniciales de 15 y 30 g/L, hasta tres recubrimientos en una reacción test de degradación de 10 ppm de seis fármacos empleados (nicotina, ranitidina, diclofenaco, 4-Acetamidoantipirina, hidroclorotiazida y sulfametoxazol) en el reactor anular foto-Fenton. Las condiciones de reacción fueron una cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno según el COT inicial de la disolución (245 y 40 mg/L respectivamente) y pH ácido (3). En las figuras 8 y 9 se representa la eliminación de los fármacos para los tubos preparados a partir de la suspensión de goetita de concentración 15 g/L y 30 g/L, y en las tablas 9 y 10 se muestra la conversión de COT y consumo de H_2O_2 para esas reacciones:

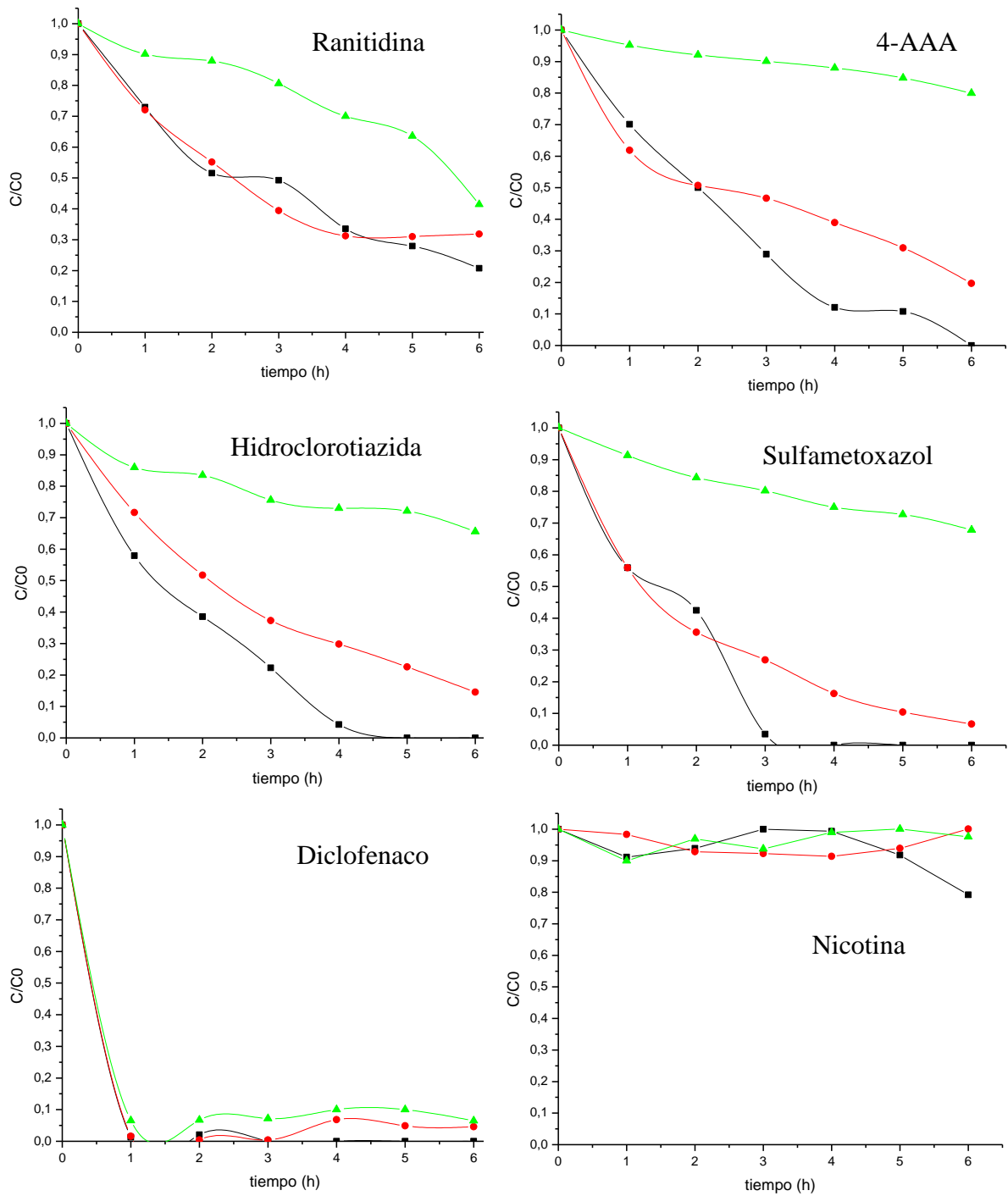


Figura 8. Eliminación de fármacos producida por una suspensión de goetita 15g/L para 1, 2 y 3 recubrimientos. (■ 1, ● 2 y ▲ 3 recubrimientos).

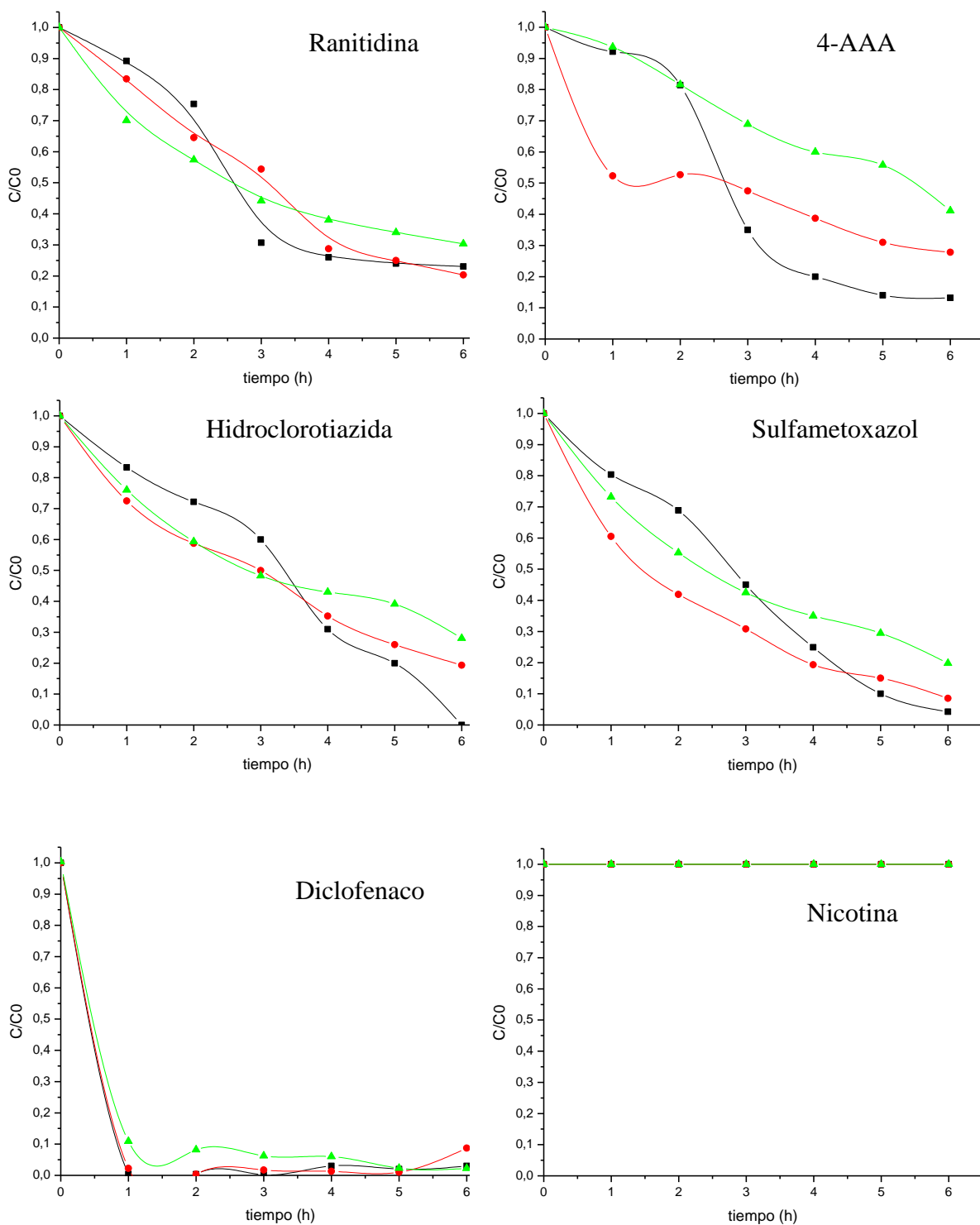


Figura 9. Eliminación de fármacos producida por una suspensión de goetita 30g/L para 1, 2 y 3 recubrimientos. (■ 1, ● 2 y ▲ 3 recubrimientos).



Tabla 9. Conversión de COT y H₂O₂ para las reacciones llevadas a cabo con los tres recubrimientos de goetita 15 g/L.

Tiempo (h)	Recubrimiento 1		Recubrimiento 2		Recubrimiento 3	
	Conversión COT (%)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Conversión COT (%)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Conversión COT (%)	Conversión H ₂ O ₂ (%)
0	0	0	0	0	0	0
1	12,25	-	5,53	5	7,41	0
2	13,76	20	7,31	5	5,88	7,69
3	13,77	35	9,96	30	10,31	23,08
4	14,43	40	14,48	50	-	-
5	14,14	65	8,55	50	-	46,15
6	20,92	65	6,99	60	10,23	46,15

Tabla 10. Conversión de COT y H₂O₂ para las reacciones llevadas a cabo con los tres recubrimientos de goetita 30 g/L.

Tiempo (h)	Recubrimiento 1		Recubrimiento 2		Recubrimiento 3	
	Conversión COT (%)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Conversión COT (%)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Conversión COT (%)	Conversión H ₂ O ₂ (%)
0	0	0	0	0	0	0
1	18,68	30	6,94	15	6,04	10
2	19,32	40	11,03	55	10,46	10
3	23,80	55	4,38	60	13,59	10
4	24,45	70	6,14	65	-	-
5	-	-	-	-	14,05	30
6	24,40	75	7,53	75	14,29	50

Para una concentración de la suspensión de goetita de 15 g/L se observa que para los recubrimientos 1 y 2 se tienen resultados similares mientras que para un tercer recubrimiento disminuye la actividad (disminuye la relación C/C_0 así como la mineralización) debido posiblemente a la disminución de la trasmisión de luz a través de la película de goetita.

Por otra parte, para una concentración de 30 g/L no aparecen diferencias apreciables debido a la poca homogeneidad de la película de catalizador, de modo que al aumentar el número de recubrimientos aumentan las zonas limpias y con grumos haciendo que la trasmisión de la luz no sea homogénea.

Si se comparan los resultados para una concentración de 15 g/L con un único recubrimiento y el mismo caso para una concentración de 30 g/L se aprecian resultados muy similares.

A la vista de estos resultados, parece razonable seleccionar los tubos preparados con un único recubrimiento de una suspensión de goetita con una concentración de 15 g/L como la más adecuada para el proceso, dado que requiere menor concentración de la suspensión inicial, la actividad es similar a la de 30 g/L, y esto se produce en presencia de una menor cantidad de catalizador (película más homogénea y fina, con un máximo aprovechamiento de la luz en el reactor). Así mismo, el análisis de hierro disuelto al final de la reacción tiene un resultado por debajo del límite de detección, lo que indica que no hay disolución de hierro durante el proceso, a pesar de las condiciones oxidantes y ácidas en las que transcurre la reacción.

5.3.1 Comparativa entre la eliminación de fármacos en el proceso foto-Fenton y la fotólisis en diferentes condiciones.

Una vez seleccionado el recubrimiento más adecuado para el sistema de reacción y comprobada su eficacia en la eliminación de fármacos, es necesario evaluar la contribución de diversos factores como la fotólisis de los mismos o la acción del agua oxigenada (ya de por sí oxidante incluso sin generación de OH^\cdot) en la actividad global del proceso foto-Fenton. Para ello se llevarán a cabo una serie de blancos de reacción en los que se comprobó la actividad de la luz en ausencia de agua oxigenada y catalizador (fotólisis) y del sistema sin catalizador (fotólisis con H_2O_2). En la figura 10 se representa la degradación de fármacos de ambas reacciones blanco de modo que se puede observar cual es la degradación de todos los fármacos en cada reacción.

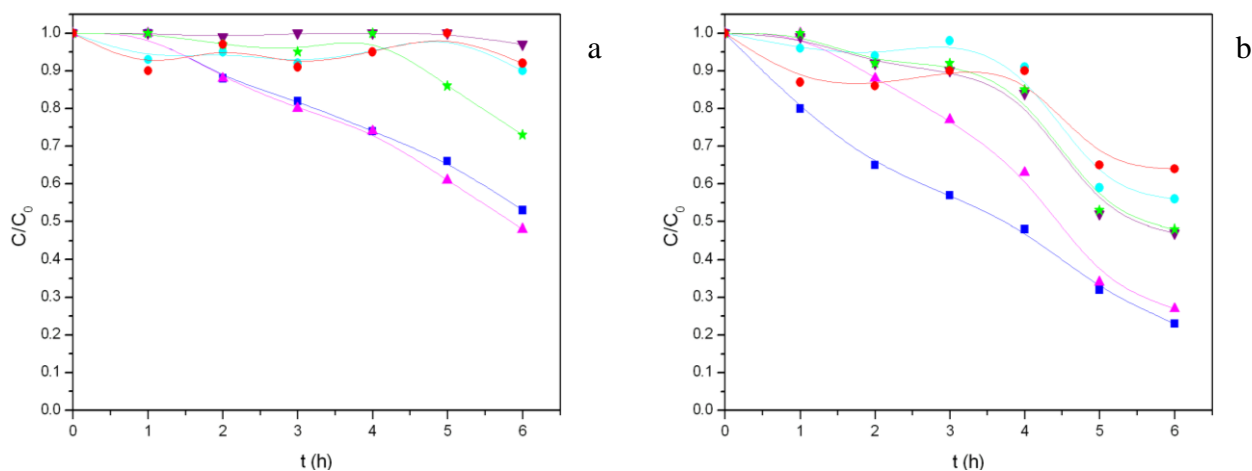


Figura 10. Comparación de la eliminación de cada fármaco llevada a cabo en ausencia de peróxido de hidrógeno (a) y en presencia de peróxido de hidrógeno (b). (■ Ranitidina, ● Nicotina, ▲ Hidroclorotiazida, ● 4-AAA, ▼ Sulfametoxazol y ★ Diclofenaco)

De los resultados mostrados en la figura 10 se deduce que se lleva a cabo una mayor eliminación de todos los fármacos en presencia de peróxido de hidrógeno. Esto demuestra que la presencia del peróxido de hidrógeno es muy importante en la degradación de los fármacos y no lo es tanto la presencia del catalizador. Además tanto la ranitidina como el hidroclorotiazida son susceptibles de ser eliminados por fotólisis directa. En todo caso, la reacción es mucho más lenta que la obtenida para el sistema foto-Fenton con goetita inmovilizada y en ningún caso se consigue la eliminación total de los fármacos al final del proceso.

Del mismo modo se estudia cual es la degradación de los fármacos llevada a cabo teniendo el catalizador en forma de película soportado en la pared del tubo interno del reactor y teniendo el catalizador en suspensión en la disolución reaccionante (figura 11).

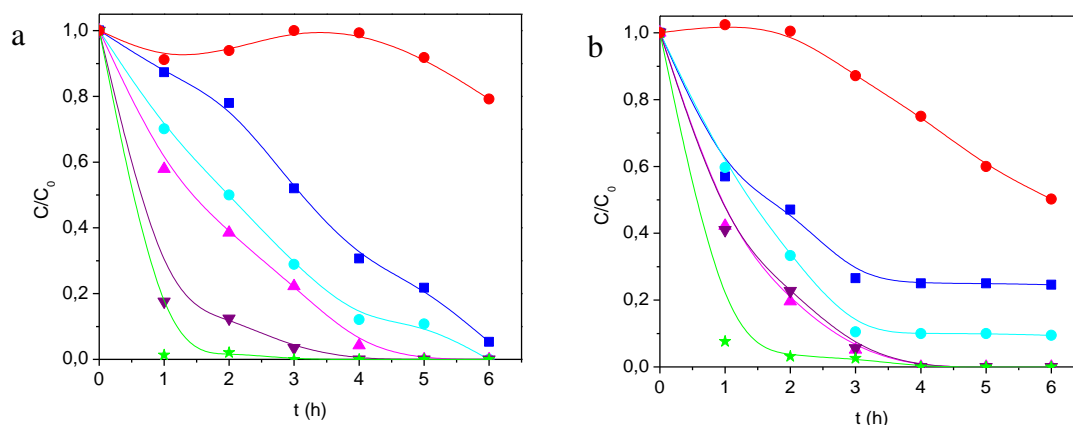


Figura 11. Comparación de la eliminación de cada fármaco llevada a cabo con el catalizador en película (a) y el catalizador suspendido en la disolución (b). (■ Ranitidina, ● Nicotina, ▲ Hidroclorotiazida, ● 4-AAA, ▼ Sulfametoxazol y ★ Diclofenaco)

De la figura 11 se concluye que para las tres primeras horas de reacción se obtiene una mayor degradación de los fármacos teniendo el catalizador suspendido, sin embargo, a partir de este tiempo el sistema con la goetita suspendida no sigue evolucionando. Por el contrario, teniendo el catalizador en forma de película se consigue una degradación de casi el 100% de todos los fármacos excepto de la nicotina. Una tendencia similar se observa en los trabajos de bibliografía referidos a la inmovilización de bentonita en reactores foto-Fenton [23].

Por último, se compara la degradación de los fármacos llevada a cabo con una temperatura de calcinación del catalizador de 200 °C y 400°C. Los resultados obtenidos se representan en la figura 12.

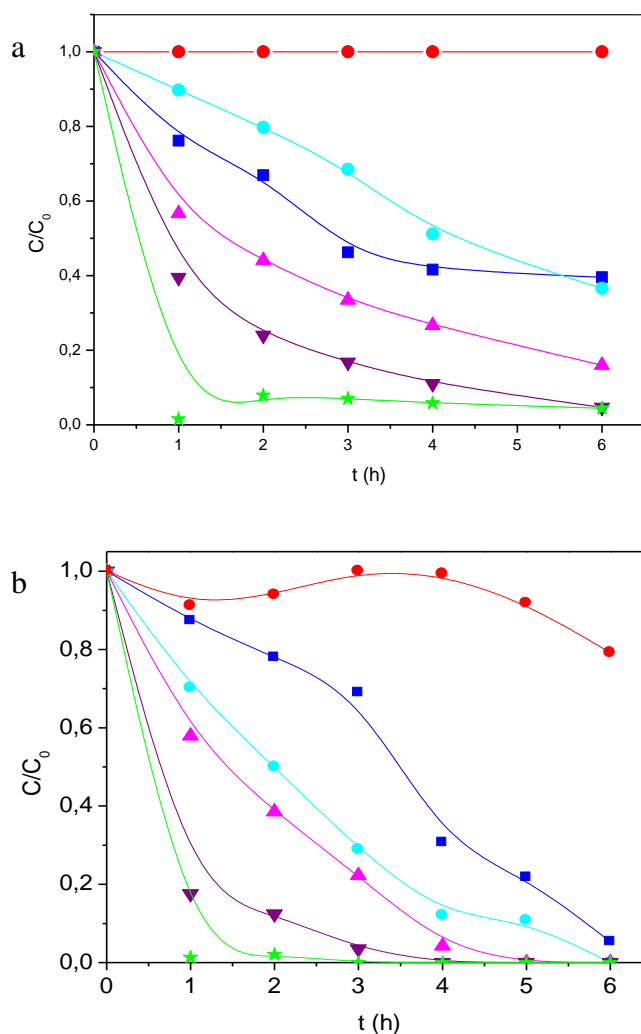


Figura 12. Degradación de los fármacos con una temperatura de calcinación del catalizador de 400°C (a) y 200°C (b). (■ Ranitidina, ● Nicotina, ▲ Hidroclorotiazida, ● 4-AAA, ▼ Sulfametoxazol y ★ Diclofenaco)

De la figura 12 se llega a la idea que se lleva a cabo una mayor degradación de todos los fármacos si se calcina la película del catalizador a una temperatura de 200°C, es decir, manteniendo el óxido de hierro en forma de goetita. Con una temperatura de calcinación de 400°C no se lleva a cabo una eliminación total de los fármacos ya que en las dos últimas horas de reacción esta eliminación se retarda drásticamente y no evoluciona adecuadamente.



5.3.2 Influencia del peróxido de hidrógeno en el proceso foto-Fenton de degradación de fármacos con films de goetita.

Una variable crítica en el proceso foto-Fenton es la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio. Un defecto puede disminuir la velocidad o incluso parar la reacción, pero en exceso aparte del coste, puede implicar la presencia de reacciones secundarias indeseables entre los radicales hidroxilo y el peróxido de hidrógeno, que actúa como captor, disminuyendo la eficacia del proceso (reacción 5.2):



Por este motivo, se estudió la influencia del H_2O_2 , preparando una concentración de 15 g/L, un único recubrimiento de goetita bajo concentraciones de H_2O_2 diferentes (750ppm, 375ppm y 187,5 ppm) correspondientes a la cantidad estequiométrica de 100%, 50% y 25%. Los resultados en términos de eliminación de fármacos se muestran en la figura 13, mientras que la mineralización del COT y el consumo de peróxido de hidrógeno se recogen en la tabla 11.

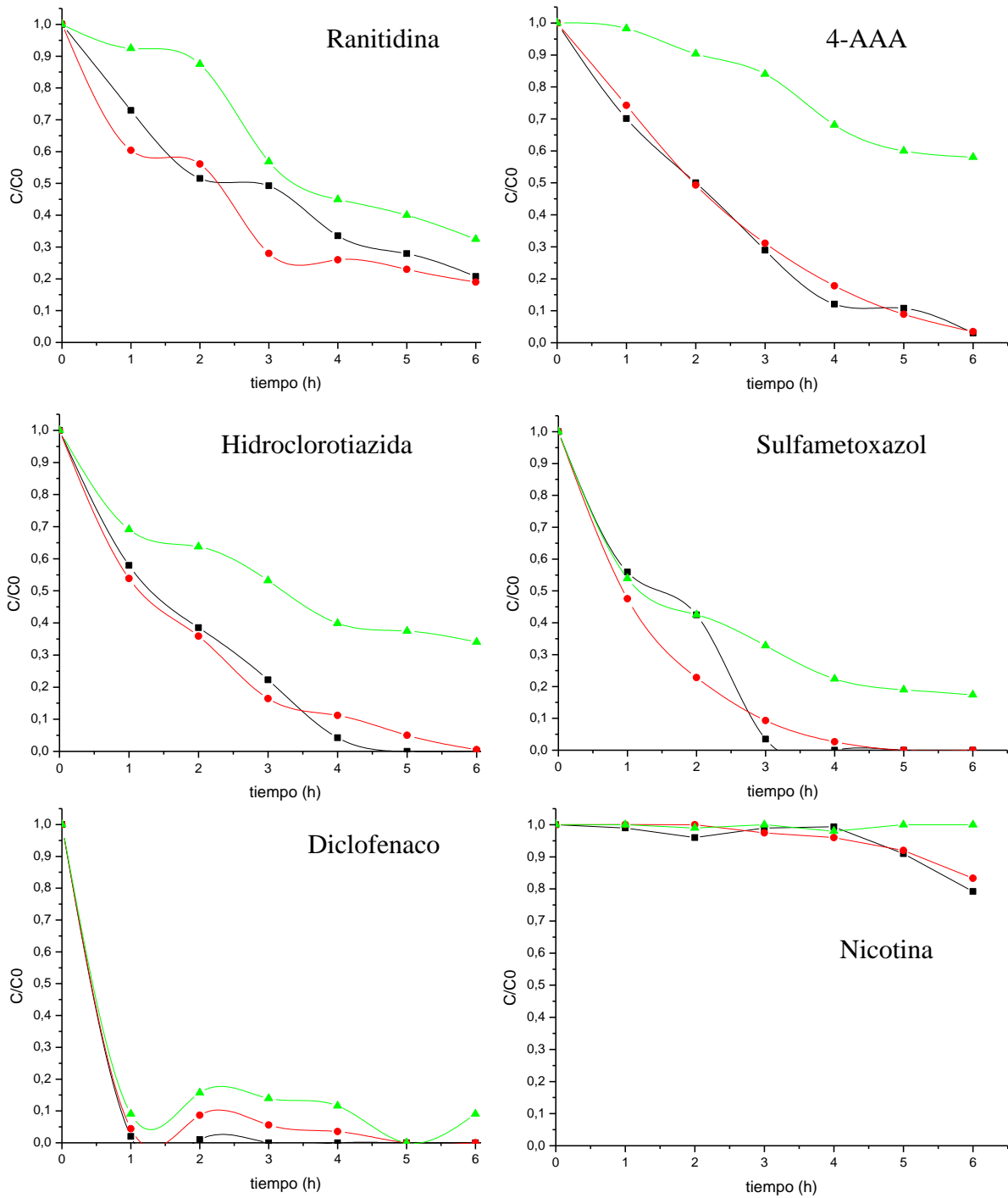


Figura 13. Efecto de la adición de diferentes cantidades estequiométricas de H₂O₂ en la eliminación de fármacos. (■100%, ● 50% y ▲ 25%)



Tabla 11. Conversión de COT y H₂O₂ para las reacciones llevadas a cabo con diferentes cantidades estequiométricas de H₂O₂.

Tiempo (h)	100% H ₂ O ₂		50% H ₂ O ₂		25% H ₂ O ₂	
	Conversión COT (%)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Conversión COT (%)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Conversión COT (%)	Conversión H ₂ O ₂ (%)
0	0	0	0	0	0	0
1	12,25	-	5,55	70	4,46	80
2	12,25	20	7,83	75	7,56	80
3	13,07	35	9,74	80	7,63	85
4	14,43	40	9,74	-	7,82	-
5	14,43	65	-	-	-	-
6	20,92	65	12,94	80	10,21	85

Se observa que una disminución de la adición del agua oxigenada hasta el 25% reduce drásticamente la efectividad del proceso. Así mismo, reducir el agua oxigenada por debajo del 100% reduce la mineralización. En ningún caso se agota el agua oxigenada. También cabe destacar que la concentración de hierro en lixiviación volvió a ser indetectable asegurando la estabilidad del uso de la película de catalizador. En cuanto a la integridad de la película, la muestra se filtra en un filtro de 0,22 µm (menor al tamaño de la goetita) sin observarse partículas en la suspensión o el filtro en ningún caso independientemente de la concentración de peróxido de hidrógeno inicial.



6.CONCLUSIONES



6. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se extraen de este proyecto tanto del proceso de preparación del catalizador inmovilizado como su eficacia en la degradación de fármacos se resume a continuación:

- ✓ El método empleado permite inmovilizar la goetita sobre la pared interna de un reactor anular, en forma de película homogénea y estable.
- ✓ La velocidad de extracción y la concentración de goetita son críticas en el proceso de inmovilización de la goetita mediante el método de inmersión. Una velocidad de 0,121 cm/s y una concentración de 15 g/L permite obtener una película homogénea del catalizador inmovilizado.
- ✓ La transformación de goetita a hematita en el proceso de recubrimiento no favorece la adhesión del catalizador. Además la actividad de la película de hematita en el sistema foto-Fenton es muy inferior a la de la goetita.
- ✓ Con un único recubrimiento se obtiene una película homogénea y activa en el proceso foto-Fenton. La actividad del catalizador inmovilizado en el proceso foto-Fenton de eliminación de fármacos es comparable al de la goetita en polvo suspendida y además es muy estable en el proceso, sin deterioro de la película ni lixiviación de hierro durante el proceso.
- ✓ Concentraciones de peróxido de hidrógeno correspondientes al 100 y 50% del estequiométrico permite obtener una degradación completa de todos los fármacos excepto de la nicotina.
- ✓ En el siguiente cuadro se presentan a modo de resumen las variables para el sistema estudiado. La concentración de goetita óptima es de 15 g/L lo que permite que se obtenga unas buenas propiedades de la película empleando menos catalizador que para el caso de 30 g/L. Lo mismo ocurre para un número de recubrimientos óptimo (1), consiguiéndose de la misma forma una película con buenas propiedades empleando menos cantidad de catalizador que para los casos de 2 y 3 recubrimientos.



Velocidad de recubrimiento óptima: **1** → **Esta velocidad se corresponde con 0,121 cm/s**

Concentración de goetita óptima: **15 g/L** → **Película de catalizador más homogénea**

Temperatura de calcinación óptima: **200°C** → **Temperatura que mantiene el catalizador en forma de goetita**

Nº recubrimientos: **1** → **lo que equivale a tener una cantidad de catalizador depositado de $5,59 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2$**

Cantidad de H_2O_2 añadida en reacción: **100% o 50% del estequiométrico**

pH de la reacción: **3 (ácido)**



7. RECOMENDACIONES



7. RECOMENDACIONES

Una vez llevado a cabo este proyecto se plantean algunas recomendaciones de trabajo para posibles líneas de investigación futuras las cuáles se enumeran a continuación:

- ✓ Estudio de la influencia del pH del medio reaccionante. En este proyecto se ha trabajado siempre con un pH ácido (3), sin embargo podría estudiarse el efecto de un cambio del pH de la disolución acuosa de los contaminantes.

- ✓ Estudio de la influencia de la concentración inicial de fármacos de modo que se trabaje con cantidades distintas a los 10 mg/L de cada fármaco empleado en este proyecto.

- ✓ Estudio de la inmovilización de otros catalizadores foto-Fenton de alta actividad pudiendo comprobar con cuáles de ellos se obtendría una mayor eliminación de los contaminantes del medio acuoso.



8. BIBLIOGRAFÍA



8. BIBLIOGRAFÍA

[1] Maria Klavarioti, Dionissios Mantzavinos, Despo Kassinos, "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", *Environment International*, 35 (2009) 402-417.

[2] Darlymple OK, Yeh DH, Trotz MA, "Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis", *J Chem Technol Biotechnol*, 82 (2007) 121-34.

[3] Halling-Sorensen B, Nielsen SN, Lanzky PF, Ingerslev F, Luthoft Holten HC, Joergensen SE. "Ocurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review". *Chemosphere*, 36 (1998) 357-93.

[4] Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poulis I. "Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol". *Water Res.*, 42 (2008) 386-94.

[5] Fenton H.J., "Oxidation of fosforic acid in presence of iron", *J. Chem. Soc.*, 65 (1894) 899-910.

[6] Domènech X, F. Jardim W, I. Litter M, "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes". (2004). En: Blesa M.A., Sánchez B. (Eds.) *Remoción de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Editorial CIEMAT, Madrid, España.

[7] Mantzavinos D, Psillakis E. "Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment". *J. Chem Technol Biotechnol*, 79 (2004) 431-54.

[8] Dantas RF, Canterino M, Marotta R, Sans C et al. "Bezafibrate removal by means of ozonation: primary intermediates, kinetics and toxicity assessment", *Water Res.*, 41 (2007) 2525-32.

[9] Dantas RF, Contreras S, Sans C et al. "Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation". *J Hazard Mater.*, 150 (2008) 790-4.



[10] Tekin H, Bilkay O, Ataberk SS, Balta TH, Ceribase IH, Sanin FD, et al. "Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater". *J Hazard Mater.*, 136 (2006) 258-65.

[11] Saritha P, Aparna C, Himabindu V, Anjaneyulu Y. "Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2nitrophenol". *J Hazard Mater.*, 149 (2007) 609-14.

[12] Sires I, et al. "Mineralization of clofibrac acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe^{2+} and UVA light as catalysts". *Appl Catal B Environ.*, 72 (2007b) 373-81.

[13] Emery RJ, et al. "Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions", *Environ Int.*, 31 (2005) 207-11.

[14] Levec J, Pintar A. "Catalytic wet-air oxidation processes: a review". *Catal Today*, 124 (2007) 172-84.

[15] Doll TE, Frimmel FH. "Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV light". *Chemosphere*, 52 (2003) 1757-69.

[16] Augugliaro V, García-López E, Loddo V, Malato- Rodríguez S, Maldonado I, Marci G, et al. "Degradation of lincosamin in aqueous medium: coupling of solar photocatalysis and membrane separation". *Sol Energy*, 79 (2005) 402-8.

[17] Munoz I, Peral J, Ayllon JA, Malato S, Passarinho Pm Domenech X. "Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic-biological process for wastewater treatment". *Water Res.*, 40 (2006) 3533-40.

[18] Coleman HM, Vimonses V, Leslie G, Amal R. "Removal of contaminants of concern in water using advanced oxidation techniques". *Water Sci Technol.*, 55 (2007) 301-6.

[19] Bigda R.J., "Consider fenton chemistry for wastewater treatment" *Chem. Engin. Progress*, 91 (1995) 62-66.



[20] Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R. y Carter S.R., “The use of iron in advanced oxidation processes”, *J.Adv.Oxid.Technol.*, 1 (1996) 18-26.

[21] Gumy D., Cesar Pulgarin, J. Kiwi, Pilar Fernandez, Leonidas Pérez, Sixto Malato and Octav Enea. “Photo-Fenton degradation of model pollutants on Fe/C and Fe/Nafion/C supported catalysts under solar radiation”. *The Improving Human Potential Programme*, (2004) 61-68.

[22] Li Puma, G., Yue, P.L. “Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification”. *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 2269-2281.

[23] Jiyun Feng, Xijun Hu, Po Lock Yue,” Discoloration and mineralization of Orange II by using a bentonite clay-based Fe nanocomposite film as a heterogeneous photo-Fenton catalyst”, *Water Research*, 39 (2005) 89-96.

[24] Luis Ferney González-Bahomón, Felicien Mazille, Luis Norberto Benítez, César Pulgarín “Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts bases on iron species supported on polymers”. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217 (2011) 201-206.

[25] Van Grieken R, Marugán J, Sordo C, Pablos C “Comparison of the photocatalytic disinfection of *E.coli* suspensions in wall and fixed-bed reactors”. *Catalysis Today*, 144 (2009) 48-54.

[26] Martínez F, Calleja G, Melero J.A, Molina R, “Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst”. *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 185-194.

[27] Martínez F, Calleja G, Melero J.A, Molina R, “Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton Oxidation of phenol”. *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 452-460.

[28] Jung Kon Kim, Hack Sun Choi, Eungbin Kim, Ypung Snag Lee, Yong Ho Kim, Si Wouk Kim “Comparative effects of TiO₂- immobilized photocatalytic suppoters on the bactericidal efficiency of a novel photoreactor”. *Biotechnology Letters* 24 (2002) 1397-1400.



9.APÉNDICE

9. APÉNDICE

9.1. Análisis visual

9.1.1. Comparación visual de la deposición de goetita 30 g/L y 15 g/L, temperatura de calcinación 200°C.

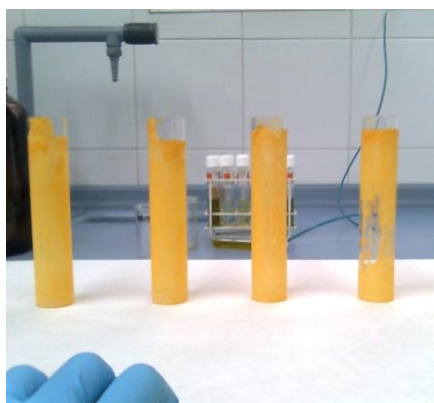


Figura 14. Goetita 30g/L. Recubrimiento 1.

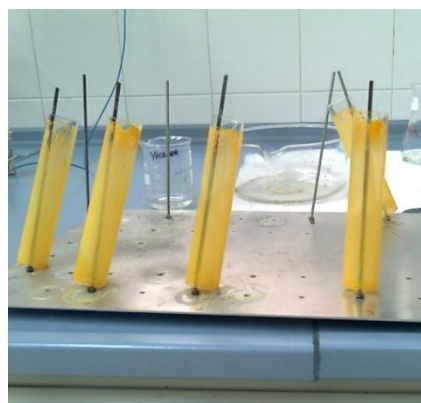


Figura 15. Goetita 15g/L. Recubrimiento 1.



Figura 16. Goetita 30g/L. Recubrimiento 2.



Figura 17. Goetita 15g/L. Recubrimiento 2.

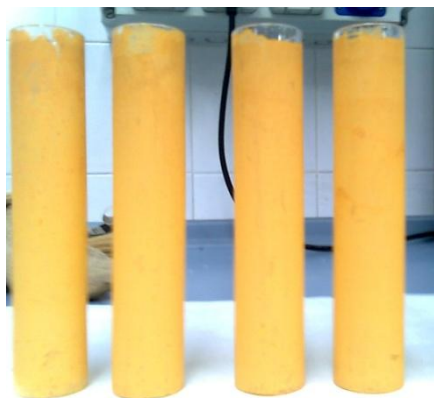


Figura 18. Goetita 30 g/L. Recubrimiento 3.

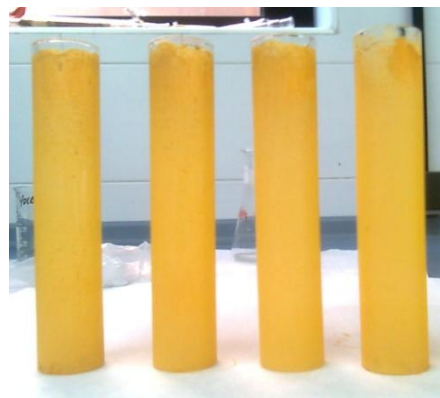


Figura 19. Goetita 15g/L. Recubrimiento 3.

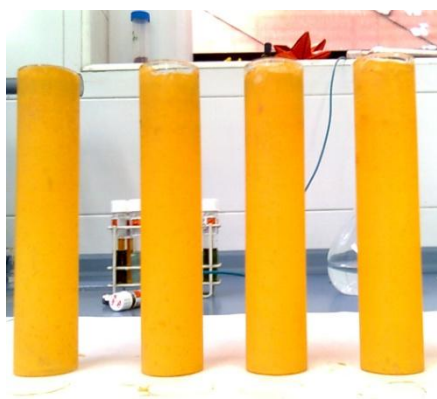


Figura 20. Goetita 30g/L. Recubrimiento 4.

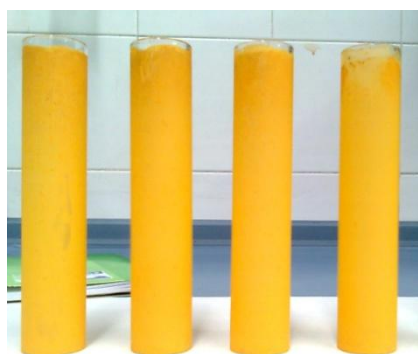


Figura 21. Goetita 15 g/L. Recubrimiento 4.

9.1.2. Comparación visual de la deposición de goetita 30 g/L y 15 g/L, temperatura de calcinación 400°C.



Figura 22. Goetita 30g/L. Recubrimiento 1.

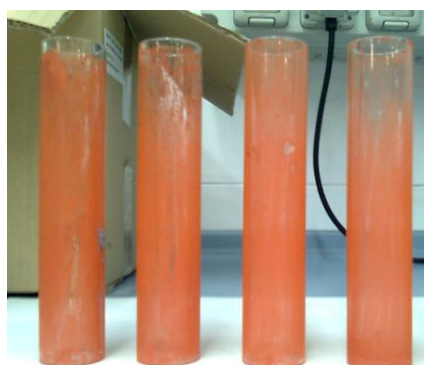


Figura 23. Goetita 15g/L. Recubrimiento 1.



Figura 24. Goetita 30 g/L. Recubrimiento 2. Antes de calcinar.



Figura 25. Goetita 15 g/L. Recubrimiento 2. Antes de calcinar.



Figura 26. Goetita 30 g/L. Recubrimiento 2.



Figura 27. Goetita 15 g/L. Recubrimiento 2.

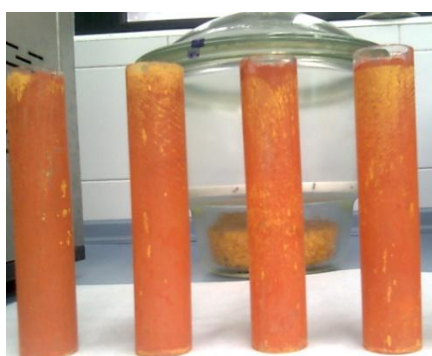


Figura 28. Goetita 30 g/L. Recubrimiento 3. Antes de calcinar.



Figura 29. Goetita 15 g/L. Recubrimiento 3. Antes de calcinar.



Figura 30. Goetita 30 g/L. Recubrimiento 3.



Figura 31. Goetita 15 g/L. Recubrimiento 3.



Figura 32. Goetita 30 g/L. Recubrimiento 4. Antes de calcinar.



Figura 33. Goetita 15 g/L. Recubrimiento 4. Antes de calcinar.

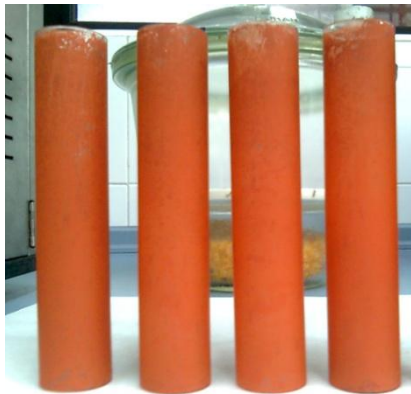


Figura 34. Goetita 30 g/L. Recubrimiento 4.



Figura 35. Goetita 15 g/L. Recubrimiento 4.



9.2. Concentración de cada fármaco. Análisis HPLC.

Tabla 12. Reacción con tubo con primer recubrimiento de goetita 15 g/L.

	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	39910920	15,9	29309244	14,2	41742868	12,5
1	62096452	24,8	25690970	12,4	29274046	8,8
2	63982544	25,6	20631378	9,9	20885426	6,3
3	68111696	27,2	23088440	11,1	12088930	3,6
4	67652224	27,0	9550407	4,4	5062903	1,5
5	62525612	25,0	7021623	3,1	4528448	1,3
6	53949764	21,6	2335444	0,8	4839	<0,5
	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	69725456	13,8	80169352	7,8	51837360	10,3
1	40683568	8,0	34291908	3,2	1193528	<0,5
2	27317730	5,3	186144446	18,4	1599499	<0,5
3	16092848	3,1	8331169	0,6	5685	<0,5
4	3669192	0,6	1809090	<0,5	16720	<0,5
5	33309	<0,5	5589	<0,5	14782	<0,5
6	9195	<0,5	5532	<0,5	7863	<0,5

Tabla 13. Reacción con tubo de primer recubrimiento de goetita 30 g/L.

	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	35480100	14,2	34609880	16,9	36285704	10,9
1	38695916	15,5	30962956	15,1	33438402	10,0
2	37734092	15,1	26272688	12,7	29550018	8,9
3	29604778	11,8	11194956	5,2	5107072	1,5
4	37405252	14,9	9599096	4,4	12823477	3,8
5	-	-	-	-	-	-
6	37969860	15,2	8599235	3,9	4801490	1,4
	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	64066796	12,7	74334128	7,2	50299448	9,9
1	53485076	10,5	60121068	5,8	746499	<0,5
2	46437400	9,1	51778380	5,0	712784	<0,5
3	6849106	1,2	6525455	0,5	316534	<0,5
4	20350938	3,9	19923024	1,8	2032887	<0,5
5	-	-	-	-	-	-
6	19799	<0,5	4982097	<0,5	2014589	<0,5



Tabla 14. Reacción con tubo con segundo recubrimiento de goetita 15 g/L.

	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	32542762	13,0	42817880	21,0	39383764	11,8
1	31122148	12,4	28822982	14,0	24367068	7,3
2	32912938	13,1	20421650	9,8	19970084	6,0
3	36634252	14,6	14302246	6,7	18372008	5,5
4	36273676	14,5	13087812	6,1	15355683	4,6
5	37297460	14,9	11868253	5,5	12196290	3,6
6	39709868	15,9	11365891	5,3	7758919	2,3
	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	44263960	8,7	65410910	6,3	43765888	8,6
1	31924172	6,2	37383504	3,5	1207158	<0,5
2	23242872	4,5	24496230	2,3	705983	<0,5
3	16958332	3,2	18958600	1,7	703397	<0,5
4	13705420	2,6	12217901	1,0	3493773	0,5
5	10552019	2,0	8528953	0,7	2652523	<0,5
6	7063700	1,3	6128105	<0,5	2509947	<0,5

Tabla 15. Reacción con tubo con segundo recubrimiento de goetita 30 g/L.

	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	28306358	11,3	30838496	15,0	39300768	11,8
1	32448938	13,0	25868828	12,5	20583728	6,2
2	34426132	13,7	20190024	9,7	20724736	6,2
3	38413656	15,3	17146098	8,2	18679208	5,6
4	42472108	17,0	9441773	4,3	15227657	4,6
5	-	-	-	-	-	-
6	49833596	20,0	6911031	3,1	10938496	3,3
	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	44414684	8,7	65010068	6,3	45380192	9,0
1	32381102	6,3	40088068	3,8	1543507	<0,5
2	26386268	5,1	28328260	2,6	692985	<0,5
3	22544214	4,4	21353196	1,9	8593516	1,6
4	16111229	3,1	14089731	1,2	6350658	1,2
5	-	-	-	-	-	-
6	9168100	1,7	7276447	0,5	4451024	0,8



Tabla 16. Reacción con tubo con tercer recubrimiento de goetita 30 g/L.

tiempo(h)	Nicotina		Ranitidina		4-AAA		
	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	
0	29357452	11,7	34317520	16,7	37276476	11,2	
1	30725786	12,3	24275898	11,7	34912092	10,5	
2	30136890	12,0	20046278	9,6	30430400	9,1	
3	32291642	12,9	15624248	7,4	25677186	7,7	
4	-	-	-	-	-	-	
5	32117252	12,8	12196625	5,7	20815610	6,2	
6	33535582	13,4	10988013	5,1	15342471	4,6	
		Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	
0	52178920	10,3	67246440	6,5	43668080	8,6	
1	39844736	7,8	49721036	4,8	5212960	0,9	
2	31264156	6,1	38002528	3,6	4044487	0,7	
3	25563532	5,0	29653204	2,8	3225440	0,5	
4	-	-	-	-	-	-	
5	20866304	4,0	21161938	1,9	6776317	1,2	
6	15143997	2,9	14835776	1,3	1490160	<0,5	

Tabla 17. Reacción con tubo con tercer recubrimiento de goetita 15 g/L.

tiempo(h)	Nicotina		Ranitidina		4-AAA		
	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	
0	28480806	11,4	32037682	15,6	37706268	11,3	
1	28395150	11,3	28957212	14,1	35893208	10,8	
2	30582648	12,2	28261286	13,7	34722700	10,4	
3	29572736	11,8	25983092	12,6	33966988	10,2	
4	-	-	-	-	-	-	
5	31571594	12,6	20659814	9,9	31975084	9,6	
6	30785182	12,3	13741001	6,5	30142500	9,0	
		Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	
0	51314492	10,1	65020808	6,3	42977232	8,5	
1	44223428	8,7	59505988	5,8	3296846	0,5	
2	42956604	8,4	55097792	5,3	3378627	0,6	
3	38954004	7,6	52495272	5,1	3583157	0,6	
4	-	-	-	-	-	-	
5	37196264	7,3	47752892	4,6	12638094	2,4	
6	33889240	6,6	44668760	4,3	3289311	0,5	



Tabla 18. Reacción con tubo con cuarto recubrimiento de goetita 30 g/L.

	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	27280702	10,9	-	-	-	-
1	32212144	12,9	13843115	6,5	23461410	7,0
2	32577400	13,0	14414011	6,8	16772478	5,0
3	33986500	13,6	14594008	6,9	8100844	2,4
4	35650120	14,2	5587594	2,4	3663527	1,1
5	-	-	-	-	-	-
6	45677844	18,2	5731537	2,5	1313466	<0,5
	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	-	-	-	-	-	-
1	29517704	5,8	31062870	2,9	4237249	0,7
2	23176680	4,5	18761236	1,7	6088344	1,1
3	11717697	2,2	7272780	0,5	4482549	0,8
4	5490824	0,9	2571657	<0,5	2038344	<0,5
5	-	-	-	-	-	-
6	1807935	<0,5	729774	<0,5	505049	<0,5

Tabla 19. Reacción con tubo con cuarto recubrimiento de goetita 15 g/L.

	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	25939792	10,4	31570024	15,4	33322048	10,0
1	32858756	13,1	5394520	2,3	21589788	6,5
2	36600496	14,6	5670394	2,4	19671398	5,9
3	39216100	15,7	5357963	2,3	15945136	4,8
4	42013476	16,8	6803703	3,0	11355890	3,4
5	-	-	-	-	-	-
6	49061732	19,6	5479049	2,3	8174925	2,4
	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	42049268	8,3	69093864	6,7	36218800	7,1
1	32822518	6,4	37807732	3,6	9981697	1,9
2	25589986	5,0	27542112	2,6	9803745	1,9
3	20458578	3,9	20019670	1,8	8102865	1,5
4	14312044	2,7	11078354	0,9	5242183	0,9
5	-	-	-	-	-	-
6	10274852	1,9	6914829	0,5	3803064	0,7



Tabla 20. Tubo limpio con agua oxigenada.

tiempo(h)	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	27415366	11,0	44041940	21,6	32331286	9,7
1	34037392	13,6	25553186	12,4	28961874	8,7
2	34107836	13,6	22896404	11,0	21767402	6,5
3	34716760	13,9	22524238	10,9	17882686	5,6
4	31478322	12,6	16179461	7,7	12081881	3,6
5	-	-	-	-	-	-
6	33473258	13,4	15179681	7,2	8130316	2,4
tiempo(h)	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	65035544	12,9	77749656	7,6	45971536	9,1
1	29027032	5,7	24837396	2,3	589819	0,01
2	17967910	3,4	13457607	1,2	3783175	0,6
3	12860640	2,4	8666630	0,7	4099229	0,7
4	7905172	1,4	4603128	<0,5	2620146	<0,5
5	-	-	-	-	-	-
6	4915434	0,8	2779112	<0,5	2336406	<0,5

Tabla 21. Tubo limpio con goetita en polvo en el seno de la disolución.

tiempo(h)	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	29619046	11,8	35301036	17,2	43601724	13,1
1	33845148	13,5	20470066	9,8	26025734	7,8
2	33198036	13,3	17058020	8,1	14534873	4,3
3	28819804	11,5	9966278	4,6	4603371	1,4
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-
6	16622311	6,6	9303207	4,2	4146551	1,2
tiempo(h)	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	59756328	11,8	67653704	6,6	46235524	9,1
1	25619196	5,0	28828136	2,7	4020257	0,7
2	12301444	2,3	16848646	1,5	1979728	<0,5
3	3753471	0,6	5583212	<0,5	1700179	<0,5
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-
6	320123	<0,5	695952	<0,5	200000	<0,5



Tabla 22. Mejor recubrimiento- Goetita 15g/L-1recubrimiento-Tªcalcinación=200°C sin agua oxigenada.

	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	34250348	13,7	37458652	18,3	32392970	9,7
1	34197576	13,7	36025388	17,6	34898548	10,5
2	26632594	10,6	26659176	12,9	34851368	10,4
3	30673268	12,2	24263804	11,7	34936424	10,5
4	-	-	-	-	-	-
5	38353788	15,3	23121066	11,2	37868012	11,3
6	30139506	12,0	21765434	10,5	41532128	12,4
	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	65177404	12,9	78986680	7,7	46358012	9,2
1	48965304	9,6	50294732	4,8	34657010	6,8
2	48577396	9,6	48420852	4,6	11512419	2,2
3	40308268	7,9	38105492	3,6	11333497	2,2
4	-	-	-	-	-	-
5	32358374	6,3	28650912	2,7	11778987	2,2
6	32398924	6,3	28742176	2,7	11583713	2,2

Tabla 23. Mejor recubrimiento- Goetita 15g/L-1recubrimiento-Tªcalcinación=200°C con 50% estequiométrico de agua oxigenada.

	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	27528074	11,0	35661660	17,4	35750928	10,7
1	36591884	14,6	21831028	10,5	29710970	8,9
2	36974804	14,8	20341582	9,8	19751268	5,9
3	35646756	14,2	10182794	4,7	12479285	3,7
4	36940440	14,8	10618829	4,9	7133269	2,1
5	-	-	-	-	-	-
6	30469376	12,2	10738929	5,0	1425855	<0,5
	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	57489228	11,3	68302200	6,6	44784256	8,8
1	31276988	6,1	33478070	3,2	2470935	0,4
2	21075460	4,1	17047002	1,5	4368829	0,8
3	10057371	1,9	8050560	0,6	3005246	0,5
4	7079466	1,3	3632651	<0,5	2082518	<0,5
5	-	-	-	-	-	-
6	1008572	<0,5	322393	<0,5	254422	<0,5



Tabla 24. Mejor recubrimiento- Goetita 15g/L-1recubrimiento-Tªcalcinación=200°C con 25% estequiométrico de agua oxigenada.

	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	33507776	13,4	29915824	14,5	38213308	11,5
1	36052316	14,4	27718942	13,4	37564268	11,3
2	36367176	14,5	26275026	12,7	34529792	10,3
3	39063312	15,6	17363444	8,3	32112594	9,6
4	34996392	14,0	13898690	6,5	26038514	7,8
5	-	-	-	-	-	-
6	39375656	15,7	10254361	4,7	22186590	6,6
	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	58931300	11,6	72239384	7,0	44757428	8,8
1	40940052	8,0	39820604	3,8	4541731	0,8
2	37831660	7,4	31807090	3,0	7489380	1,4
3	31674354	6,2	24972136	2,3	6716302	1,2
4	23947874	4,6	17625392	1,6	5654541	1,0
5	-	-	-	-	-	-
6	20556248	4,0	14104853	1,2	4546622	0,8

Tabla 25. Mejor recubrimiento- Goetita 15g/L-1recubrimiento-Tªcalcinación=400°C.

	Nicotina		Ranitidina		4-AAA	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	31685388	12,7	35155368	17,2	39009712	11,7
1	35921032	14,3	26966834	13,1	35010072	10,5
2	37733784	15,1	23792228	11,5	31127058	9,3
3	37078592	14,8	16696182	7,9	26727676	8,0
4	38079120	15,2	15103443	7,1	19967760	6,0
5	-	-	-	-	-	-
6	38621068	15,4	14402022	6,8	14288976	4,3
	Hidroclorotiazida		Sulfametoxazol		Diclofenaco	
tiempo(h)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)	Área	Conc(ppm)
0	58703164	11,6	70457496	6,9	43799712	8,6
1	33564288	6,6	28959280	2,7	1208065	0,1
2	26290736	5,1	18370690	1,6	3954923	0,7
3	20135272	3,9	13386449	1,1	3578193	0,6
4	16193568	3,1	9465762	0,8	3060785	0,5
5	-	-	-	-	-	-
6	9976737	1,9	5090489	<0,5	2455970	<0,5