

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA**

**ESCOLA TÉCNICA SUPERIOR DE ENXEÑARÍA**



Escola  
Técnica  
Superior  
de Enxeñaría

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

– Máster en Ingeniería Química y Bioprocesos –

Estudio de catalizadores nanoestructurados como  
sistemas de oxidación avanzada para la eliminación  
de microcontaminantes en aguas residuales

Jorge González Rodríguez

Julio 2019



# I. ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b> .....	<b>2</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
1.1. PROBLEMÁTICA ACTUAL .....	5
1.2. CALIDAD DE LAS AGUAS RESIDUALES Y CONTAMINANTES .....	7
1.3. CONTAMINANTES EMERGENTES .....	8
1.3.1. PPCPs.....	8
1.3.2. Pesticidas e insecticidas .....	10
1.3.3. Metales pesados.....	10
1.4. REUTILIZACIÓN DEL AGUA.....	11
1.5. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	11
1.5.1. Marco legal.....	12
1.6. TRATAMIENTOS TERCARIOS.....	14
1.6.1. Procesos de oxidación avanzados .....	15
1.7. FOTOCÁTALISIS HETEROGÉNEA CON SEMICONDUCTORES.....	20
1.7.1. Mecanismo de reacción .....	20
1.7.2. Características del fotocatalizador.....	21
1.7.3. Características del ZnO y TiO <sub>2</sub> como fotocatalizadores .....	22
1.7.4. Dopantes .....	24
1.8. COMPARATIVA AMBIENTAL Y ECONÓMICA DE SISTEMAS DE TRATAMIENTO TERCARIOS .....	28
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
2.1. PRODUCTOS QUÍMICOS Y NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	30
2.2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y ANÁLISIS.....	31
2.2.1. Determinación de las concentraciones de los compuestos objetivo.....	31
2.2.2. Caracterización del agua residual.....	31
2.2.3. Ensayos de fotocátalisis con semiconductores, Fenton y foto-Fenton.....	31
2.2.4. Lavado y recuperación de las nanopartículas .....	32

2.3.	CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL .....	33
2.3.1.	Fotocatálisis heterogénea con semiconductores .....	33
2.3.2.	Fenton y foto-Fenton.....	34
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>36</b>
3.1.	EVALUACIÓN DE LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES.....	37
3.1.1.	Determinación de los parámetros cinéticos .....	37
3.1.2.	Realización de los controles .....	38
3.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	39
3.2.1.	Composición (ICP-OES) y morfología (TEM/XRD) de los catalizadores .....	41
3.3.	ESTUDIO DE LA RESISTENCIA DE TINTES A LA FOTOCATÁLISIS .....	46
3.4.	FOTOCATÁLISIS CON SEMICONDUCTORES.....	51
3.4.1.	Influencia de la concentración de Ag-ACQs.....	51
3.4.2.	Influencia de la concentración de catalizador .....	52
3.4.3.	Degradación de SMX mediante fotocátalisis.....	54
3.5.	FENTON Y FOTO-FENTON .....	55
3.5.1.	Screening de catalizadores .....	55
3.5.2.	Optimización y evaluación de foto-Fenton con OII.....	57
3.5.3.	Optimización y evaluación de Fenton con OII.....	65
3.5.4.	Evaluación de SBA15/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> para la eliminación de SMX.....	67
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>70</b>
<b>5.</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>72</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>73</b>
6.1.	LEGISLACIÓN.....	73
6.2.	ARTÍCULOS Y LIBROS.....	74
6.3.	PATENTES.....	83

## II. ÍNDICE DE ABREVIATURAS

<b>ACV</b>	Análisis del ciclo de vida (life cycle assessment)
<b>ADHD</b>	Trastorno por déficit de atención e hiperactividad (attention deficit hyperactivity disorder)
<b>AOP</b>	Proceso de oxidación avanzado (advanced oxidation process)
<b>CB</b>	Banda de conducción (conduction band)
<b>COD</b>	Carbono orgánico disuelto
<b>DMA</b>	Directiva marco del agua (Directiva 2000/60/CE del 23 de octubre de 2000)
<b>ETAR</b>	Estación de tratamiento de aguas residuales
<b>FC</b>	Ftalocianina de cobre (II) (copper (II) phthalocyanine)
<b>GAC</b>	Carbón activado granular (granular activated carbon)
<b>HOMO</b>	Último orbital molecular ocupado (highest occupied molecular orbital)
<b>HPLC-DAD</b>	Cromatografía líquida de alta precisión acoplada a un detector de diodos
<b>IC</b>	Carbono inorgánico
<b>ICP-OES</b>	Plasma de acoplamiento inductivo acoplado a un espectrofotómetro de emisión óptico (inductively coupled plasma - optical emission spectrometry)
<b>LCC</b>	Análisis del coste del ciclo de vida (life cycle costing)
<b>LUMO</b>	Primer orbital molecular desocupado (lowest unoccupied molecular orbital)
<b>MB</b>	Azul de metileno (methylene blue)
<b>MG</b>	Verde de metilo (methyl green)
<b>MNP</b>	Nanopartícula magnética (magnetic nanoparticle)
<b>MPS</b>	Sílice mesoporosa (mesoporous silica)
<b>NE</b>	Negro de eriocromo t
<b>NPs</b>	Nanopartículas

<b>OII</b>	Orange II
<b>PAA</b>	Ácido poliacrílico (polyacrylic acid)
<b>PEI</b>	Polietilenimina (polyethyleneimine)
<b>PhF</b>	Foto-fenton (photo-Fenton)
<b>POP</b>	Contaminante orgánico persistente (persistent organic pollutant)
<b>PPCP</b>	Producto farmacéutico y de cuidado personal (pharmaceutical and personal care product)
<b>ROS</b>	Especies reactivas del oxígeno (reactive oxygen species)
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido (scanning electronic microscopy)
<b>SMX</b>	Sulfametoxazol
<b>TC</b>	Carbono total (total carbon)
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión (transmission electron microscopy)
<b>TMAOH</b>	Hidróxido de tetrametilamonio (tetramethylammonium hydroxide)
<b>TOC</b>	Carbono orgánico total (total organic carbon)
<b>UF</b>	Unidad funcional (functional unit)
<b>UVA</b>	Ultravioleta A
<b>VB</b>	Banda de valencia (valence band)
<b>VOC</b>	Compuesto orgánico volátil (volatile organic compound)
<b>XRD</b>	Espectrometría por difracción de rayos-X (X-ray diffraction spectrometer)

### III. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales de oxidación y tiempos de vida medios de ROS [29, 30].....	15
Tabla 2. Composición obtenida mediante ICP-OES de los catalizadores empleados.....	41
Tabla 3. Tamaño y potencial zeta de las nanopartículas de magnetita no soportadas. ....	45
Tabla 4. Constantes cinéticas obtenidas en la degradación de OII usando ZnO, ZnO-Ag y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PAA/ZnO}$ empleando diferentes condiciones de reacción.....	54
Tabla 5. Potencial zeta y resultados del ajuste cinético para NPs empleadas en experimentos Fenton y foto-Fenton, empleando OII como compuesto modelo.....	56
Tabla 6. Variables optimizadas en el diseño de experimentos y rango de análisis. ....	58
Tabla 7. Coeficientes y estadísticos obtenidos en la optimización de foto-Fenton mediante diseño Box-Benhken.....	59
Tabla 8. Caracterización del agua real empleada en los ensayos.....	61
Tabla 9. Resultados de Microtox® obtenidos de efluentes de viales empleando OII como compuesto modelo.....	63
Tabla 10. Resultados de Microtox® obtenidos en efluentes de reactor en diferentes ciclos empleando OII como compuesto modelo. ....	65
Tabla 11. Resultados de optimización para Fenton con SBA15/ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PAA}$ . ....	66

## IV. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cumplimiento de los artículos 3 (rojo), 4 (amarillo) y 5 (verde) de la Directiva 91/271/CEE en varios países de la UE. En gris las ETAR de las que no se disponen datos [24].	12
Figura 2. Distribución de los tratamientos terciarios empleados en las depuradoras españolas (datos recogidos en 2013-2014). Elaboración propia a partir de datos bibliográficos [24].	13
Figura 3. Mecanismo general de la fotocatalisis.	23
Figura 4. Modificación de los niveles energéticos con dopantes aniónicos.	25
Figura 5. Modificación de los niveles energéticos con dopantes catiónicos	26
Figura 6. Modificación de los niveles energéticos con clústeres metálicos.	27
Figura 7. Comparativa entre diferentes sistemas de tratamiento terciarios ACV + LCC. UF ≡ eliminación del 15% de COD de 1 m <sup>3</sup> de pulpa Kraft. Adaptado de Muñiz Ortiz [59].	29
Figura 8. Espectro de emisión de las lámparas empleadas en fotocatalisis con a) luz UVA y b) fluorescente. [Obtenidas de las fichas de especificaciones].	32
Figura 9. Montaje experimental para experimentos con a) luz visible y b) UVA. Componentes: luz fluorescente (amarillo), luz UVA (violeta) y mezcla reactiva (azul oscuro).	33
Figura 10. Montaje experimental del reactor de 2 L a) en etapa de reacción y b) en etapa de separación del catalizador. Elementos: lámpara fluorescente (amarillo), varilla magnética (gris) con nanopartículas adheridas (marrón) y agitador con motor (círculo con M inscrita).	34
Figura 11. Procedimiento de trabajo seguido a lo largo del estudio.	36
Figura 12. Espectros de difracción de rayos-X de las NPs de ZnO y ZnO-Ag (las flechas rojas sobre el eje X indican la posición de los picos correspondientes a la presencia de Ag, y las negras corresponden a la presencia de ZnO).	42
Figura 13. Imágenes obtenidas por SEM en las que se pueden ver: a) los agregados de NPs y b) los clústeres de plata (como el marcado en rojo) sobre la superficie del catalizador.	43
Figura 14. Espectros de difracción de rayos-X de las NPs de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .	44
Figura 15. Espectros de difracción de rayos-X de las NPs de SBA15/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA.	44

Figura 16. Imágenes obtenidas por a) TEM y b) SEM de SBA15/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA. La magnetita, de color más claro, forma agregados sobre la matriz de SBA15, como se puede ver en TEM. ....	45
Figura 17. Potencial zeta entre pH 2 y 8 para las nanopartículas de SBA15/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA. ....	46
Figura 18. Compuestos modelo seleccionados (grupo cromóforo en azul): a) Orange II, b) Methyl green, c) Ftalocianina de cobre (II), d) Reactive blue 19, e) Negro de eriocromo T y f) sulfametoxazol. ....	48
Figura 19. Comparativa entre la degradación (en 1 h) de diferentes compuestos modelo (CM) en reacciones Fenton [a] y foto-Fenton [b]. [Cat]=200 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=300 mg L <sup>-1</sup> ; [CM] <sub>0</sub> =10 mg L <sup>-1</sup> . Control adsorción (verde), control H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (azul) y degradación (amarillo), CM estables. ....	49
Figura 20. Influencia de la concentración de AQC's en la eliminación de Orange II. [Cat] = 200 mg L <sup>-1</sup> ; [OII] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; [Ag] variable; agua a pH 7; V <sub>T</sub> = 10 mL. ....	52
Figura 21. Estudio de la influencia de la concentración para ZnO (cuadrado verde), ZnO-1,3% Ag (triángulo rojo) y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA/ZnO (círculo azul) con luz visible en 3 h [a] y UVA en 1 h [b]. ....	53
Figura 22. Eliminación de SMX mediante fotocátalisis, empleando ZnO y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO. [SMX] = 300 µg L <sup>-1</sup> ; agua destilada a pH 7. ....	55
Figura 23. Comparativa entre los diferentes catalizadores analizados para foto-Fenton (serie izquierda) y Fenton (serie derecha). Condiciones de reacción: [Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] = 200 mg L <sup>-1</sup> ; [OII] = 10 mg L <sup>-1</sup> ; t = 3 h; agua destilada a pH 3; volumen de reacción de 10 mL. ....	56
Figura 24. Diagrama Pareto con los efectos estandarizados para foto-Fenton. En rojo los efectos negativos y en azul los positivos. Límite de significación marcado con línea vertical (valor 2,25). ....	59
Figura 25. Contribución de las variables a la constante cinética [a] y superficie de respuesta [b] analizando los valores de la constante k (h <sup>-1</sup> ) fijando [Cat] = 200 mg L <sup>-1</sup> . ....	60
Figura 26. Valores de k (h <sup>-1</sup> ) [azul] y porcentaje de eliminación de TOC [verde] y OII [naranja] en experimentos foto-Fenton realizados durante 10 ciclos en un volumen de 20 mL. ....	63
Figura 27. Valores de k (h <sup>-1</sup> ) [azul] y porcentaje de eliminación de TOC [verde] y OII [naranja] a lo largo de los ciclos, empleando foto-Fenton con las condiciones seleccionadas en el reactor fotocatalítico de 2 L. ....	64

Figura 28. Valores de $k$ ( $\text{h}^{-1}$ ) [azul] y porcentaje de eliminación de TOC [verde] y OII [naranja] a lo largo de los ciclos, empleando Fenton para la degradación de OII con las condiciones seleccionadas en un volumen de reacción de 20 mL. ....	67
Figura 29. Valores de $k$ ( $\text{h}^{-1}$ ) [azul] y porcentaje de eliminación de TOC [verde] y OII [naranja] a lo largo de los ciclos, empleando foto-Fenton para la degradación de SMX, con las condiciones seleccionadas en un volumen de reacción de 20 mL.....	68
Figura 30. Valores de $k$ ( $\text{h}^{-1}$ ) [azul] y porcentaje de eliminación de TOC [verde] y OII [naranja] a lo largo de los ciclos, empleando Fenton para la degradación de SMX, con las condiciones seleccionadas en un volumen de reacción de 20 mL. ....	69



**Departamento de Enxeñaría Química**  
Escola Técnica Superior de Enxeñaría  
Rúa Lope Gómez de Marzoa, s/n  
E-15782 Santiago de Compostela, España

**Dña María Teresa Moreira Vilar**, Catedrática del Departamento de Ingeniería Química y  
**Dña. Lucía Fernández Fernández**, Investigadora contratada del Departamento de Ingeniería  
Química la Universidad de Santiago de Compostela

**INFORMAN:**

Que el presente Trabajo de Fin de Máster titulado “Estudio de catalizadores nanoestructurados como sistemas de oxidación avanzada para la eliminación de microcontaminantes en aguas residuales” ha sido realizado por **D. Jorge González Rodríguez** bajo nuestra tutorización con el objetivo de obtener el título de Máster Universitario Oficial en Ingeniería Química y Bioprocesos por la Universidad de Santiago de Compostela.

Y para que así conste, se firma el presente informe, en Santiago de Compostela, a 27 de junio de 2019.

La Tutora,

La Cotutora,

El Alumno,

Dña M<sup>a</sup> Teresa Moreira  
Vilar

Dña. Lucía Fernández  
Fernández

D. Jorge González  
Rodríguez

## RESUMEN

Los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales solo eliminan parcialmente algunos de los contaminantes presentes en ellas, lo que representa una amenaza para la salud pública y el medio ambiente. En este contexto, los procesos de oxidación avanzados (AOPs), como la fotocatalisis y las reacciones foto-Fenton, se presentan como tecnologías más robustas, capaces de degradar la materia orgánica más resistente a otros métodos. En el ámbito de la fotocatalisis con semiconductores nanoestructurados, la deposición de clústeres de plata sobre la superficie de nanopartículas de ZnO mejora el aprovechamiento de la radiación incidente (tanto visible como ultravioleta), mejorando de esta forma las cinéticas. En el campo de las reacciones Fenton y foto-Fenton, el empleo de magnetita nanoestructurada como catalizador heterogéneo proporciona ventajas significativas de cara a su aplicación en un proceso industrial, ya que facilita su separación. Además, mediante modificaciones estructurales de estas nanopartículas se pueden mejorar los rendimientos obtenidos. Por otro lado, son también conocidas las ventajas de la irradiación con luz ultravioleta y/o visible sobre los procesos Fenton, aumentando la eficiencia de degradación de los compuestos objetivo.

En el presente trabajo se han abordado el estudio y el desarrollo de tecnologías de fotocatalisis, Fenton y foto-Fenton, usando catalizadores nanoestructurados de diferente naturaleza, según sus propiedades catalíticas y fotoquímicas. La estrategia de la investigación ha consistido en un screening inicial para la identificación de los catalizadores con mayor potencial considerando su futura implementación en AOPs, así como la elección de contaminantes modelo apropiados para una correcta evaluación de las cinéticas y rendimientos de degradación. Mediante un diseño de experimentos Box-Benhken se han valorado las condiciones de reacción más favorables, para luego extrapolarlas a una matriz de mayor volumen, investigando también los ciclos de reúso de los catalizadores. Además, el efecto matriz en muestras de agua reales ha sido considerado para obtener una perspectiva más aproximada a una futura aplicación industrial.

**Palabras clave:** AOPs, fotocatalisis, foto-Fenton, nanopartículas, clústeres de plata, SBA15

## OBJETIVOS

Los contaminantes emergentes (ECs, emerging contaminants) constituyen un amplio y variado grupo de compuestos químicos de origen antropogénico que entrañan riesgos asociados tanto a la preservación del medio ambiente como a la salud humana, incluso a bajos niveles de concentración ( $\mu\text{g/L}$  o  $\text{ng/L}$ ). La alta estabilidad de los ECs en agua hace que su eliminación no se vea garantizada aplicando los tratamientos convencionales de depuración. Por ello es necesario desarrollar nuevos procesos que degraden este tipo de compuestos, idealmente hasta su mineralización, antes de realizar su descarga a la hidrosfera.

En este contexto, los procesos de oxidación avanzados (AOPs, advanced oxidation processes) constituyen un grupo de tratamientos oxidativos inespecíficos basados en la formación de especies químicas altamente oxidantes capaces de degradar y mineralizar materia orgánica. No obstante, en la actualidad el principal problema de estos tratamientos son los altos requerimientos energéticos, debidos principalmente al consumo eléctrico o al empleo de especies tóxicas o altamente reactivas, factores que dificultan su aplicación a gran escala.

Los tratamientos fotoquímicos que emplean catalizadores semiconductores representan en este campo una alternativa a los postratamientos convencionales utilizados tanto para la desinfección (inactivación y/o eliminación de microorganismos patógenos), como para la eliminación de ECs, constituidos principalmente por técnicas de ozonización y tratamiento UV. En estos procedimientos, los agentes oxidantes responsables de los procesos degradativos son especies reactivas de oxígeno (ROS, reactive oxygen species) generadas por el catalizador bajo una irradiación de longitudes de onda apropiadas. Sin embargo, en estos procesos el principal inconveniente es la necesidad de fuentes de luz que requieren gran aporte energético, así como los impedimentos de implementación a nivel industrial asociados a dificultades en la separación del catalizador, a fin de poder reutilizarlo y además evitar su descarga indeseada a aguas ambientales.

Con la incorporación de metales nobles sobre la superficie de este tipo de fotocatalizadores se consigue desplazar la ventana del espectro de absorción hacia longitudes de onda mayores (y por tanto menos energéticas), consiguiendo que el catalizador emplee la región visible del espectro en lugar de fuentes de luz ultravioleta (UV) para su acción fotocatalítica. La separación del catalizador se puede mejorar si se formula con un soporte superparamagnético, como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), logrando así una simple y rápida recuperación mediante la

aplicación de un campo magnético externo. Por otra parte, existen otros tratamientos basados en reacciones Fenton que emplean cationes de Fe para descomponer peróxido de hidrógeno y generar ROS, que funcionan de manera eficaz con el uso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como catalizador. La implementación de luz, tanto UV como visible, sobre procesos Fenton da lugar a procesos foto-Fenton, que generalmente aumentan las constantes cinéticas de degradación de la materia orgánica.

El objetivo de este trabajo es el análisis de diversos mecanismos de catálisis heterogénea empleando catalizadores nanoestructurados basados tanto en materiales semiconductores (óxido de zinc, ZnO), como en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para procesos Fenton y foto-Fenton. La caracterización de los catalizadores empleados se lleva a cabo a través del análisis de su composición mediante plasma de acoplamiento inductivo acoplado a un espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES, inductively coupled plasma - optical emission spectrometry), su estructura cristalina por difracción de rayos-X (XRD, X-ray diffraction) y su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electronic microscopy) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, transmission electron microscopy).

Se propone además el estudio del rendimiento catalítico obtenido empleando diferentes fuentes de luz (visible y UV), con vistas a reducir los costes operacionales de los futuros procesos a gran escala. La selección de los diferentes catalizadores con mayor potencial para su aplicación en tratamientos de agua se plantea según la valoración de sus propiedades fotoquímicas, para maximizar los rendimientos de eliminación de ECs; su estabilidad en el medio a tratar y su posterior recuperación buscando su reutilización. Con este fin, se propone la realización de los experimentos de selección de catalizador con un tinte como compuesto contaminante modelo, elegido entre varios propuestos en función de su dificultad de degradación. Finalmente, las últimas etapas de optimización del proceso catalítico tienen como objetivo la eliminación de sulfametoxazol (SMX) en aguas tanto sintéticas como residuales, ya que este ha sido identificado como contaminante emergente habitualmente detectado en aguas medioambientales, y que puede causar efectos adversos como reacciones alérgicas y otras disfunciones.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. PROBLEMÁTICA ACTUAL

La disponibilidad hídrica de un territorio depende principalmente del clima y de la presión ejercida por las actividades de origen antropogénico, principalmente hogares, industria y agricultura. En primer lugar, un incremento de la población de una región tanto de carácter estacional (debido a actividades turísticas) como por la existencia de grandes núcleos urbanos, aumenta el consumo de los hogares. La inexistente relación entre las fuentes de agua dulce y la localización de estas grandes urbes hace que en Europa haya aproximadamente 140 millones de personas (60% de la población urbana) viviendo en zonas cuyos acuíferos están sobreexplotados. En segundo lugar, la agricultura extensiva y ciertas actividades industriales consumen gran cantidad de agua potable aumentando los requerimientos de agua en estas regiones. Además, debido a un aumento global de las emisiones de gases de efecto invernadero, está previsto que en un futuro se produzca un incremento en la frecuencia de las sequías, un aumento del calentamiento global y un deterioro de la calidad de los suelos, con su consecuente disminución de su capacidad para retener las aguas pluviales. Este cambio climático afectará a la distribución de las precipitaciones, dando lugar a climas más húmedos en latitudes altas (norte de Europa) y climas más secos en latitudes medias (sur de Europa). Otro de los factores que afecta a la reducción del agua potable disponible son las pérdidas en las conducciones, cuyo valor se estima en muchos países en torno al 30% del total, llegando a valores de 70-80% en algunas ciudades. Las pérdidas por mal uso en otros factores también son notables, con valores cercanos al 50% en el sector primario y entre 30-40% en el sector secundario [1].

Por otra parte, el gran desarrollo de la industria y el aumento de la población mundial han provocado un incremento en el volumen de aguas residuales generadas. Sus características varían notablemente según su origen, pero estas aguas pueden llegar a tener un alto contenido en metales pesados [2], productos farmacéuticos [3], tintes [4], pesticidas [5], compuestos fenólicos [6], productos de cuidado personal [7] u otros contaminantes de origen industrial de diversas naturalezas [8]. Está ampliamente documentado que la liberación de estos compuestos a la hidrosfera puede provocar efectos negativos sobre los ecosistemas tanto terrestres como acuáticos. Sobre los seres humanos, algunos de estos contaminantes se relacionan con el cáncer de próstata, el deterioro de la salud reproductiva o diferentes

alteraciones sobre el sistema endocrino [9]. Algunos de los efectos producidos sobre organismos acuáticos se relacionan con cambios en sus patrones de conducta, daños cerebrales, alteraciones en los ciclos de reproducción o en la expresión de ciertos genes que pueden poner en peligro la supervivencia de algunas especies. Se trata, por tanto, de una problemática que produce un deterioro en la calidad del agua que afecta tanto al progreso económico como al desarrollo sostenible de las naciones [10].

De todas las sustancias liberadas al medio ambiente, uno de los grupos más salientables son los contaminantes orgánicos persistentes, conocidos por su acrónimo en inglés POPs (persistent organic pollutants). Estos se caracterizan por ser recalcitrantes y poseer baja biodegradabilidad, por lo que se acumulan desde los primeros eslabones de la cadena trófica, compuestos básicamente por plantas y algas. Este fenómeno se denomina bioacumulación, y genera la transferencia de contaminantes entre los organismos acuáticos y terrestres [11]. Para los organismos acuáticos, esta acumulación se produce debida principalmente a metales pesados y productos farmacéuticos lipofílicos. Estos entran en la cadena trófica a partir de algas y organismos autótrofos, y a medida que recorren la cadena trófica, se almacenan en las reservas lipídicas de los peces [12].

En el caso de los organismos terrestres, el primer eslabón son las plantas y los microorganismos que residen en el suelo. La incorporación de estos contaminantes a la cadena trófica se produce desde los primeros eslabones, que no son capaces de metabolizarlos, pero los almacenan, y a partir de ahí se acumulan hasta llegar a niveles máximos en las especies superiores de la cadena. Los efectos sobre el organismo humano varían según el tipo de contaminante. A modo de ejemplo, los pesticidas pueden provocar intoxicaciones accidentales, otros compuestos como los disruptores endocrinos provocan alteraciones sobre los sistemas hormonales y algunos contaminantes inorgánicos se relacionan con el cáncer, ciertos ácidos como el sulfúrico se relacionan con efectos mutagénicos, y los metales pesados como el mercurio provocan envenenamiento y neurotoxicidad [13, 14].

## **1.2. CALIDAD DE LAS AGUAS RESIDUALES Y CONTAMINANTES**

En Europa, la política comunitaria de aguas se encuentra regulada conforme a la Directiva marco del agua (DMA), publicada en la Directiva 200/60/CE del 23 de octubre del 2000. En este texto legal se pretenden unificar las actuaciones en toda la Unión Europea en materia de gestión del agua, de forma que se garantice la sostenibilidad hídrica. En ella se consideran la presión a la que están sometidas las aguas por el crecimiento de la demanda y la protección a la que deben someterse las reservas para evitar la contaminación debida a sustancias peligrosas.

Con el objetivo de evitar este deterioro de las fuentes naturales, el agua residual debe cumplir determinados estándares de calidad antes de su vertido, establecidos en España por el Real Decreto 11/1995, transposición de la Directiva 91/271/CEE relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas. Esta legislación tiene por objeto proteger el medio ambiente de las repercusiones negativas que puedan tener los vertidos procedentes de las estaciones de tratamiento de aguas residuales (ETAR). Para ello, los vertidos deben cumplir ciertos estándares de calidad, denominados parámetros de calidad del agua, recogidos en el Real Decreto 509/1996. La calidad del agua puede medirse directamente mediante sistemas de control en línea o bien por análisis posteriores en laboratorio. Las características de las aguas se clasifican en físicas, organolépticas, químicas y biológicas. Los parámetros físicos del agua más relevantes son la temperatura, los sólidos disueltos totales o la conductividad, que es una medida indirecta de la concentración de sales inorgánicas ionizadas. Las características organolépticas tienen relación con la apreciación de calidad que se puede percibir mediante los sentidos, y engloba olor, color, gusto, turbidez y aceite visible. Los parámetros químicos cuantifican los compuestos existentes en el agua, a fin de determinar la demanda biológica de oxígeno (BOD, biological oxygen demand), demanda química de oxígeno (COD, chemical oxygen demand) y medidas de carbono inorgánico, orgánico o volátil. Por último, los parámetros biológicos se emplean para la detección de la presencia de microorganismos que pueden afectar tanto a la etapa de tratamiento del agua como a su calidad.

Los contaminantes se pueden clasificar según su origen en inorgánicos, orgánicos o biológicos, según su composición. La contaminación por compuestos inorgánicos procede de diversas fuentes entre las que se encuentran los diversos vertidos de aguas residuales industriales, sector agrícola (fertilizantes basados en nitrógeno y fósforo), sector alimentario (amoníaco) o explotaciones mineras (metales pesados). Los contaminantes orgánicos incluyen combustibles y algunos de los subproductos de combustión, compuestos orgánicos volátiles

(VOCs, volatile organic compounds), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons), productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs, pharmaceuticals and personal care products), así como insecticidas y pesticidas o disolventes clorados. Por otra parte, los contaminantes biológicos incluyen bacterias, virus, hongos o parásitos [11]. Además de todos los parámetros anteriores, existen otro tipo de compuestos, que por sus características no resulta viable su monitorización a la salida de las ETAR, sin embargo, pueden tener efectos negativos sobre el medio ambiente tanto por consumo directo como por bioacumulación o biomagnificación, denominados ECs.

### **1.3. CONTAMINANTES EMERGENTES**

Se definen los ECs como compuestos químicos naturales o sintéticos que no son monitorizados en la naturaleza pero que tienen efectos ecológicos adversos cuando son descargados al medio ambiente. Se clasifican según su composición química en PPCPs, pesticidas y productos químicos industriales, dentro de los que se encuentran los metales pesados, el ácido sulfúrico y el amoníaco, entre otros [15]. Para los compuestos orgánicos, la Unión Europea publica una lista de observación periódica en la que recoge los contaminantes emergentes de mayor interés en función de su toxicidad y ocurrencia en el medio ambiente, con el fin de que se realice un seguimiento. La última lista fue publicada en la Decisión 2018/840 de la Comisión.

#### **1.3.1. PPCPs**

Los PPCPs pueden producir efectos tanto en humanos como en el medio ambiente incluso a bajas concentraciones, en el rango de los nano- y microgramos por litro [16]. Su incremento está ligado directamente al aumento de la población y al cambio en los patrones de consumo, y proceden principalmente de aguas residuales de hogares, hospitales y actividades del sector primario (ganadería, agricultura y acuicultura). Los productos de cuidado personal más abundantes son las fragancias, agentes de protección solar y cosméticos o excipientes empleados en la formulación de estos compuestos [7]. Existen otras sustancias que no se relacionan con el cuidado personal, entre las que se encuentran la cafeína o las drogas, que sí tienen su origen en nuestros hábitos de consumo, siendo su detección y cuantificación en el medio ambiente indicadores de la huella antropogénica. No obstante, el grupo que requiere mayor atención dentro de los PPCPs es el de los productos farmacéuticos, que provienen de vertidos industriales o de aguas residuales contaminadas. En el caso de las aguas residuales, la contaminación se produce porque, en su paso por los organismos, los principios activos de

los fármacos no se metabolizan por completo, llegando a la ETAR donde finalmente no son eliminados mediante los tratamientos convencionales [3].

Según su función en el organismo, los productos farmacéuticos se clasifican en: antibióticos, como tetraciclinas, betalactámicos, sulfamidas, macrólidos, aminoglucósidos y quinolonas; hormonas esteroideas, entre las que se encuentran andrógenos, estrógenos, corticoides y progesterona; medicamentos antihipertensivos betabloqueantes; antidepresivos, como inhibidores selectivos de la recaptación de serotonina; anticonvulsionantes, como la carbamazepina; y antiinflamatorios no esteroideos, como el ibuprofeno. Sus efectos sobre la salud son variados, y en los organismos en los que se acumulan pueden actuar como disruptores endocrinos, generando resistencias a antibióticos, provocando intoxicaciones o afectando a diversos sistemas del organismo. Algunos efectos sobre el sistema reproductor y endocrino se relacionan con la aparición de cáncer de próstata, diabetes o infertilidad. Pueden producir alteraciones en el sistema inmune derivando en enfermedades autoinmunes o asma, y sobre el sistema nervioso como Alzheimer, Parkinson o trastornos por déficit de atención e hiperactividad (ADHD, attention deficit and hyperactivity disorder) [17].

Los productos farmacéuticos detectados con mayor frecuencia en aguas residuales estadounidenses son la carbamazepina y el sulfametoxazol, con frecuencias de detección en aguas ya tratadas del 42% y 24%, y concentraciones máximas de 390 ng L<sup>-1</sup> y 38 ng L<sup>-1</sup> respectivamente [18]. Se han realizado estudios sobre los porcentajes de eliminación de estos componentes en depuradoras con pretratamiento y tratamientos primario y secundario, obteniéndose para el caso de la carbamazepina valores de -16% para concentraciones de entrada de 600 ng L<sup>-1</sup>. Los porcentajes negativos se pueden deber a variaciones en el tiempo de retención hidráulico o a desorción de contaminantes de los lodos [19]. Para el caso del sulfametoxazol, se han obtenido porcentajes de eliminación del 58% con concentraciones de entrada de 580 ng L<sup>-1</sup> [20].

Dentro de la lista de observación se encuentran los siguientes PPCPs, clasificados según su grupo en:

- Hormonas esteroideas: 17- $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), 17- $\beta$ -estradiol (E2) y estrona (E1)
- Antibióticos macrólidos: eritromicina, claritromicina y azitromicina
- Antibióticos del grupo penicilinas: amoxicilina
- Antibióticos del grupo fluoroquinolonas: ciprofloxacina

### **1.3.2. Pesticidas e insecticidas**

Los pesticidas e insecticidas constituyen otro grupo de contaminantes ambientales de efectos adversos relevantes, siendo producidos y liberados al medio ambiente en grandes cantidades. Además, algunos de sus metabolitos son tóxicos y activos biológicamente, y pueden ser lixiviados hacia la hidrosfera llegando a estar en grandes concentraciones en las reservas de agua para consumo. Generalmente producen alteraciones en la regulación de los sistemas hormonales endógenos de los seres vivos, lo que conlleva la búsqueda de otros compuestos con función pesticida o insecticida con un menor impacto sobre el medio ambiente.

Se dispone de poca información sobre este tipo de sustancias, los efectos que producen sobre los seres vivos y sobre el medio ambiente, por lo que la regulación en esta materia tampoco es extensa. En función de los efectos, estos compuestos se pueden clasificar como disruptores endocrinos [21, 22].

Dentro de la lista de observación de contaminantes emergentes en este grupo aparecen citados los siguientes:

- Metiocarb (pesticida y herbicida)
- Neonicotinoides (insecticidas): imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotianidina y acemiprid.
- Metaflumizona (insecticida)

### **1.3.3. Metales pesados**

Aunque no se encuentran recogidos dentro de la lista de observación, otros de los contaminantes de mayor importancia son los metales pesados, cuyo origen puede ser natural, por arrastre de material geológico hacia aguas superficiales. Sin embargo, la gran parte de la contaminación por metales pesados tiene origen antropogénico, derivada del uso de pesticidas y fungicidas (As) o pigmentos (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni), así como de los sectores metalúrgico (As, Cd, Hg), petroquímico (Cd, Pb) o pirotécnico (As). Sus efectos son muy variados, y entre ellos se encuentran complicaciones vasculares, cáncer, fitotoxicidad, intoxicaciones, dermatitis o enfermedades respiratorias [8].

## **1.4. REUTILIZACIÓN DEL AGUA**

El principal objetivo de buscar sistemas de depuración de agua que sean eficaces en la eliminación de compuestos emergentes es conseguir reutilizar el agua depurada con fines agrícolas o en el sector servicios para el mantenimiento de zonas verdes. Esto no se puede conseguir si a la salida de las ETAR, el nivel de contaminantes es alto, ya que podría perjudicar las actividades para las que se destine esa agua. A nivel mundial, se estima que la cantidad de aguas residuales producidas es de 1,5 millones de m<sup>3</sup>, lo que equivale a seis veces el agua contenida por los ríos de todo el planeta [15].

En el caso de España, debido a la irregularidad en las precipitaciones y las sequías, en algunas comunidades con bajos niveles de precipitaciones se reutiliza el agua depurada. Este es el caso de Murcia o la Comunidad Valenciana, que en el año 2016 reutilizaron un 64,7% y un 44,8% del agua depurada sobre todo para agricultura (41%) y riego de jardines y zonas de ocio (31%). No obstante, en España no está permitida su reutilización para el consumo humano [23].

## **1.5. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

El tratamiento de las aguas residuales se lleva a cabo en las ETAR, en las cuales se depura el agua hasta la calidad necesaria para cumplir con los requisitos de vertido establecidos por la legislación vigente. Bajo este pretexto se realizan diferentes tratamientos que consiguen reducir la carga orgánica de las aguas, los sólidos en suspensión u otro tipo de compuestos que puedan afectar al medio ambiente si no son eliminados correctamente antes del vertido. La secuencia de tratamiento de aguas comprende las siguientes etapas:

- Pretratamiento: engloba diferentes procesos de naturaleza física que separan constituyentes de las aguas que puedan provocar problemas en las unidades de operación posteriores, así como en los equipos de impulsión empleados en las ETAR. Entre estos procesos se encuentran el desbaste (para la eliminación de sólidos gruesos), flotación (eliminación de grasas y aceites) y desarenado (eliminación de materia en suspensión gruesa).
- Tratamiento primario: conjunto de operaciones de naturaleza física y fisicoquímicas como el tamizado y la sedimentación para la eliminación de sólidos en suspensión. Debido a la adsorción que tiene lugar sobre la superficie de estos sólidos, también se

elimina una fracción de materia orgánica, dando lugar a lodo primario, caracterizado por contener gran cantidad de materia orgánica.

- Tratamiento secundario: conjunto de tratamientos biológicos dirigidos principalmente a la reducción de la carga orgánica del agua. Se emplean tratamientos aerobios y/o anaerobios en cultivos mixtos, con diferentes tipos de microorganismos capaces de metabolizar la materia orgánica dando lugar a productos de degradación en fase gaseosa (variables según tipo de tratamiento) y nueva biomasa. El exceso de biomasa junto con partículas no hidrolizables y otros sólidos en suspensión se eliminan formando parte del lodo secundario.
- Tratamiento terciario: tratamientos avanzados para la eliminación de compuestos que poseen baja biodegradabilidad y que no se ven afectados por los tratamientos primario y secundario.

### 1.5.1. Marco legal

Con respecto al marco legal, la Directiva 91/271/CEE del Consejo, del 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, establece en sus artículos 3, 4 y 5 los sistemas de depuración de aguas necesarios para las depuradoras en función de su capacidad. En la Figura 1 se puede ver el grado de cumplimiento de esta Directiva por algunos de los países de la Unión Europea.

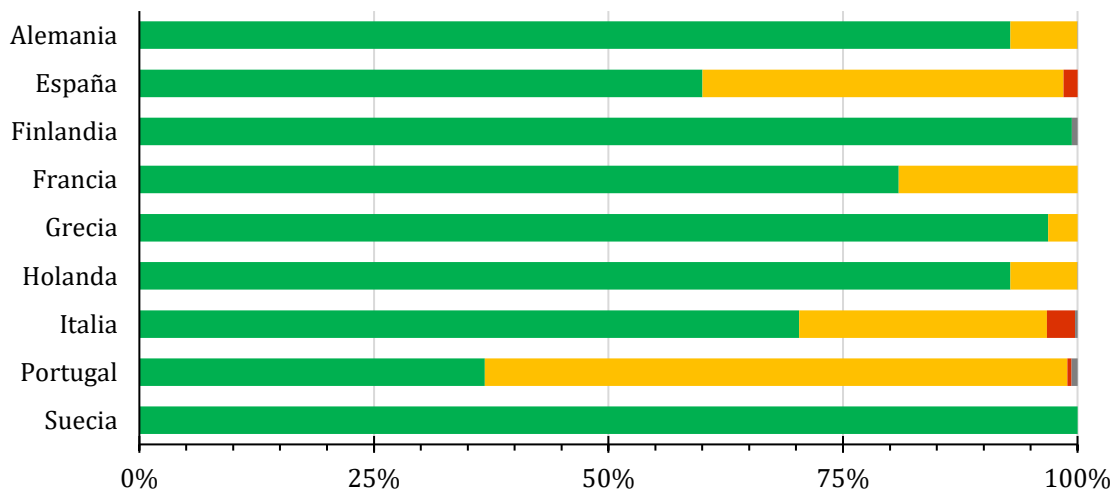


Figura 1. Cumplimiento de los artículos 3 (rojo), 4 (amarillo) y 5 (verde) de la Directiva 91/271/CEE en varios países de la UE. En gris las ETAR de las que no se disponen datos [24].

En el artículo 3 se establece la necesidad de tratamiento primario, el artículo 4 recoge la necesidad de disponer de tratamiento secundario (o biológico) de aguas, y el artículo 5 contempla la necesidad de tratamientos avanzados para la eliminación de compuestos más persistentes, antes de verter el agua en los ecosistemas acuáticos.

De todos los países recogidos en la figura anterior, únicamente Suecia cumple la legislación en materia de tratamiento de aguas urbanas, y dispone de todos los tratamientos requeridos por la Directiva. En el caso de España, el cumplimiento del artículo 5, correspondiente al tratamiento terciario se rebaja hasta menos del 60%. Este es uno de los valores más bajos de los datos recogidos en la figura, sólo por encima de Portugal. La distribución de tratamientos terciarios empleados en las depuradoras españolas se puede ver en la Figura 2.

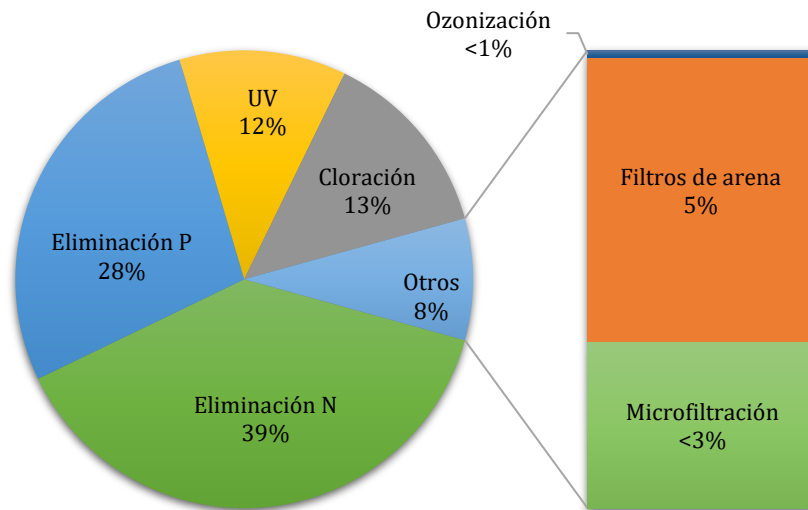


Figura 2. Distribución de los tratamientos terciarios empleados en las depuradoras españolas (datos recogidos en 2013-2014). Elaboración propia a partir de datos bibliográficos [24].

Además de la lista de observación, la Comisión Europea ha elaborado una lista de 45 sustancias denominadas “prioritarias” cuya liberación a los ecosistemas acuáticos supone riesgos, con el objetivo de controlar que sus niveles de concentración se encuentren por debajo de los límites establecidos (Directiva 2013/39/UE).

Según se recoge en el apartado 3 de las consideraciones previas de este texto legal, se debe fomentar el desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas innovadoras y eficaces, con costes e impacto ambiental reducidos. Bajo la misma perspectiva, la US-EPA también ha elaborado una lista de 129 sustancias prioritarias recogidas en la legislación estadounidense

(Code of Federal Regulations 40 - Part 423, 2012). Para la eliminación de estas sustancias, es necesario implementar en las ETAR tratamientos terciarios eficaces que consigan su mineralización completa reduciendo así la presión sobre el medio ambiente.

## **1.6. TRATAMIENTOS TERCIARIOS**

Los tratamientos terciarios en las ETAR se emplean para eliminar de las aguas los contaminantes persistentes tras los tratamientos primario y secundario. Existen diferentes procesos capaces de realizar esta función, y entre ellos se encuentran los procesos de oxidación avanzados (AOPs, de sus siglas en inglés advanced oxidation processes), técnicas de adsorción o de filtración. En estas últimas se emplean membranas que actúan como barreras para alguno de los compuestos presentes en el agua. Con ello se consigue la separación de compuestos según su tamaño.

Las técnicas de tratamiento por membranas se clasifican en función del diámetro de poro. Según esto se puede distinguir entre microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO, reverse osmosis). Según el tamaño de poro se puede seleccionar los compuestos que se desean separar, desde bacterias y virus hasta iones. No obstante, su aplicación a nivel industrial se ve limitada por los altos costes tanto de instalación como de operación y la reducida vida útil de las membranas. Su aplicación más destacada en la actualidad es la desalinización de aguas para consumo humano empleando RO [25].

Por otra parte, en las técnicas de adsorción se emplea un sólido con alta superficie específica y capacidad de adsorción para separar los compuestos. Uno de los adsorbentes más empleados es el carbón activo granulado (GAC, granular activated carbon). Este se puede obtener a partir de diferentes tipos de carbón, madera o corteza, y permite eliminar compuestos odoríferos, saborizantes, compuestos orgánicos volátiles (VOCs, volatile organic compounds) o compuestos orgánicos sintéticos. Su principal ventaja es su alta eficiencia en la eliminación de compuestos objetivo hasta concentraciones inferiores a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Su principal inconveniente es que el lecho debe ser reemplazado o regenerado cuando se agota su capacidad de adsorción. Además, otro de los problemas de las técnicas de adsorción es que compuestos que no son objetivo pueden reducir la capacidad de adsorción [26].

### 1.6.1. Procesos de oxidación avanzados

Los AOPs son procesos fisicoquímicos que involucran la generación y uso de especies de oxígeno altamente reactivas (ROS, reactive oxygen species), que poseen alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Los ROS incluyen los radicales hidroxilos ( $\text{HO}\cdot$ ) y superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) y el oxígeno singlete ( $^1\text{O}_2$ ), que se caracterizan por presentar elevados potenciales de oxidación y tiempos de vida medios reducidos (Tabla 1). Son altamente eficientes en el tratamiento de contaminantes tóxicos orgánicos, consiguiendo su completa destrucción. Producen como resultado gran variedad de compuestos de degradación entre los que se encuentran alcoholes, cetonas o aldehídos. La oxidación de los compuestos da lugar generalmente a especies más biodegradables y con menor impacto sobre el medio ambiente [27, 28].

Según su mecanismo de acción, los AOPs se clasifican en tratamientos no fotoquímicos, como la ozonización, procesos Fenton, oxidación electroquímica, radiólisis y tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico, ultrasonidos y descarga electrohidráulica; y fotoquímicos, dentro de los que se encuentran la fotocatalisis homogénea y heterogénea, foto-Fenton y el tratamiento con luz ultravioleta (UV).

Tabla 1. Potenciales de oxidación y tiempos de vida medios de ROS [29, 30].

ROS	Potencial, $E^0$ (V)	Tiempo vida medio, $t_{1/2}$ (s)
$\text{HO}\cdot$	2,73	$10^{-9}$
$\text{HO}_2\cdot$	1,05	$10^{-9}$
$\text{O}_3$	1,03	Estable
$\text{O}_2$	0,85	Estable
$^1\text{O}_2$	0,81	$10^{-6}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	0,80	Estable
$\text{O}_2^{\cdot-}$	0,33	$10^{-6}$

Las principales ventajas de los AOPs son sus altas velocidades de reacción y su capacidad para reducir la toxicidad e incluso mineralizar contaminantes orgánicos. Se pueden aplicar a cualquier tipo de contaminante orgánico, y considerando la naturaleza de los contaminantes emergentes, representan un conjunto de procesos eficientes y respetuosos con el medio ambiente para llevar a cabo la eliminación de este tipo de contaminantes.

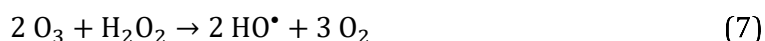
### 1.6.1.1. Tratamiento UV

En el tratamiento UV la radiación es absorbida por los compuestos orgánicos hasta un cierto punto, dependiendo de su estructura química y grupos funcionales, ocasionando la ruptura de algunos enlaces químicos y la consecuente degradación del contaminante. El factor determinante de esta tecnología es el coeficiente de absorción molar de los compuestos, que depende de la intensidad a la que el compuesto absorbe luz en las longitudes de onda que emite la fuente de radiación aplicada. Esta tecnología se puede combinar con ozono y/o peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para la formación de radicales libres y aniones hidroxilo (Ecuaciones 1 a 5), que mejoran los rendimientos de esta tecnología. Sus principales inconvenientes son la reducción drástica de la eficacia en presencia de compuestos que presentan foto-resistencia, así como altos costes relacionados con el consumo energético [31, 32].



### 1.6.1.2. Ozonización

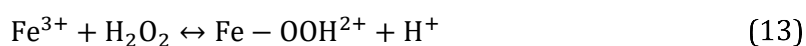
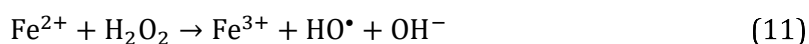
La ozonización es una de las tecnologías más desarrolladas en el ámbito del tratamiento terciario de aguas. Consiste en la incorporación al agua de ozono (O<sub>3</sub>) como agente oxidante, que genera radicales libres capaces de degradar los contaminantes (Ecuaciones 6 a 10). Las cinéticas de formación de las reacciones de iniciación son bajas, por lo que generalmente en los procesos industriales se emplea esta técnica en combinación con UV, bajo condiciones alcalinas o con adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para mejorar las velocidades de reacción. Una de sus principales ventajas es que elimina los compuestos que dan color al agua, y además evita la formación de compuestos peligrosos como los trihalometanos, que sí se producen en tratamientos como la cloración. Sus principales desventajas son su elevado consumo de energía, los altos costes del equipo y la baja solubilidad del ozono en agua, que provoca limitaciones en la transferencia de materia y bajos rendimientos en eliminación de COD. Para mejorar la oxidación se realiza en presencia de UV y se puede combinar con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [33, 34, 35].



### 1.6.1.3. Fenton homogéneo

Otra de las técnicas empleadas en la eliminación de compuestos recalcitrantes es la catálisis Fenton. Esta reacción fue descrita por primera vez por H. J. Fenton [36], y emplea hierro como catalizador con el fin de mejorar el potencial oxidativo del  $H_2O_2$ . La cinética de reacción se ve favorecida a pH ácido (con un rendimiento óptimo a pH 2,8), que incrementa la formación de radicales y aumenta la velocidad de reacción.

La reacción principal se inicia con una transferencia electrónica en la que el ion ferroso ( $Fe^{2+}$ ) se oxida, reaccionando con  $H_2O_2$  y generando radicales  $HO^\bullet$ . La formación de estos radicales permite la degradación de la materia orgánica ya que provoca su oxidación, idealmente hasta su mineralización, dando lugar a  $CO_2$  y  $H_2O$ . Los productos de reacción son dependientes del compuesto de partida, ya que se trata de una oxidación no selectiva en la que se pueden producir multitud de intermediarios. Se pueden producir múltiples rutas de reacción, hasta conseguir la mineralización completa. La segunda etapa de reacción comprende la regeneración del catalizador. En ella se produce la reducción del ion férrico ( $Fe^{+3}$ ), en la que se forma un radical hidroxiperoxilo ( $HO_2^\bullet$ ). Se trata de una reacción de equilibrio y la etapa limitante del proceso (Ecuaciones 11 a 14) [28].



Las principales ventajas de la reacción de Fenton es que puede tener lugar a presión y temperatura ambiente, no requiere equipos sofisticados, emplea productos poco peligrosos (el hierro es un elemento natural, abundante y no tóxico) y, al tratarse de una catálisis

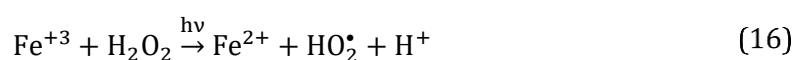
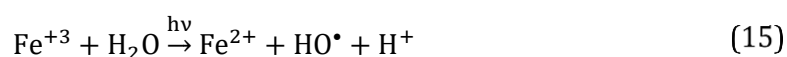
homogénea, no existen prácticamente limitaciones en la transferencia de materia. Sin embargo, esta técnica requiere un control estricto del pH y consume gran cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Además se forman lodos con alto contenido en hidróxido férrico, cuyo tratamiento puede llegar a representar el 50% de los costes operacionales totales [28, 37].

Las condiciones óptimas de este proceso hacen que se deba llevar a cabo a pH cercano a 3 para mejorar las cinéticas, debido a la baja solubilidad y a la poca actividad de las especies de hierro en pH cercanos al neutro. El cambio de pH de las aguas tanto antes como después del tratamiento para trabajar en las condiciones óptimas resulta inviable desde el punto de vista operacional. Por una parte, el agua con especies carbonatadas actúa como una disolución tampón, dificultando el cambio de pH y aumentando el consumo de ácidos y álcalis. Por otra parte, se verían incrementados los iones disueltos en las aguas tras el tratamiento, lo que empeoraría su calidad para su reutilización con fines agrícolas [38].

Algunos de los procesos que se están estudiando en este ámbito emplean agentes complejantes de hierro como ácido cítrico o ácido etilendiamina-N,N'-di succínico (EDDS) para aumentar la solubilidad del hierro a pH neutro, y además al ser biodegradables son consumidos durante el tratamiento, previo vertido al medio ambiente [39]. Para aumentar las velocidades de reacción, se puede realizar una preconcentración de los contaminantes empleando membranas, de forma que sólo se trate el retenido, reduciendo también el volumen de muestra [40]

#### 1.6.1.4. Foto-Fenton

La incorporación de luz UV o visible en el proceso Fenton aumenta la regeneración de ion ferroso, desplazando el equilibrio de la reacción. Además, bajo una fuente de irradiación UV se puede producir la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno, que genera radicales HO•. De esta forma, se obtienen mayores rendimientos en los procesos oxidativos de la materia orgánica, permitiendo reducir la dosis de catalizador en el proceso [41]. Este proceso se denomina foto-Fenton y la luz hace que aparezcan nuevas reacciones (Ecuaciones 15 a 17) que se suman a las presentadas anteriormente para Fenton homogéneo.



En los procesos foto-Fenton, la incorporación de una fuente de luz artificial al proceso conlleva el aumento de los costes operacionales. El empleo de luz solar disminuye los requerimientos energéticos, pero requiere de equipos más costosos, debido al necesario incremento de la superficie de irradiación del sistema [42].

#### **1.6.1.5. Fenton y foto-Fenton heterogéneos**

La sustitución de las especies de Fe en disolución por un catalizador en fase sólida permite su separación y reutilización, con lo que reduce tanto el consumo de catalizador como los costes operacionales del tratamiento posterior de los lodos. Además, evita la indeseada formación de complejos quelantes de hierro con algunas sustancias, como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). El inconveniente de disponer de un catalizador sólido es principalmente que las cinéticas oxidativas en catálisis heterogénea son más lentas, debido a limitaciones de transferencia de materia, así como por la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ , disponible únicamente en la superficie del catalizador [41].

La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es un ejemplo de catalizador sólido que se puede emplear en reacciones Fenton. Se trata de un óxido de hierro natural compuesto por una mezcla de Fe (II) y Fe (III), con propiedades ferromagnéticas y que no representa una amenaza a nivel medioambiental. Su naturaleza magnética permite su separación del sistema mediante la aplicación de un campo magnético externo, reduciendo los costes operacionales asociados a la separación del catalizador. Para aumentar el contenido de  $\text{Fe}^{2+}$  disponible en la superficie del catalizador se pueden emplear nanopartículas magnéticas (mNPs, magnetic nanoparticles) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , con una relación área de superficie/volumen elevada que además le confiere propiedades superparamagnéticas. Sin embargo, estas interacciones magnéticas, junto con las de Van der Waals entre mNPs, provocan su aglomeración en agua, disminuyendo su actividad catalítica. La modificación de su superficie con agentes surfactantes como el oleato de sodio o la formación de composites de mNPs sobre matrices poliméricas permite obtener suspensiones estables mediante impedimento estérico o repulsión electrostática. Además, mediante esta técnica también se previene la oxidación de las nanopartículas (NPs) [43].

#### **1.6.1.6. Fotocatálisis heterogénea con fotosensibilizadores**

La fotosensibilización es un mecanismo de fotocatálisis heterogénea en la que se produce una reacción entre un agente fotosensibilizador y oxígeno, en presencia de una fuente de luz. Mediante la irradiación a una longitud de onda adecuada, esta molécula es capaz de emplear la energía lumínica para generar ROS. Dentro de los fotosensibilizadores se distinguen

diferentes grupos de moléculas en función de su composición, entre los que se encuentran tintes, hidrocarburos aromáticos, porfirinas o complejos de metales de transición. Una transferencia energética entre los fotosensibilizadores excitados y el oxígeno produce oxígeno singlete [44].

La capacidad oxidante del oxígeno singlete es mayor que la de otras especies reactivas que se producen en las AOPs, el principal inconveniente de esta tecnología es la recuperación y reutilización del catalizador, lo que impide su aplicación a nivel industrial. La inmovilización sobre soportes sólidos mejora la separación, sin embargo, reduce la actividad del catalizador y disminuye el rendimiento [45].

## **1.7. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON SEMICONDUCTORES**

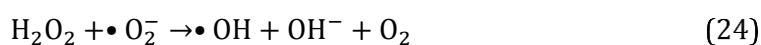
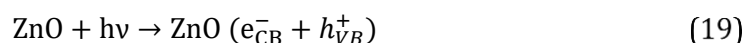
### **1.7.1. Mecanismo de reacción**

Desde el descubrimiento de la fotólisis electroquímica del agua en un electrodo formado por óxido de titanio, se ha empezado a investigar la aplicación de materiales semiconductores para su utilización como fotocatalizadores [46]. Inicialmente, las investigaciones se centraron en desarrollar la fotocatalisis empleando luz UV, por su elevada energía; sin embargo, la búsqueda de una mejor eficiencia energética, el aprovechamiento de los recursos renovables y el desarrollo de tecnologías sostenibles y respetuosas con el medio ambiente han concluido en la optimización de estos procesos empleando luz visible. Actualmente se está estudiando esta tecnología en la mejora de células de almacenamiento de energía luminosa, en síntesis catalítica y en la degradación de contaminantes orgánicos, tanto en fase acuosa como gaseosa, dentro del marco de la química verde [2, 47].

La fotocatalisis se basa en el aprovechamiento de la energía fotónica de determinadas regiones del espectro electromagnético generando ROS que ocasionan la degradación de los contaminantes. Esta energía (E) se relaciona con la longitud de onda ( $\lambda$ ) mediante la Ecuación 18, en donde h es la constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y c la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ). Por lo tanto, la energía fotónica es inversamente proporcional a la longitud de onda.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (18)$$

En semiconductores, las reacciones fotocatalíticas se producen debido a la promoción de un electrón desde la banda de valencia (VB, valence band) a la banda de conducción (CB, conduction band). La energía mínima necesaria para esta promoción es aportada por los fotones incidentes sobre la superficie del catalizador y se denomina *band gap*. Se crea de esta forma un par electrón-hueco que promueve la formación de ROS mediante reacciones de reducción y oxidación respectivamente. La relación entre las ROS generadas y los fotones incidentes se denomina rendimiento cuántico. Las reacciones que tienen lugar se presentan en las Ecuaciones 19 a 24 [6]



La recombinación del par electrón-hueco se produce mediante una reacción exotérmica tras un intervalo de 10-100 ns, y un mayor número de recombinaciones provoca una disminución del rendimiento cuántico. Esta recombinación se puede ver reducida significativamente mediante alteraciones en la estructura cristalina del catalizador provocadas por otros compuestos, denominados dopantes. En función del tipo de semiconductor y del pH, un hueco posee un potencial redox que oscila entre 1,0 y 3,5 V.

### 1.7.2. Características del fotocatalizador

Dentro del ámbito del tratamiento de aguas, y teniendo en cuenta un punto de vista ambiental y económico, un fotocatalizador debe presentar, de forma ideal, una serie de características entre las que se encuentran [6]:

- Disponer de un *band gap* cuya energía solape con longitudes de onda pertenecientes o cercanas a la región visible del espectro electromagnético. De esta manera, la energía proporcionada por los fotones permite la formación de un par electrón-hueco y

provoca las reacciones de formación de ROS presentadas anteriormente. Con esto se conseguiría tener una alta eficiencia de conversión de luz solar en energía útil.

- Presentar afinidad por el sustrato, ya que las reacciones que implican la formación de este par electrón-hueco tienen lugar en la superficie del catalizador. Una mayor adsorción del compuesto sobre el catalizador implica un mayor número de moléculas disponibles para reaccionar.
- Ser respetuoso con el medio ambiente, tanto en la etapa de producción como en la de utilización. Además, debe ser recuperable mediante técnicas de separación asequibles desde un punto de vista operacional y económico para permitir su reutilización e impedir su liberación al medio ambiente. De esta forma, al ser separado completamente, no supondría ningún riesgo para la salud humana.

El fotocatalizador más empleado a nivel industrial en este ámbito es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ); sin embargo, el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) tiene características similares y es más barato, lo que lo hace apto para aplicaciones industriales a gran escala. Actualmente, este material se emplea como catalizador en industrias de goma, papeleras, cerámicas, de fertilizantes y de cosméticos [2, 6]. Además, las propiedades de estos catalizadores se pueden alterar o mejorar empleando materiales nanoestructurados, en los que se produce un cambio de las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas.

Por otro lado, uno de los principales inconvenientes del  $\text{ZnO}$  es la fotocorrosión a pH ácidos o básicos, que puede reducir la vida útil de los equipos empleados en los tratamientos. Además, se sospecha que pueden tener efectos negativos sobre la salud [48, 49].

### 1.7.3. Características del $\text{ZnO}$ y $\text{TiO}_2$ como fotocatalizadores

La configuración electrónica del Zn es  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$  y la del oxígeno es  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ , por lo que forman un enlace covalente con número de oxidación +2 para el Zn y -2 para el oxígeno. La superposición de los niveles energéticos de los dos elementos provoca que los electrones en estado fundamental se localicen en el orbital  $O_{2p}$ , que se corresponde con el orbital ocupado de mayor energía (HOMO, highest occupied molecular orbital), también denominado banda de valencia. El primer orbital disponible de menor energía (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) correspondiente a la banda de conducción es el  $Zn_{3d}$ . El *band gap* ( $E_g$ ) calculado a partir de la diferencia de energía entre los dos niveles es de 3,37 eV, por lo que el espectro UV-A de 315-400 nm (3,10-3,94 eV) es suficiente para producir la activación fotónica del catalizador

[6] (Figura 3), sin embargo se consiguen mayores eficiencias para longitudes de onda de 254 nm, ya que los fotones tienen una mayor capacidad de penetración.

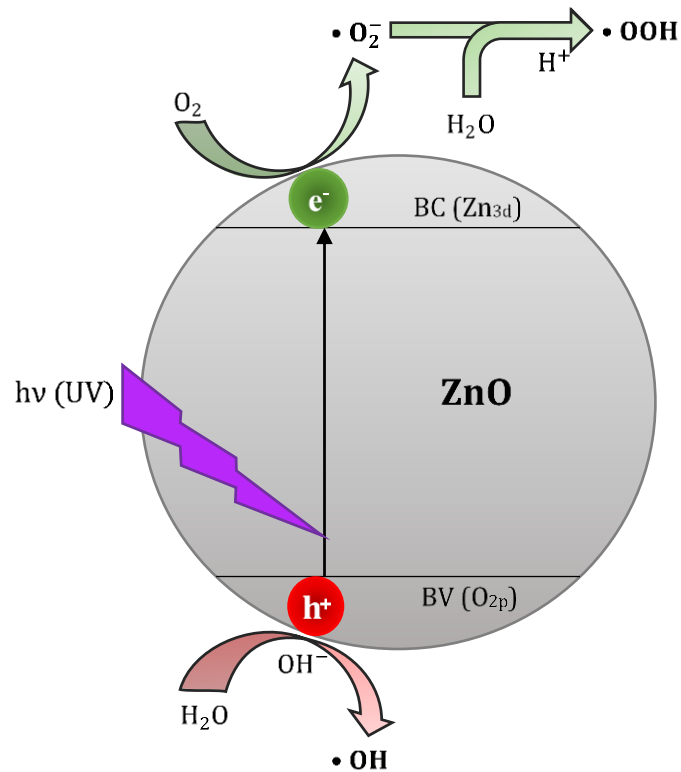


Figura 3. Mecanismo general de la fotocatalisis.

En el  $TiO_2$ , la configuración electrónica de Ti es  $[Ar] 3d^2 4s^2$ , por lo que la distribución de niveles energéticos es la misma comentada anteriormente: la banda de valencia se corresponde con la del orbital  $O_{2p}$  y la de conducción con la del  $Ti_{3d}$ . Al igual que en el caso anterior, la  $E_g$  es muy similar, y es por ello por lo que las características de los dos fotocatalizadores son comparables. El  $TiO_2$  es el catalizador más empleado en el campo de la fotocatalisis, por su estabilidad mecánica, térmica y química, además de ser insoluble en agua.

El principal inconveniente de los métodos de catálisis heterogénea es conseguir el aprovechamiento óptimo de la superficie del catalizador. Por una parte, cuanto menor sea el tamaño de las partículas mayor superficie con respecto al volumen empleado, sin embargo, en el caso de sólidos en suspensión muy finos se debe evitar la formación de agregados. La modificación de la superficie de las NPs con recubrimientos de moléculas orgánicas puede interferir sobre estas interacciones y aumentar la estabilidad de suspensiones de material nanoestructurado. No obstante, el principal inconveniente es que con la reducción de tamaño se dificulta una posterior separación. Por ello es necesario depositar las NPs sobre diferentes

soportes que permitan aumentar la capacidad de separación, aun perjudicando la transferencia de materia [50].

Además de los contaminantes emergentes, otro de los problemas de las aguas procedentes del tratamiento secundario es su alto contenido en microorganismos. Una alternativa a los tratamientos convencionales de desinfección es la fotocátalisis, ya que las ROS son capaces de inactivar los microorganismos. Esto es debido a que el radical hidroxilo es capaz de debilitar la membrana celular y penetrar en el citoplasma. Se ha probado la eficacia de este método para partículas de ZnO para la inactivación de *Escherichia coli*, *Streptococcus aureus* y *Aliivibrio fischeri*. Por último, también se pueden emplear en el tratamiento de suelos, derivado de la problemática actual de contaminación de acuíferos [50].

#### **1.7.4. Dopantes**

La eficiencia de los procesos fotocatalíticos puede compararse mediante el rendimiento cuántico, calculado como el cociente entre la cantidad de reactante consumido y los fotones absorbidos por el catalizador a una longitud de onda determinada [51]. Uno de los mayores problemas de estos procesos son los bajos rendimientos cuánticos alcanzados, que en la mayoría de los casos no superan el 10% [2], debido a la recombinación de los pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ). Esta recombinación electrónica se puede limitar mediante la introducción de determinados elementos en la estructura química de los fotocatalizadores, modificando los niveles energéticos entre la banda de valencia y la de conducción, o añadiendo trampas para evitar la recombinación de los pares. De esta forma se puede reducir la recombinación de cargas y/o el *band gap*, lo que permite el empleo de fuentes de luz menos energéticas. Estos elementos se denominan dopantes y se clasifican según la localización de sus niveles energéticos en comparación con el semiconductor.

### 1.7.4.1. Dopantes aniónicos

Los dopantes aniónicos crean un nivel de energía intermedio cercano al de la banda de valencia del semiconductor, haciendo que el par  $e^-/h^+$  se establezca entre el nivel energético del dopante aniónico y la banda de conducción del semiconductor (Figura 4). El nuevo nivel energético creado se corresponde con el orbital del dopante, que se localiza en la red cristalina del semiconductor. De esta forma se reduce el *band gap* y se disminuye la energía necesaria para producir un salto energético, pudiendo emplear menos demandantes energéticamente.

Los elementos más utilizados como dopantes aniónicos son el nitrógeno, el carbono y el azufre. Debido a sus configuraciones electrónicas, los orbitales intermedios creados entre la banda de valencia y la de conducción son los  $N_{2p}$ ,  $C_{2p}$  y  $S_{3p}$  respectivamente. En el caso del carbono, también actúa mejorando la adsorción sobre la superficie del catalizador [52, 53]

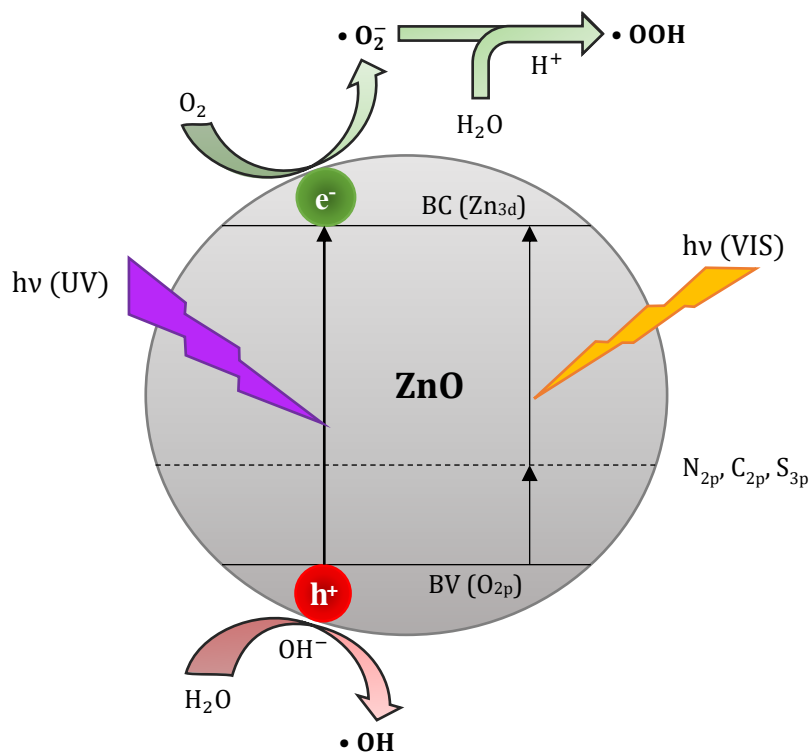


Figura 4. Modificación de los niveles energéticos con dopantes aniónicos.

### 1.7.4.2. Dopantes catiónicos

Los dopantes catiónicos actúan aumentando la superficie específica del fotocatalizador y disminuyendo su resistividad, por lo que aumentan la movilidad de los electrones y disminuyen el *band gap*, creando nuevos niveles energéticos por debajo de la banda de conducción. Generalmente se emplean otros metales de transición en sustitución del Zn con morfología similar (Cu, Co, Ni o Mn), o con elementos del grupo I.

Los nuevos niveles creados actúan como aceptores de electrones, disminuyendo la recombinación (Figura 5). Mediante la adición de elementos del grupo I se disminuye la resistividad del material y aumenta la superficie específica. Esto permite aumentar el número de moléculas de compuesto adsorbidas, mejorando las velocidades de reacción superficiales [6, 54].

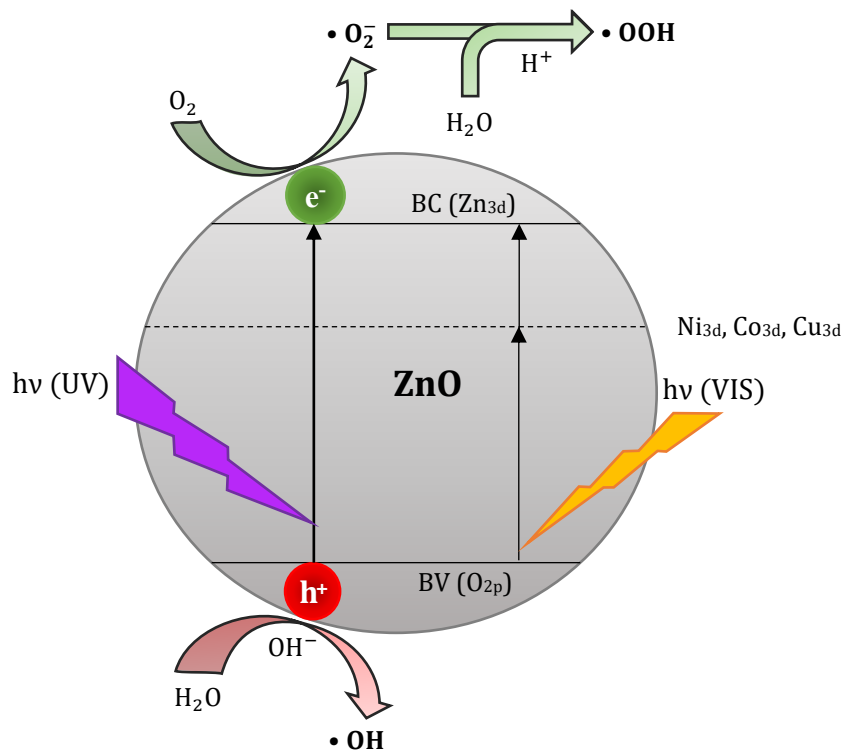


Figura 5. Modificación de los niveles energéticos con dopantes catiónicos.

### 1.7.4.3. Clústeres metálicos como dopantes

Algunas NPs formadas por metales nobles como Ag o Au en el dominio de la nanoescala presentan propiedades eléctricas y ópticas particulares, que pueden ser aprovechadas para mejorar las características de los catalizadores. Con estas NPs depositadas sobre semiconductores como el  $\text{TiO}_2$  se consigue aumentar la eficiencia en la transferencia de cargas añadiendo orbitales intermedios entre las bandas de valencia y de conducción. Además, se ha demostrado que los clústeres evitan la recombinación creando trampas para los transportadores de carga. La modificación de los niveles energéticos que tiene lugar tras la adición de estos se puede ver en la Figura 6 [4, 55].

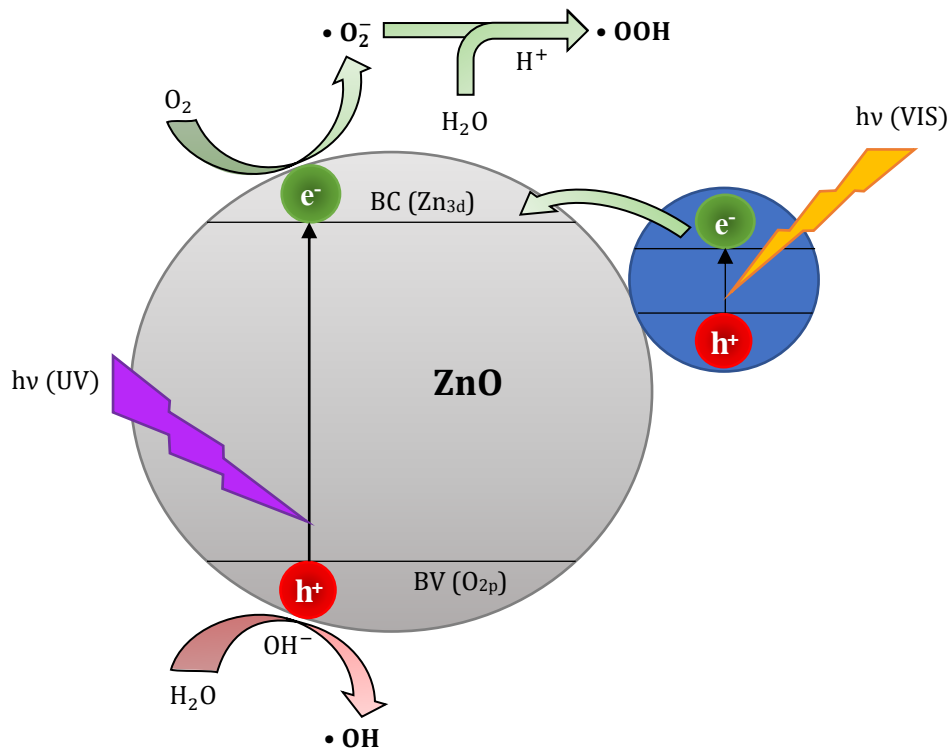


Figura 6. Modificación de los niveles energéticos con clústeres metálicos.

## 1.8. COMPARATIVA AMBIENTAL Y ECONÓMICA DE SISTEMAS DE TRATAMIENTO TERCIARIOS

Con el fin de analizar las tecnologías disponibles para el tratamiento terciario de aguas residuales, se recogen datos bibliográficos sobre análisis de ciclo de vida (ACV) para evaluar el impacto ambiental, y análisis del coste de ciclo de vida (ACCV), para evaluar el impacto económico. Estas metodologías permiten cuantificar los impactos asociados a todas las etapas de un proceso, desde la obtención de las materias primas y generación de energía hasta el tratamiento de todos los residuos generados. Bajo este punto de vista, se pueden obtener los impactos de cada una de las tecnologías en las mismas unidades, y así poder compararlas pudiendo obtener información sobre las mejores tecnologías para el tratamiento terciario desde el conjunto ambiental-económico [56].

Analizando los impactos al medio ambiente de catálisis foto-Fenton (PhF), nanofiltración, carbón activado granular, y ozonización ( $O_3$ ) para una unidad funcional (UF) de  $1000 \text{ m}^3$  de agua contaminada con PPCPs, el mayor impacto se produce sobre el agotamiento de los recursos hídricos por parte de la ozonización ( $\approx 1250 \text{ m}^3_{\text{H}_2\text{O}} \text{ UF}^{-1}$ ) y de la catálisis foto-Fenton con luz solar ( $\approx 1100 \text{ m}^3_{\text{H}_2\text{O}} \text{ UF}^{-1}$ ), frente a NF y GAC, con un impacto aproximado de  $400 \text{ m}^3_{\text{H}_2\text{O}} \text{ UF}^{-1}$  [57]. Desde el punto de vista de la sostenibilidad económica, el proceso más costoso es la catálisis Fenton ( $\approx 240 \$ \text{ UF}^{-1}$ ), seguida de la adsorción sobre carbón activado ( $\approx 200 \$ \text{ UF}^{-1}$ ), y la más económica es la ozonización, con un coste aproximado de  $110 \$ \text{ UF}^{-1}$  [58].

Muñoz Ortiz [59] realizó una comparativa conjunta del coste e impacto de las tecnologías considerando el empleo de semiconductores y diferentes fuentes de luz (Figura 7). Los métodos con menor impacto ambiental y coste fueron la catálisis heterogénea y la catálisis homogénea que emplean luz solar como fuente energética. Entre los procesos con un impacto moderado se localizan los que emplean luz artificial como fuente de energía. Por último, el proceso más costoso tanto desde el punto de vista ambiental como el económico es la ozonización.

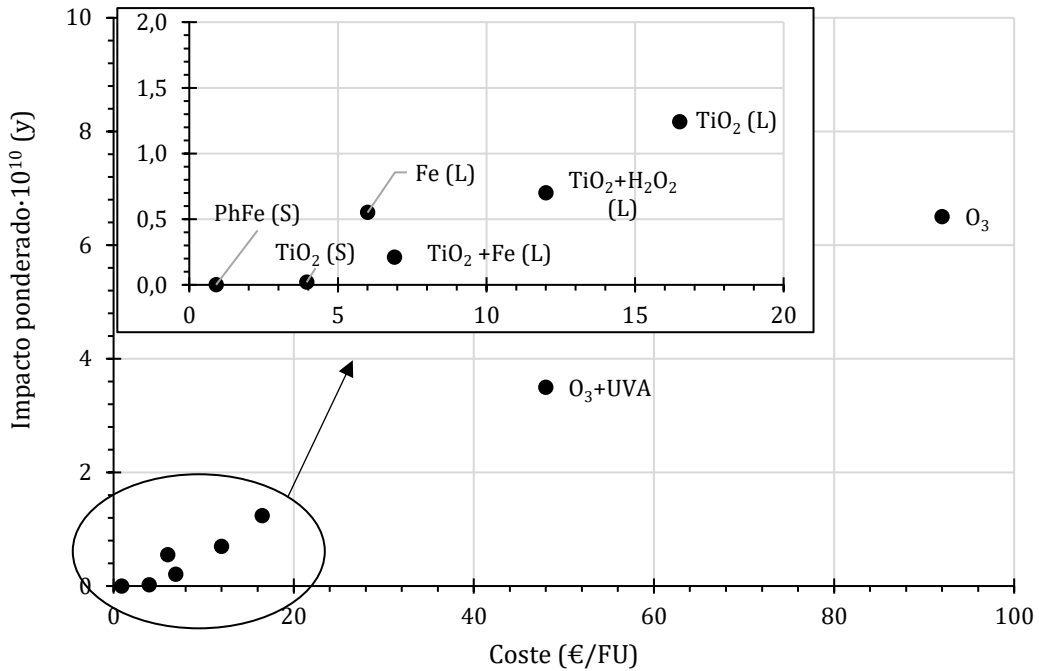


Figura 7. Comparativa entre diferentes sistemas de tratamiento terciarios ACV + LCC. UF ≡ eliminación del 15% de COD de 1 m<sup>3</sup> de pulpa Kraft. Adaptado de Muñiz Ortiz [59].

A la vista de la figura anterior, los métodos empleados actualmente para el tratamiento de aguas son muy costosos, tanto desde el punto de vista económico como del impacto sobre el medio ambiente. Las tecnologías basadas en semiconductores que emplean luz solar y los profesos Fenton representan alternativas mucho más sostenibles, sin embargo, se debe avanzar en su investigación para llevar a cabo su aplicación a nivel industrial. En este trabajo se realiza una evaluación de diferentes catalizadores que se podrían emplear tanto en reacciones Fenton/foto-Fenton como en fotocátalisis con semiconductores para la optimización de los procesos, maximizando la eficacia de los procesos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. PRODUCTOS QUÍMICOS Y NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Todos los reactivos químicos y disolventes empleados en esta investigación son de calidad estándar y no han sido sometidos a ningún proceso de purificación posterior. Las características de los tintes utilizados se detallan a continuación: Orange II ( $C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$ ; 85% p/p; CAS 633-96-5), Reactive Blue 19 ( $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ ; PM = 626,54 g mol<sup>-1</sup>; CAS 2580-78-1), Methyl Green ( $C_{27}H_{35}BrClN_3$ ; 85% p/p; CAS 7114-03-6) y ftalocianina de cobre (II) ( $C_{32}H_{16}CuN_8$ ; CAS 147-14-8) de Sigma Aldrich (St. Louis, MI, EE. UU.) y Negro de Eriocromo T ( $C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$ ; PM = 461,38 g mol<sup>-1</sup>; CAS 1787-61-7) de Panreac Química SLU (Barcelona, España). Las soluciones de ácido y base utilizados fueron los siguientes: 50 mM de hidróxido sódico (NaOH; 0,5 N; CAS 1310-73-2) de Panreac Química SLU (Barcelona, España) y 50 mM de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ; 95% p/p; CAS 7664-93-9) de J. T. Baker (Sowinskiego, Polonia). A los experimentos Fenton se les añadió peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ; 30% p/p en  $H_2O$ ; CAS 7722-84-1) de Sigma Aldrich (St. Louis, MI, EE. UU.).

Las nanopartículas de  $TiO_2$  de 32 nm de diámetro (99,9% p/p; superficie específica = 45 m<sup>2</sup>/g; CAS 13463-67-7) fueron suministradas por Alfa Aesar – ThermoFisher (Kandel, Alemania); el resto de las NPs: ZnO, ZnO-1,3%Ag, ZnO-2,9%Ag, ZnO-3,2%Ag, ZnO-7,4%Ag, SBA15/ $Fe_3O_4$ @PAA, SBA15/ $Fe_3O_4$ @PEI,  $Fe_3O_4$ @PAA,  $Fe_3O_4$ @PEI y  $Fe_3O_4$  fueron suministradas por el grupo Nanomag, perteneciente al Departamento de Química Física de la Universidade de Santiago de Compostela, así como también fue suministrada su caracterización. Para el lavado de las NPs se empleó etanol ( $C_2H_5OH$ ; 96% p/p; CAS 64-17-5) de Merck (Darmstadt, Alemania) y agua destilada.

Los ensayos de catálisis y fotocatalisis se hicieron en agua destilada y/o agua de salida del clarificador del tratamiento secundario de la depuradora de Calo-Milladoiro (A Coruña, España), como matrices de estudio a las que se les añadieron las especies contaminantes. Como microcontaminante modelo se empleó el fármaco sulfametoxazol de calidad analítica ( $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ ; CAS 723-46-6), suministrado por Sigma-Aldrich (St. Louis, MI, EE. UU.). El stock concentrado de SMX fue preparado en acetonitrilo ( $CH_3CN$ ; HPLC-grade; CAS 75-05-8), proporcionado por J. T. Baker (Sowinskiego, Polonia), que también se utilizó como fase móvil en HPLC.

## **2.2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y ANÁLISIS**

### **2.2.1. Determinación de las concentraciones de los compuestos objetivo**

Las concentraciones de los compuestos coloreados se midieron mediante espectrofotometría en un espectrofotómetro PowerWave XS2 de microplacas de BioTek (Winnoski, VT, EE. UU.). La cuantificación de SMX en las muestras se realizó mediante HPLC -DAD (high-performance liquid chromatography with a diode-array detector), en un equipo Jasco X-LC™ con una columna cromatográfica Gemini® C18 de 3 µm y 110 Å, de 150 x 4,6 mm.

### **2.2.2. Caracterización del agua residual**

En los experimentos en los que se empleó una matriz de agua real procedente de un tratamiento secundario se analizó la concentración de aniones y cationes mediante cromatografía de iones en un equipo Metrohm 861 Advanced Compact IC (Herisau, Suiza) equipado con automuestreador. Para la caracterización de las muestras tratadas se determinó el carbono orgánico total (TOC) en un analizador Shimadzy TOC 5000 (Kyoto, Japón), también equipado con automuestreador. Los ensayos de toxicidad se realizaron empleando la bacteria bioluminiscente *Aliivibrio fischeri* en un equipo Microtox® M500 de Modern Water (Guilford, Reino Unido).

### **2.2.3. Ensayos de fotocatalisis con semiconductores, Fenton y foto-Fenton**

Las muestras en los estudios de foto-Fenton y fotocatalisis se irradiaron con un tubo fluorescente de 11W PL-G23 de Philips (Ámsterdam, Países Bajos) para irradiación con luz blanca, y con un Pen-Ray® Lamp de 50 W 11SC-1L de UVP – Analytik Jena (Cambridge, Reino Unido) para iluminar con radiación UVA, ya que esta lámpara emite en una longitud de onda de 325 nm. La medición de la radiación ultravioleta (290 – 390 nm) de las lámparas se cuantificó con un dosímetro PCE-UV34, de PCE Group Ibérica S.L. (Tobarra, España). La agitación de las muestras irradiadas se llevó a cabo en placas agitadoras magnéticas de 2 W de J. P. Selecta (Barcelona, España). Las muestras no irradiadas se agitaron a temperatura ambiente en un Shaker Orbital C24 Incubator de New Brunswick Scientific (Edison, NJ, EE. UU.). Los espectros de emisión de las lámparas empleadas se presentan en la Figura 8.

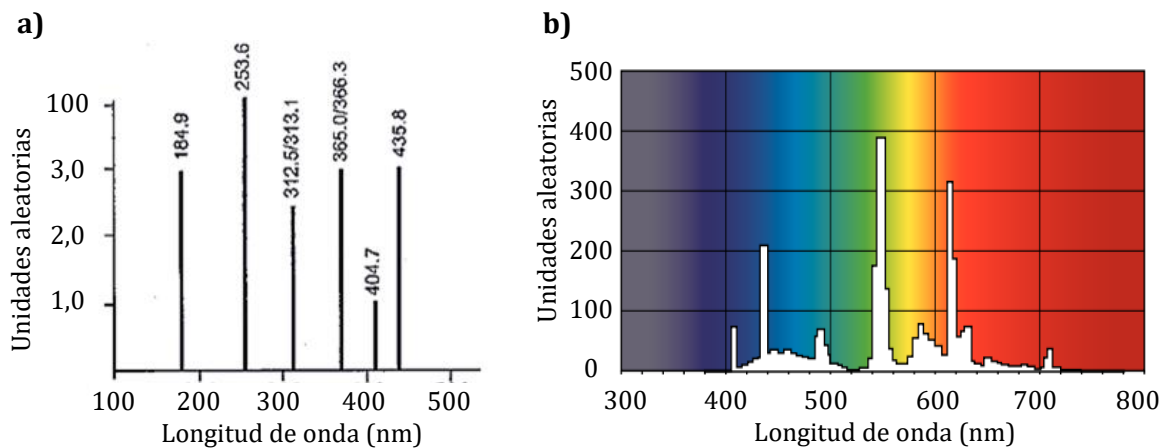


Figura 8. Espectro de emisión de las lámparas empleadas en fotocatalisis con a) luz UVA y b) fluorescente. [Obtenidas de las fichas de especificaciones].

#### 2.2.4. Lavado y recuperación de las nanopartículas

La separación de las nanopartículas no magnéticas se realizó mediante centrifugación en una Centrífuga EBA 270 de Hettich Zentrifugen (Tuttlingen, Alemania), siendo sometidas a 2254 g durante 5 min. Las nanopartículas magnéticas fueron separadas mediante la aplicación de un campo magnético externo por medio de imanes. Tras la recuperación de las nanopartículas, estas fueron lavadas con agua destilada y etanol, resuspendidas en etanol y secadas en una Estufa P-Selecta (Barcelona, España). Previamente a su posterior reutilización, y a fin de evitar fenómenos de agregación en agua, las NPs fueron redispersadas en un baño de ultrasonidos Trasonic 570/H de Elma Schmidbauer (Singen, Alemania).

La difracción de rayos-X para la caracterización de las muestras se realizó en un difractor Philips PW-1710 (Ámsterdam, Holanda). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en el rango de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $80^\circ$ , en intervalos de  $0,02^\circ$  y 5 s por paso. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron capturadas con un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-1011 (Tokio, Japón), operando a una diferencia de potencial de 100 kV. El potencial zeta ( $\zeta$ ) de las NPs fue medido en un equipo Zetasizer Nano de Malvern Panalytical (Almelo, Países Bajos). La determinación de la composición de las muestras y los sobrenadantes finales se llevó a cabo mediante plasma de acoplamiento inductivo acoplado a un espectrofotómetro de emisión óptica (ICP-OES), en un equipo Perkin-Elmer Optima 3300 DV acoplado a un muestreador automático Perkin-Elmer AS91 (Waltham, MA, EE. UU.).

## 2.3. CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL

### 2.3.1. Fotocatálisis heterogénea con semiconductores

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, en el interior de cajas cerradas cuyas paredes interiores se recubrieron de papel de aluminio para realizar un aprovechamiento efectivo de la luz. Los experimentos con luz visible se realizaron en viales de vidrio (Z256218-1PAK, Sigma-Aldrich, USA) de 20 mL de capacidad, con una disolución acuosa inicial de 10 mg/L de tinte o 300  $\mu\text{g/L}$  de SMX y catalizador entre 200 y los 1000 mg/L, a pH 7. La fuente de luz blanca se localizó en un lateral del vial, a una distancia aproximada de 10 mm. Bajo estas condiciones, la irradiancia UV (290-390 nm) es de 0,108  $\text{mW/cm}^2$ .

Para la toma de muestras, se extrajeron alícuotas (300  $\mu\text{L}$ ) a intervalos de tiempo regulares entre el tiempo inicial y la finalización del experimento a las 3 horas. A continuación, las alícuotas fueron centrifugadas y la concentración de tinte en el sobrenadante fue determinada mediante espectrofotometría UV-Vis. El volumen de alícuotas extraído no superó el 20% del volumen total, a fin de minimizar esta variación con respecto a las condiciones experimentales iniciales. Todos los experimentos se realizaron con agitación magnética para preservar la homogenización de las dispersiones, con imanes de  $3 \times 10$  mm (Figura 9).

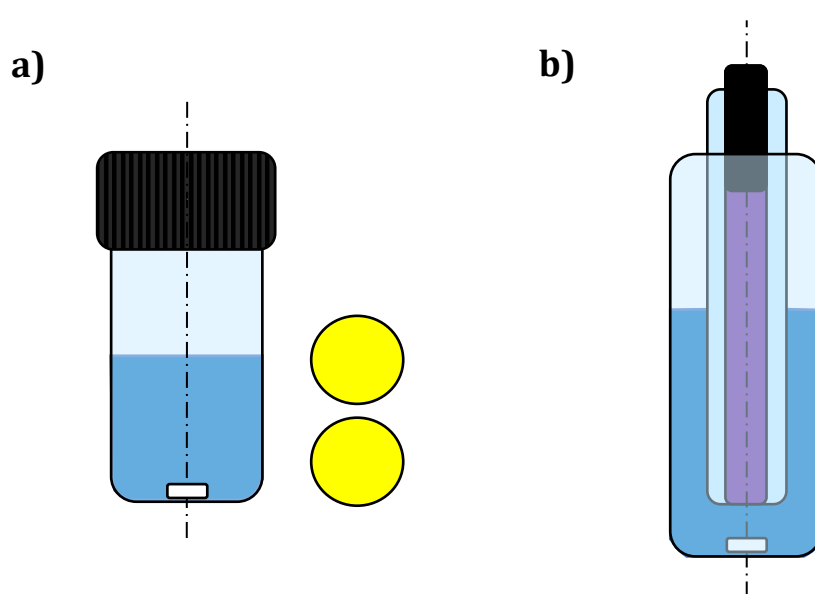


Figura 9. Montaje experimental para experimentos con a) luz visible y b) UVA. Componentes: luz fluorescente (amarillo), luz UVA (violeta) y mezcla reactiva (azul oscuro).

En los experimentos con luz UVA (365 nm) se emplearon recipientes cilíndricos con un diámetro interno de 22,5 mm, en el que se sumergió un tubo interior de cuarzo de 18,0 mm de diámetro exterior, en el interior del cual se introdujo la lámpara UVA. La irradiancia en la superficie exterior del tubo de cuarzo fue de 1,568 mW/cm<sup>2</sup>. Las concentraciones de catalizador en este caso variaron entre 50 y 500 mg/L. La monitorización de la concentración de contaminante modelo se realizó mediante la toma de alícuotas en intervalos de 15 min, hasta un tiempo máximo de una hora.

### 2.3.2. Fenton y foto-Fenton

Los experimentos de Fenton se realizaron en viales de 20 mL, siguiendo el procedimiento de toma de muestra presentado para fotocatalisis con semiconductores con luz visible. Se añadió peróxido de hidrógeno en concentraciones entre 100 y 300 mg/L. Durante la optimización del proceso se realizaron experimentos a pH 3, 5 y 7. Estos experimentos no fueron irradiados y la agitación se llevó a cabo en un agitador orbital. Los experimentos de foto-Fenton con luz visible y UVA se realizaron empleando el montaje presentado anteriormente para fotocatalisis con semiconductores, bajo las mismas condiciones que los experimentos Fenton. Una vez optimizadas las condiciones y comprobado el funcionamiento de las NPs tras los ciclos, se comprobó la efectividad en un reactor de 2 L (Figura 10).

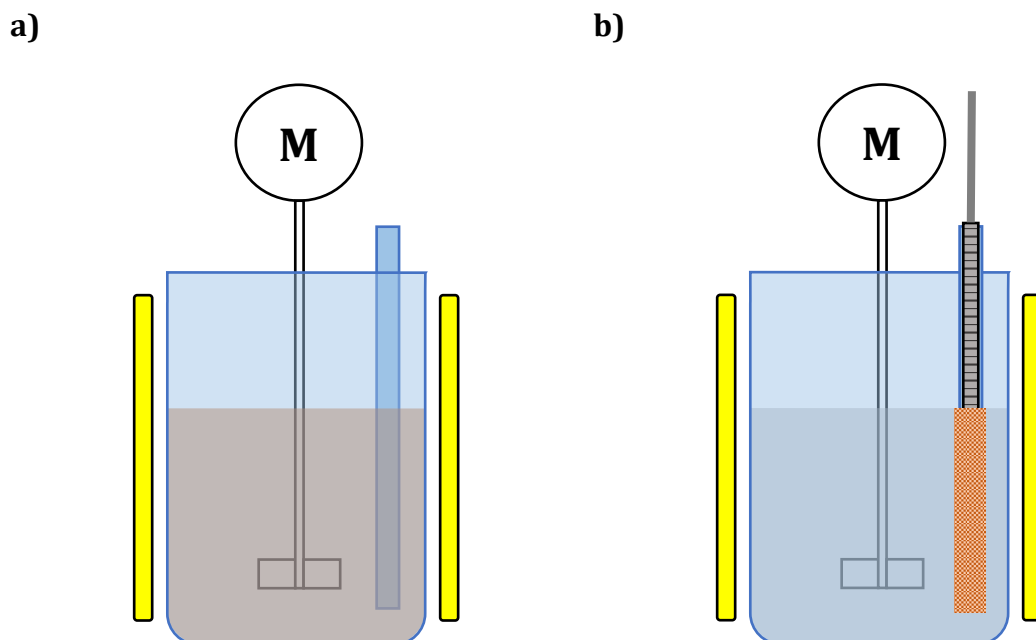


Figura 10. Montaje experimental del reactor de 2 L a) en etapa de reacción y b) en etapa de separación del catalizador. Elementos: lámpara fluorescente (amarillo), varilla magnética (gris) con nanopartículas adheridas (marrón) y agitador con motor (círculo con M inscrita).

La operación en el reactor se lleva a cabo en las siguientes etapas:

- a) Carga: se introduce el volumen de muestra ya con el compuesto objetivo incorporado en el reactor, al que previamente se han añadido las NPs (únicamente en el primer ciclo). Se enciende la agitación mecánica y se deja transcurrir el tiempo de establecimiento del equilibrio adsorción/desorción (variable para cada catalizador y compuesto) determinado en ensayos previos.
- b) Degradación: se mide la concentración inicial de la muestra y posteriormente se enciende la fuente de luz y/o se añade peróxido de hidrógeno. Durante el ensayo se toman muestras de concentración intermedias para calcular con estos datos la constante cinética.
- c) Separación de las NPs: sin parar la agitación, se introduce el imán en la camisa y se deja transcurrir el tiempo necesario para que se separe el catalizador de la mezcla reactiva. Este tiempo depende del tipo de NPs empleadas, así como de la estabilidad de estas en el pH al que transcurre la reacción. Una vez separadas las NPs se pueden coger muestras del efluente para evaluación de la toxicidad mediante MicroTox®, determinación de carbono orgánico total o cantidad de Fe mediante ICP.
- d) Descarga: manteniendo el imán en el interior del reactor, se para la agitación, se descarga el efluente del reactor y se retira el imán. De esta forma las NPs quedan en el interior y se pueden reutilizar para un nuevo ciclo. Para comenzar este nuevo ciclo se vuelve a aplicar todo el procedimiento desde el paso a), teniendo en cuenta que no es necesario añadir NPs nuevas, sino que estas son redispersadas desde el tubo protector donde estaba alojado el separador magnético a la matriz acuosa por acción de la agitación mecánica en el sistema.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se evaluaron diferentes materiales nanoestructurados basados en semiconductores (fotocatalizadores) o magnetita (catalizadores Fenton y foto-Fenton), a fin de explorar nuevos procesos de oxidación avanzada eficientes desde un punto de vista de eliminación de microcontaminantes, así como medioambientalmente respetuosos en cuanto a las condiciones de operación. La estrategia seguida a lo largo del presente trabajo se presenta en la Figura 11.

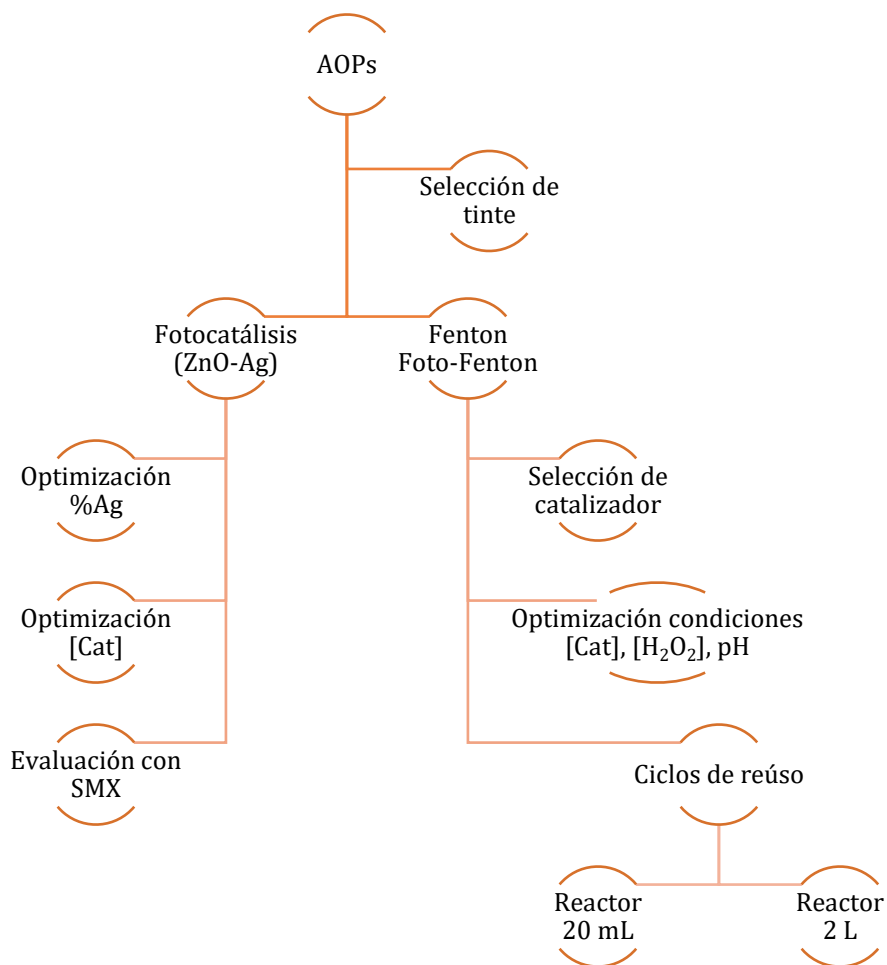


Figura 11. Procedimiento de trabajo seguido a lo largo del estudio.

Los parámetros cinéticos de eliminación catalítica de contaminantes presentes en las muestras acuosas se evaluaron inicialmente empleando diferentes compuestos coloreados (tintes), fácilmente cuantificables mediante espectrofotometría de absorción UV-Vis. En primer lugar,

se identificó el compuesto modelo con mayor resistencia a la degradabilidad, de cara a tener un margen operacional más amplio en la posterior selección del catalizador. Este screening de catalizador se llevó a cabo empleando el tinte seleccionado, bajo unas mismas condiciones de operación para todos los materiales. De este modo, se pudieron comparar las constantes cinéticas calculadas e identificar aquellos materiales con mayor potencial en tecnologías AOPs. Posteriormente se efectuó una optimización de las condiciones operacionales empleando estos catalizadores. Se analizó la influencia de cada una de las variables del proceso, como la concentración de catalizador y de peróxido de hidrógeno, o el pH del medio. No se estudió el efecto de la temperatura ya que en un tratamiento terciario supondría unos requisitos energéticos muy elevados.

Las condiciones optimizadas se utilizaron para evaluar la reutilización del catalizador tras diez ciclos de reuso. Se analizó el efecto matriz empleando agua recogida de la salida del tratamiento secundario de una EDAR para la realización de los ciclos. Por último, se comprobó la eficacia de las condiciones seleccionadas en la eliminación de sulfametoxazol como compuesto farmacéutico modelo.

### **3.1. EVALUACIÓN DE LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES**

#### **3.1.1. Determinación de los parámetros cinéticos**

Dado que la evaluación de la eficacia de los diferentes catalizadores se realiza en base a parámetros cinéticos, se deben calcular estos para cada uno de los ensayos realizados. Se partió de la hipótesis de que la degradación del contaminante modelo sigue una cinética de pseudo-primer orden (Ecuación 25), se linealizó la expresión (Ecuación 26) y se ajustaron los datos experimentales a una recta mediante el método de mínimos cuadrados. Según el coeficiente de regresión obtenido se discutió para cada tipo de contaminante y material si este modelo se ajustó correctamente al comportamiento del sistema.

$$\frac{dC_X}{dt} = k C_X \quad (25)$$

$$\ln \frac{C_{X,0}}{C_{X,t}} = k t \quad (26)$$

donde X es cualquiera de los compuestos estudiados. Para comprobar la eficacia de los procesos y realizar una comparativa entre los diferentes catalizadores, se analizó además el porcentaje de eliminación, calculado mediante la Ecuación 27. Esta misma expresión se

empleó también para evaluar el porcentaje de eliminación de carbono orgánico total (TOC). Los datos de porcentajes de eliminación superiores al 90% no se han tenido en cuenta para calcular la constante cinética, ya que al aplicar la expresión linealizada se maximizan los errores.

$$\text{Eliminación}_X (\%) = \frac{C_{X,0} - C_X(t)}{C_{X,0}} \cdot 100 \quad (27)$$

en donde  $C_{X,0}$  y  $C_X(t)$  representan las concentraciones del contaminante inicial y para un tiempo  $t$  respectivamente. Por otra parte, se calculó el tiempo de vida medio de los compuestos, aplicando la Ecuación 28.

$$t_{1/2,X} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (28)$$

Los ensayos se llevaron a cabo en dos fases: (a) de estabilización de la muestra y (b) de degradación. En la primera etapa se cambió el pH del medio de reacción, se añadió el catalizador y el compuesto a degradar, sometiendo toda la mezcla a agitación. Se midió la concentración a intervalos regulares de tiempo. Cuando la concentración a un tiempo  $t_{x+1}$  fue igual a la del tiempo  $t_x$ , se consideró que en  $t_x$  el equilibrio de adsorción/desorción del analito sobre la superficie del catalizador había sido alcanzado.

Durante esta primera fase, las muestras se mantuvieron en condiciones de oscuridad (en el caso de fotocatalisis con semiconductores) y sin  $H_2O_2$  (en Fenton y foto-Fenton), para que no tuviese lugar ninguna reacción catalítica. En la segunda fase de los ensayos se aplicó irradiación y/o se añadió el  $H_2O_2$ , considerando este punto el tiempo cero de reacción, y a partir de este se midió la concentración a intervalos regulares de tiempo para obtener pares de puntos tiempo-concentración con los que se calcularon las constantes cinéticas.

### 3.1.2. Realización de los controles

La disminución de la concentración del contaminante durante la reacción se puede deber a otras causas no relacionadas con el proceso de fotocatalisis o (foto-)Fenton. Entre ellas se encuentran la adsorción del analito sobre la superficie del catalizador, la degradación del compuesto por efecto del pH o la presencia de compuestos oxidantes como el peróxido de hidrógeno, o su fotólisis directa por efecto de la radiación aplicada. Para analizar la influencia de cada uno de los factores sobre la degradación se realizaron en todos los ensayos diferentes

tipos de controles que permitieron cuantificar el efecto individual de cada uno de los componentes de la reacción. Se empleó en todos los controles la misma configuración de reacción y concentración de contaminante, pero omitiendo algunos elementos seleccionados en cada caso. Los controles realizados en cada caso fueron:

- Control de estabilidad del medio: se cuantificó el porcentaje de degradación del compuesto tras ajustar el pH y transcurrido el tiempo de reacción, sin adicción de  $H_2O_2$  ni de catalizador, bajo condiciones de oscuridad.
- Fotólisis directa: este control se realizó para ensayos de fotocatalisis, y en él se sometió la muestra de compuesto a la misma fuente de luz empleada en la reacción, sin incorporar ni catalizador ni  $H_2O_2$ .
- Degradación debida a  $H_2O_2$ : este control se efectuó tanto para Fenton como para foto-Fenton, y se analizó la degradación tras añadir este reactivo al medio de reacción durante el tiempo de duración de cada experimento, sin la presencia de catalizador, con irradiación o en condiciones de oscuridad.
- Control de adsorción: se efectuó bajo oscuridad para todas las NPs, midiendo la concentración inicial y trascurrida media hora tras la puesta en contacto del catalizador con el compuesto, sin la adicción de  $H_2O_2$ . En los casos en los que había diferencia notable de concentración, se dejó transcurrir otra media hora y se comprobó si había vuelto a cambiar el valor. De esta forma se cuantificó el porcentaje de adsorción y si las dos últimas concentraciones permanecían iguales, se consideró que a la media hora se había alcanzado el equilibrio.

Algunos de estos controles fueron comunes para diferentes series de experimentos, siempre que las variables modificadas no afectasen al control. Por ejemplo, el control de estabilidad del medio es independiente de la concentración de catalizador y de peróxido de hidrógeno empleada.

### **3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

A lo largo de este trabajo se emplearon diferentes tipos de catalizadores, que en función del tipo de AOP se pueden clasificar en dos grandes grupos: (a) NPs semiconductoras empleadas en reacciones de fotocatalisis y (b) NPs con Fe empleadas en reacciones Fenton y foto-Fenton.

Se hizo diferencia entre los métodos ya que las reacciones de generación de las ROS son diferentes.

Los mecanismos de reacción de la fotocatalisis, tal y como se ha explicado en la introducción, necesitan de un material capaz de generar pares electrón-hueco empleando la energía aportada por los fotones absorbidos, proporcionados por una fuente de luz. En este trabajo se empleó como material de partida NPs de ZnO, sobre el que se depositaron NPs de plata en diferentes concentraciones. El objetivo fue desplazar la ventana de absorción de luz hacia la región visible del espectro electromagnético. Con esto se consiguió aumentar el aprovechamiento de luz en esta región. Durante la experimentación se analizó la influencia de la concentración de Ag sobre la degradación y se compararon los resultados con los obtenidos para ZnO sin plata.

Por otro lado, las reacciones tipo Fenton necesitan de especies  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$ . Estas especies pueden encontrarse como cationes en disolución (a valores de pH ácidos para evitar su precipitación), formando complejos que los estabilizan a pH más elevados, o bien en forma de sólidos en suspensión o disueltos, como óxidos de hierro. Uno de estos óxidos es la magnetita,  $Fe_3O_4$ , un mineral natural formado por óxido de hierro (II, III) con propiedades magnéticas. Cuando las dimensiones de  $Fe_3O_4$  se reducen hasta la nanoescala, estas NPs presentan superparamagnetismo, propiedad que hace interesante su uso para este tipo de aplicaciones, ya que permite una separación sencilla y rápida del catalizador aplicando un campo magnético externo. No obstante, uno de los mayores inconvenientes del uso de estos materiales en agua son las fuertes interacciones magnéticas entre las NPs, que provocan la formación de agregados, disminuyendo así su estabilidad en el medio, llegando incluso a precipitar. En consecuencia, se produce una reducción de la superficie de contacto entre el catalizador y los contaminantes que afecta negativamente a la velocidad de reacción de degradación. Para minimizar estas interacciones magnéticas entre NPs, estas se pueden recubrir con compuestos orgánicos, consiguiendo así cambiar su carga superficial y estabilizarlas mediante repulsiones electrostáticas.

Se estudiaron NPs de  $Fe_3O_4$  sin recubrimiento y con recubrimientos de ácido poliacrílico (PAA) y polietilenimina (PEI). Se analizó además la influencia de estos compuestos sobre la cinética, porque además de modificar las interacciones entre las NPs también modifican la interacción entre el compuesto objetivo y el catalizador. Por otra parte, se estudiaron NPs de  $Fe_3O_4$  soportadas sobre una matriz de SBA15, un tipo de sílice mesoestructurada de forma hexagonal. La estructura porosa de este soporte, además de incrementar la superficie

específica, mejora la adsorción del compuesto objetivo, lo que facilita el contacto entre el reactivo y el catalizador. Esta modificación permitió mejorar la cinética de la reacción. Otra de las ventajas de la deposición de la magnetita sobre la superficie y dentro de los poros de la SBA15, es que se minimiza la formación de agregados y se favorece su separación magnética.

### 3.2.1. Composición (ICP-OES) y morfología (TEM/XRD) de los catalizadores

La determinación de la composición relativa de cada uno de los materiales se realizó empleando un equipo de plasma de acoplamiento inductivo acoplado a un espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2, en la que se recoge la composición de todos los materiales empleados.

Tabla 2. Composición obtenida mediante ICP-OES de los catalizadores empleados.

Catalizador (código)	%ZnO	%Ag	%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	%SBA15
ZnO-3,2%Ag	96,8	3,2	-	-
ZnO-1,3%Ag	98,7	1,3	-	-
ZnO-7,4%Ag	92,6	7,4	-	-
ZnO-2,9%Ag	97,1	2,9	-	-
ZnO	100,0	-	-	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA/ZnO-2,9%Ag	62,0	2,9	35,1	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA/ZnO-4,1%Ag	62,5	4,1	33,4	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA/ZnO-2,3%Ag	52,2	2,3	45,5	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA/ZnO-5,0%Ag	41,4	5,0	53,6	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA/ZnO	67,8	-	32,2	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	100,0	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA	-	-	100,0	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PEI	-	-	100,0	-
SBA15/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA (VOZ 62)	-	-	22,3	77,7
SBA15/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA (VOZ 63)	-	-	20,0	80,0
SBA15/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PEI	-	-	15,0	85,0
SBA15/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C	-	-	8,0	92,0

En la zona superior de la tabla se presentan los materiales empleados en fotocatalisis con semiconductores, basados en ZnO. La variabilidad de las concentraciones de plata presente en las muestras se obtuvo mediante el empleo de diferentes métodos de preparación, modificando las concentraciones de plata de las disoluciones de partida o realizando la síntesis

en presencia de radiación UV. En la parte inferior de la tabla se presenta la caracterización de los materiales empleados en reacciones Fenton/foto-Fenton, tanto sin soportar como soportados sobre SBA15. Además, se modificaron estas NPs aplicando diferentes tipos de recubrimientos.

### 3.2.1.1. Materiales basados en ZnO

Los materiales semiconductores estudiados presentaron diferencias en su contenido en clústeres de plata (Ag AQC) inmovilizados sobre su superficie. Las concentraciones obtenidas se localizaron en el rango de 1,3% a 7,4% p/p. Además, se evaluó el ZnO sin clústeres empleándolo como caso base sobre el que se compararon los demás resultados. En primer lugar, se realizó un análisis cristalográfico mediante difracción de rayos-X (XRD) de los diferentes catalizadores (Figura 12).

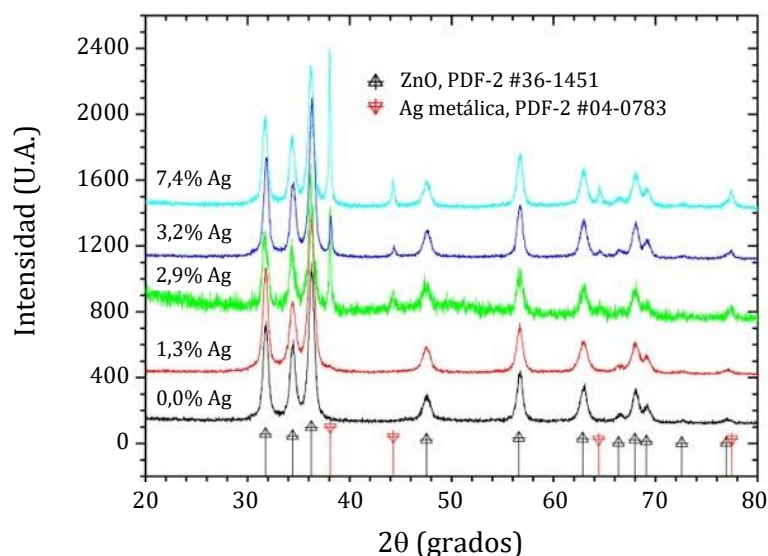


Figura 12. Espectros de difracción de rayos-X de las NPs de ZnO y ZnO-Ag (las flechas rojas sobre el eje X indican la posición de los picos correspondientes a la presencia de Ag, y las negras corresponden a la presencia de ZnO).

Se encontraron dos fases cristalinas diferentes. La primera de las fases es la correspondiente a la plata metálica (Ag, JCPDS PDF-2 #04-0783), cuyas señales aumentaron de intensidad en aquellas NPs con un contenido mayor en plata. La segunda de las fases se corresponde al ZnO con estructura wurtzita (ZnO, JCPDS PDF-2 #36-1451). Por otra parte, se pudo comprobar que el aumento de la cantidad de plata en las muestras no implicó una atenuación de los picos de ZnO, lo que prueba que los átomos de Ag se depositaron sobre la superficie y no reemplazaron

los huecos del Zn. Además, no se observaron picos adicionales, lo que significa que no hay impurezas en las muestras analizadas.

La morfología de los materiales y la distribución de los clústeres sobre la superficie se estudió empleando microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 13). Se identificaron agregados nanoparticulados de diferentes tamaños, con diámetros medios entre 50 y 500 nm. También se observó la presencia de clústeres de plata, diferenciables del ZnO por su coloración más clara, y distribuidos uniformemente sobre la superficie del catalizador

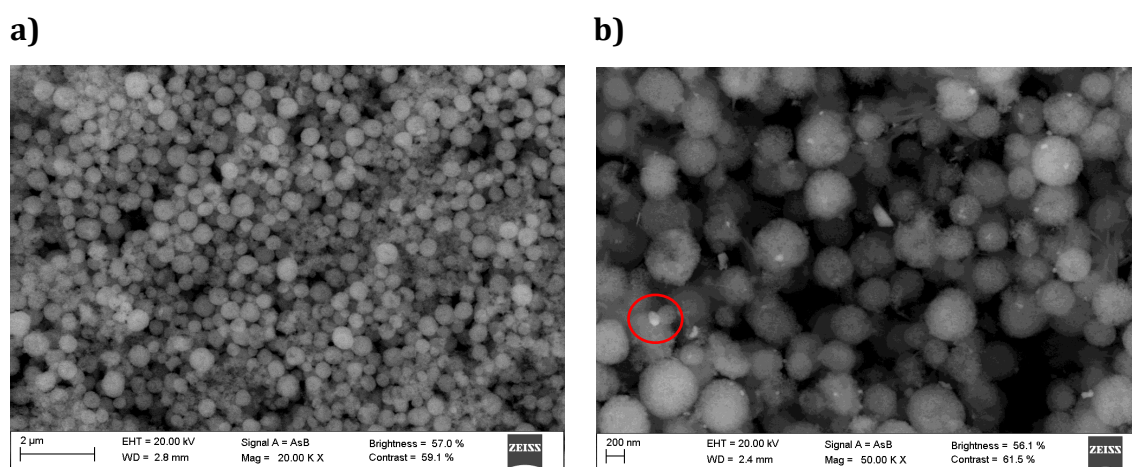


Figura 13. Imágenes obtenidas por SEM en las que se pueden ver: a) los agregados de NPs y b) los clústeres de plata (como el marcado en rojo) sobre la superficie del catalizador.

### 3.2.1.2. Materiales basados en $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Se realizó la caracterización por XRD de todos los materiales de magnetita, para conocer su estructura cristalográfica. Los picos de difracción principales extraídos del análisis se corresponden con los planos de la magnetita policristalina ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , JCPDS PDF-2 #01-1111), y no se encontraron otros picos correspondientes a impurezas presentes en las muestras. Los resultados de la caracterización por XRD de estas NPs se presentan en la Figura 14. Además, no se observó ninguna modificación de los picos en función del recubrimiento empleado.

En la XRD de las nanopartículas de  $\text{SBA15}/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{PAA}$ , además de los planos anteriores, se observó la aparición de otro pico a ángulo bajo, correspondiente al plano (100), procedente de la estructura hexagonal de este soporte. La caracterización de estas NPs por XRD se presenta en la Figura 15.

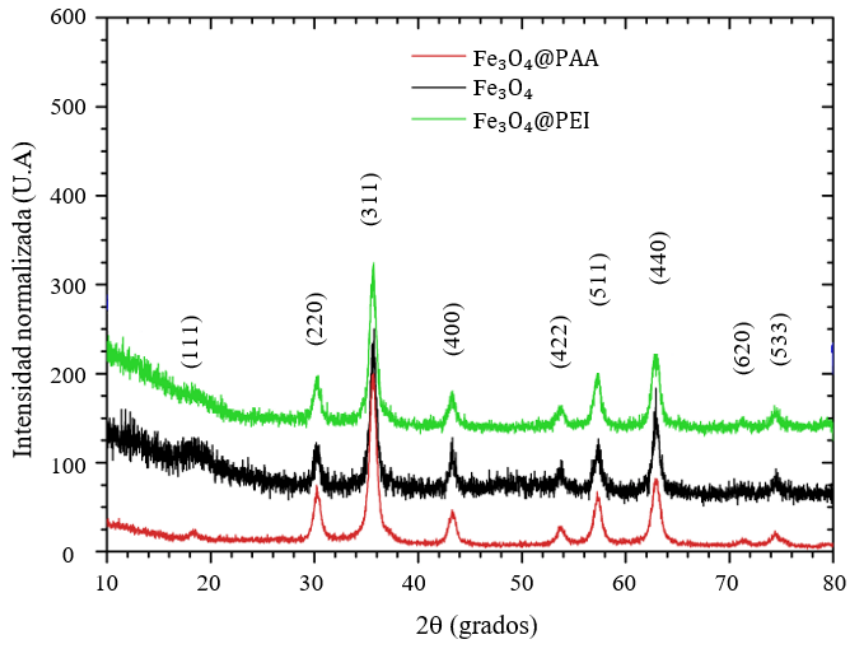


Figura 14. Espectros de difracción de rayos-X de las NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

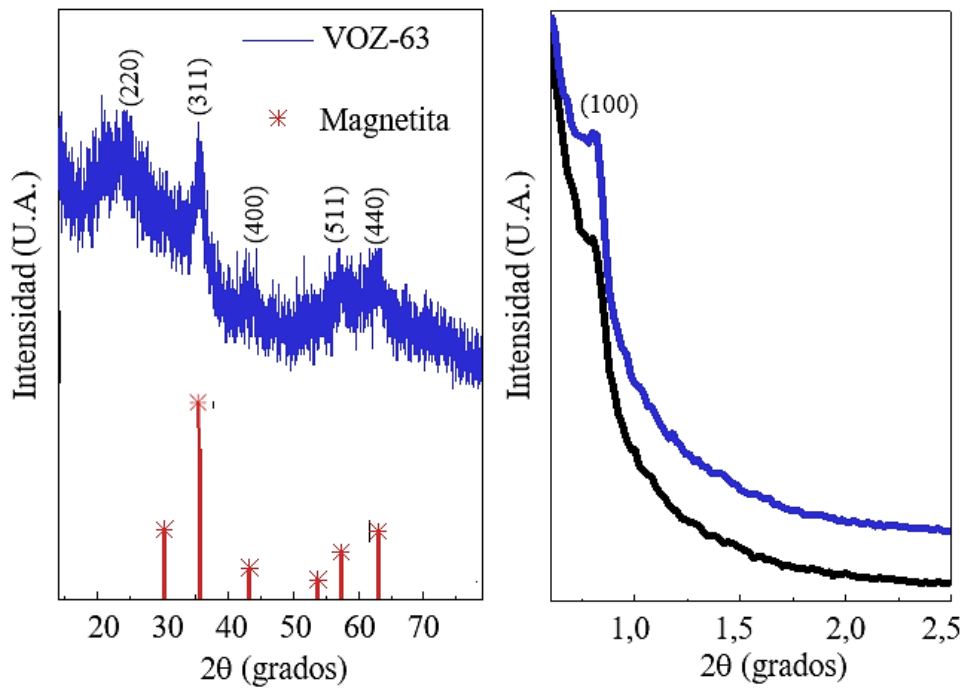


Figura 15. Espectros de difracción de rayos-X de las NPs de SBA15/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PAA.

La distribución de tamaños de las NPs no soportadas sobre SBA15 fue determinada por TEM, calculando la media y la desviación típica de los diámetros. Además, se determinó el potencial zeta de las NPs al pH óptimo en reacciones Fenton (pH 3), que se presenta en la Tabla 3, junto con los datos de tamaño.

Tabla 3. Tamaño y potencial zeta de las nanopartículas de magnetita no soportadas.

Nanopartículas	Tamaño (nm)	Potencial zeta, $\zeta_{\text{pH } 3}$ (mV)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,2 \pm 3,8$	-11,452
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PAA}$	$10,9 \pm 3,0$	-4,531
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PEI}$	$7,6 \pm 2,7$	29,942

Por otra parte, la estructura de las nanopartículas de SBA15/ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PAA}$  se analizó mediante TEM y SEM, cuyas imágenes se presentan en la Figura 16. Se pudo comprobar cómo la magnetita se deposita sobre la superficie de la matriz de SBA15 en forma de NPs individuales y agregados. Además, se puede ver en esta misma figura la estructura del soporte.

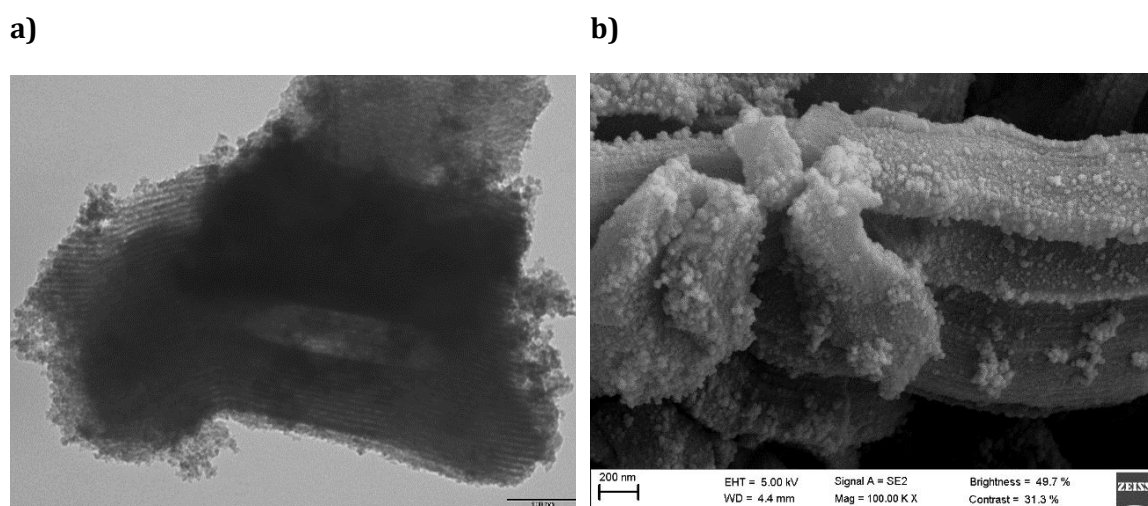


Figura 16. Imágenes obtenidas por a) TEM y b) SEM de SBA15/ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PAA}$ . La magnetita, de color más claro, forma agregados sobre la matriz de SBA15, como se puede ver en TEM.

La producción de estos materiales se realizó sintetizando la magnetita en presencia de SBA15. Aunque la deposición de magnetita en el interior de los poros no se pudo ver mediante microscopía, es esperable que esta deposición haya ocurrido, atendiendo al método de preparación.

Las características superficiales de estos materiales se han obtenido estudiando las isoterms de adsorción/desorción con  $N_2$ . La superficie específica obtenida para SBA15/ $Fe_3O_4$ @PAA fue de  $276,86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y el volumen de poros de  $0,672 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , con un tamaño medio de  $7,588 \text{ nm}$ .

Por otra parte, se realizó la medida del potencial zeta ( $\zeta$ ) de este material en un rango de pH entre 2 y 8, ya que los experimentos de Fenton y foto-Fenton posteriores se realizaron a pH 3, 5 y 7. Los resultados se presentan en la Figura 17. El punto isoeléctrico de SBA15/ $Fe_3O_4$ @PAA se produce a pH 2. Dado que este material se estudió en un rango de pH de entre 3 y 7, en todos los experimentos realizados la carga superficial del catalizador fue negativa. Un potencial zeta no nulo mejora la estabilidad de las NPs en suspensión, generando repulsiones electrostáticas entre ellas que impiden la formación de agregados. No obstante, esta carga superficial guarda relación con la capacidad de adsorción de los compuestos, ya que, en función de su naturaleza, presentarán mayor o menor afinidad por adsorberse sobre la superficie.

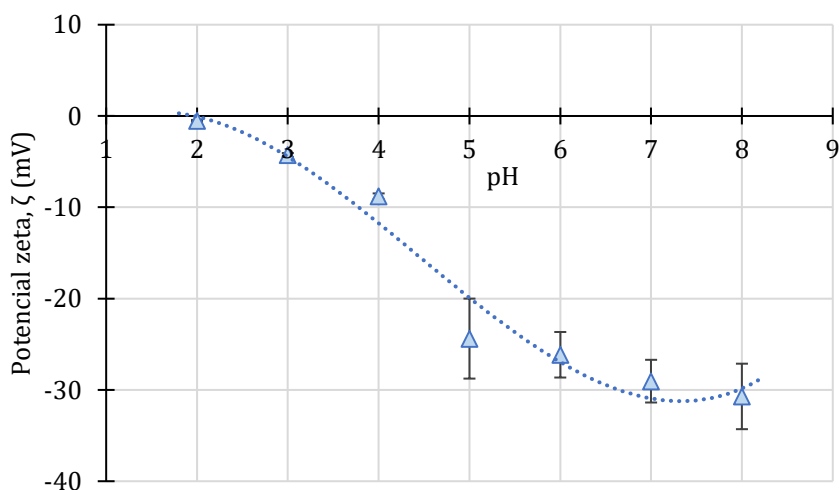


Figura 17. Potencial zeta entre pH 2 y 8 para las nanopartículas de SBA15/ $Fe_3O_4$ @PAA.

### 3.3. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA DE TINTES A LA FOTOCATÁLISIS

En las primeras etapas de evaluación de los catalizadores se emplearon tintes como compuestos modelo, con el objetivo de seleccionar los materiales más eficientes y optimizar condiciones de operación. El empleo de este tipo de compuestos coloreados permitió evaluar las cinéticas de degradación de forma mucho más sencilla e inmediata, en comparación con otro tipo de compuestos incoloros, no detectables por espectrofotometría de absorción. Por lo general, los contaminantes emergentes no aportan color al medio, lo que provoca que la

medida de la concentración no se puede realizar empleando técnicas colorimétricas. La característica de los AOPs que hace posible esta simplificación en el empleo de compuestos modelo para evaluar las cinéticas es que se trata de métodos de oxidación inespecíficos. Los radicales generados durante el tratamiento usando este tipo de tecnologías pueden oxidar diferentes estructuras y grupos funcionales, independientemente de la molécula de la que formen parte.

En esta sección experimental se evaluó la resistencia a la degradación de diferentes tintes trabajando para todos ellos bajo las mismas condiciones de reacción. Este paso previo a la realización de los ensayos fotocatalíticos se empleó para realizar la selección de un tinte que presente alta resistencia a la degradación. De esta forma, si se consigue mineralizar este compuesto, se puede suponer que el resto de los compuestos modelo también se habrían degradado para las mismas condiciones.

La coloración de los tintes se debe a la presencia de un grupo cromóforo<sup>1</sup> en su estructura. Existen múltiples tipos de compuestos coloreados clasificados en función de este grupo. La intensidad de color se relaciona de forma directamente proporcional con la concentración del compuesto en disolución. De esta forma, midiendo la absorbancia de luz a una determinada longitud de onda se puede cuantificar la concentración de este compuesto en la mezcla. Para realizar estos ensayos se seleccionaron cinco tintes con diferentes grupos cromóforos. Los compuestos modelo evaluados durante todo el trabajo son los siguientes (Figura 18)

- Orange II (OII) [a]: compuesto de coloración naranja, con máximo de absorción en la longitud de onda de los 473 nm, con grupo cromóforo azo y de naturaleza aniónica.
- Methyl green (MG) [b]: compuesto de color verdeazulado, con un máximo de absorción en los 633 nm, con grupo cromóforo triarilmetano y de naturaleza catiónica.
- Ftalocianina de cobre (II) (FC(II)) [c]: de color azul oscuro, presenta un máximo de absorción en la longitud de onda de los 754 nm, contiene ftalocianina como grupo cromóforo.
- Reactive blue 19 (RB19) [d]: tinte de color azul, con absorción máxima en los 593 nm, de naturaleza aniónica y con grupo cromóforo antraquinona.

---

<sup>1</sup> Grupos insaturados que forman parte de la estructura de los compuestos coloreados y que absorben y reflejan luz de una determinada longitud de onda.

- Negro de eriocromo T (NE) [e]: tinte de coloración azulada/negra, que presenta un máximo de absorción a 524 nm, de naturaleza aniónica y con grupo cromóforo tipo azo.
- Sulfametoxazol (SMX) [f]: este compuesto es un producto farmacéutico no coloreado que se ha utilizado como compuesto modelo de contaminante emergente. No se empleó durante esta selección de compuestos, pero se presenta su estructura en la Figura 18.

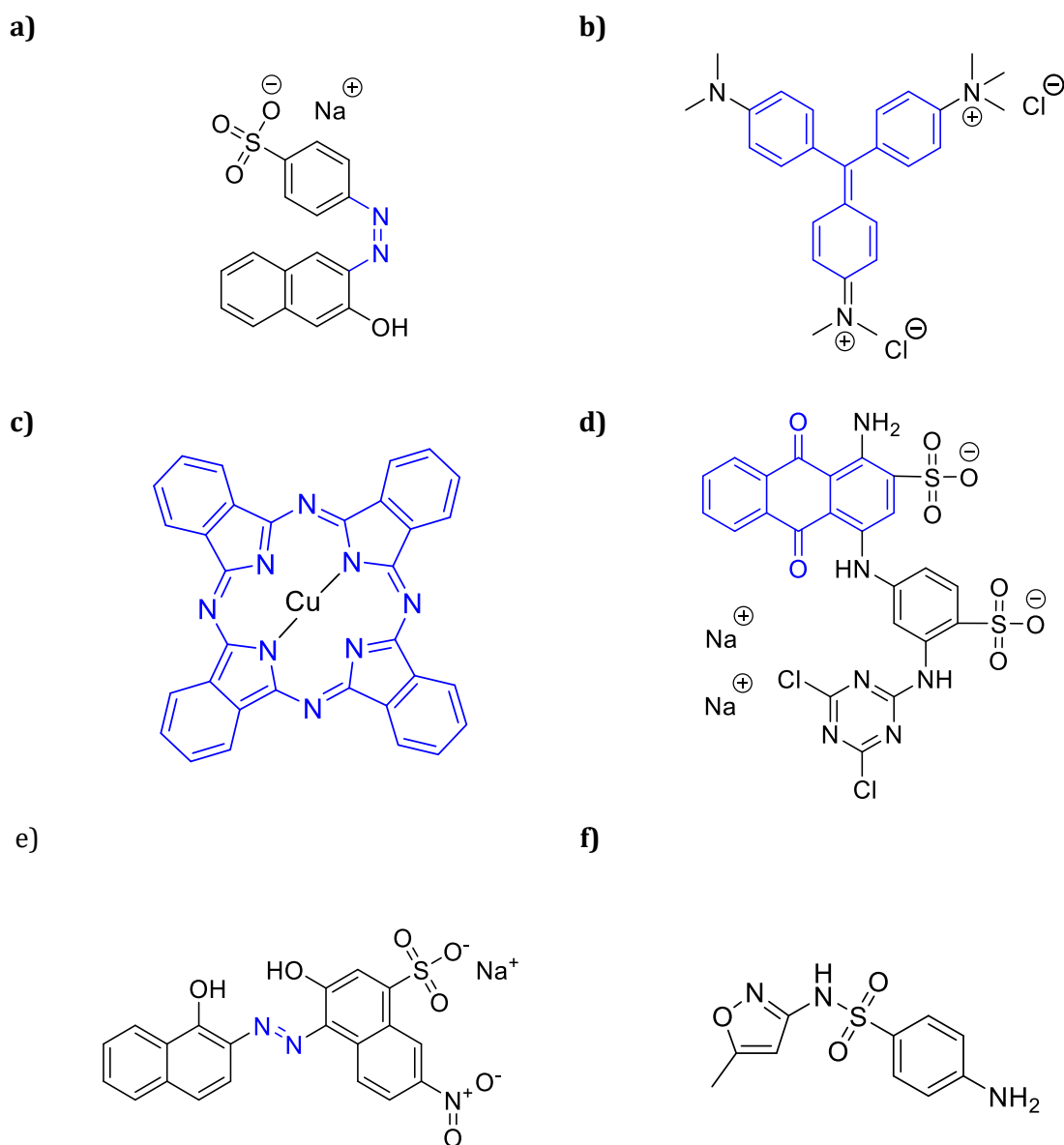


Figura 18. Compuestos modelo seleccionados (grupo cromóforo en azul): a) Orange II, b) Methyl green, c) Ftalocianina de cobre (II), d) Reactive blue 19, e) Negro de eriocromo T y f) sulfametoxazol.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 19. Este screening de tintes se realizó SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA, con una concentración inicial de compuesto de 10 mg L<sup>-1</sup> y una concentración de catalizador y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 300 mg L<sup>-1</sup>, empleando una matriz de agua destilada a pH 3, un volumen de muestra de 10 mL y bajo irradiación de luz blanca (LB).

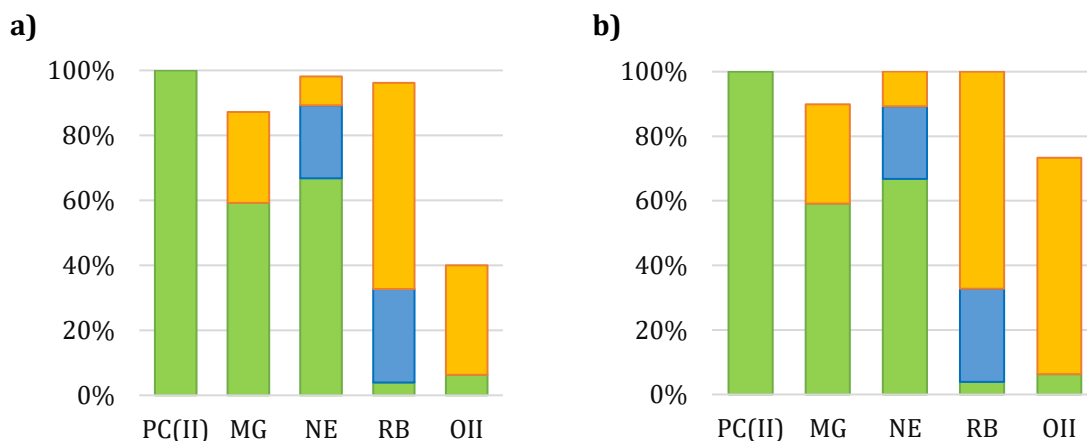


Figura 19. Comparativa entre la degradación (en 1 h) de diferentes compuestos modelo (CM) en reacciones Fenton [a] y foto-Fenton [b]. [Cat]=200 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=300 mg L<sup>-1</sup>; [CM]<sub>0</sub>=10 mg L<sup>-1</sup>. Control adsorción (verde), control H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (azul) y degradación (amarillo), CM estables.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el OII es el compuesto más recalcitrante, ya que es el compuesto que menos degradación presenta para un tiempo de reacción total de una hora. Se realizaron controles de estabilidad de los compuestos en el medio y no se observaron variaciones en su concentración, por lo que se determinó que estos compuestos son estables a pH 3.

Con respecto a la adsorción sobre el catalizador, se produjo una adsorción completa de la PC(II) en la disolución, debida a la baja solubilidad de las ftalocianinas en agua y a su estructura planar, que facilita la deposición sobre superficies y su apilamiento en el eje vertical. La adsorción del resto de compuestos se puede explicar mediante el potencial zeta ( $\zeta$ ), que para SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA a pH 3 es de -1,468 mV. Esta carga negativa sobre la superficie explica la baja adsorción de RB y OII, ya que su naturaleza aniónica genera fuerzas electrostáticas de repulsión entre el compuesto y el catalizador. Por otra parte, la mayor adsorción del NE, pese a ser aniónico, puede ser debida a que uno de los nitrógenos del grupo azo se encuentra protonado, reduciendo la carga parcial negativa de esta parte de la molécula y favoreciendo la adsorción sobre el catalizador. Con respecto al MG, su naturaleza catiónica provocó una adsorción 59% del compuesto sobre la superficie del catalizador.

La degradación debida al peróxido de hidrógeno en medio ácido (pH 3) se produjo en mayor medida para el NE y el RB, lo que denota que son compuestos menos recalcitrantes que el MG y el OII, cuya degradación no se ha completado trascurrido el tiempo del experimento.

Las constantes cinéticas obtenidas en la degradación del MG proporcionaron valores de 0,887 y 1,322 h<sup>-1</sup>, y las del OII de 0,543 y 1,141 h<sup>-1</sup>, realizando los experimentos mediante Fenton y foto-Fenton respectivamente. En todos los casos los valores de los coeficientes de correlación fueron superiores a 0,990. Comparando los valores para cada tipo de AOP, las diferencias de las constantes cinéticas fueron de un 49% para foto-Fenton y un 15% para Fenton. En ambos casos las velocidades de reacción fueron inferiores para el OII. Por lo tanto, aunque el porcentaje de degradación conseguido haya sido menor para el caso del MG, la constante de velocidad es mayor. Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, se seleccionó el OII como compuesto modelo, por ser el más recalcitrante de todos los estudiados. Bajo esta condición, los catalizadores empleados deberán ser capaces de eliminarlo para considerarse aptos para su estudio.

## 3.4. FOTOCATÁLISIS CON SEMICONDUCTORES

### 3.4.1. Influencia de la concentración de Ag-ACQs

La influencia de la concentración de los clústeres de plata se evaluó fijando una concentración de catalizador en  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Los experimentos bajo irradiación de luz blanca (LB) se llevaron a cabo durante 180 min, y empleando luz UVA durante 60 min. Para ello se empleó un medio de agua destilada a pH 7 con un volumen total de mezcla reactiva de 10 mL. Previa a la realización de los ensayos se comprobó la influencia de la luz en la degradación de OII en ausencia de catalizador y la adsorción del compuesto empleado.

En el control de fotólisis directa realizado en las mismas condiciones en las que se llevó a cabo el experimento, pero sin catalizador, se produjo una disminución del 9% de la concentración de OII bajo irradiación UVA y de un 5% bajo luz visible. El control de estabilidad en el medio del OII no presentó diferencias entre la concentración inicial y final, por lo que se consideró que este compuesto es estable a pH 7. Previa realización del ensayo se dejó a la muestra alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción, poniendo en contacto el OII con el catalizador durante 30 min en condiciones de oscuridad. Los valores de adsorción obtenidos en ningún caso superaron el 5%.

Los porcentajes de OII eliminado para el tiempo final del experimento se pueden ver en la Figura 20, en la que se comparan los diferentes casos analizados. A la vista de los resultados se determinó que la concentración óptima de plata depositada sobre las NPs de ZnO para su uso en fotocatalisis fue de 1,3%, que además presentó una mejoría notable del rendimiento de degradación en comparación con el catalizador sin plata. A partir de esta concentración de Ag, a medida que aumentaba la concentración de Ag AQCs se observó una disminución en el rendimiento de la reacción. Esto puede estar causado a que una deposición excesiva de Ag sobre la superficie de ZnO favorezca la formación de NPs de Ag, perdiendo así sus propiedades como clústeres atómicos. Además, la absorción de luz por parte de la plata dificulta la incidencia de fotones sobre la superficie de ZnO. Esta tendencia en la disminución del rendimiento de degradación fue similar usando tanto luz blanca como luz UVA, con velocidades de reacción notoriamente diferentes.

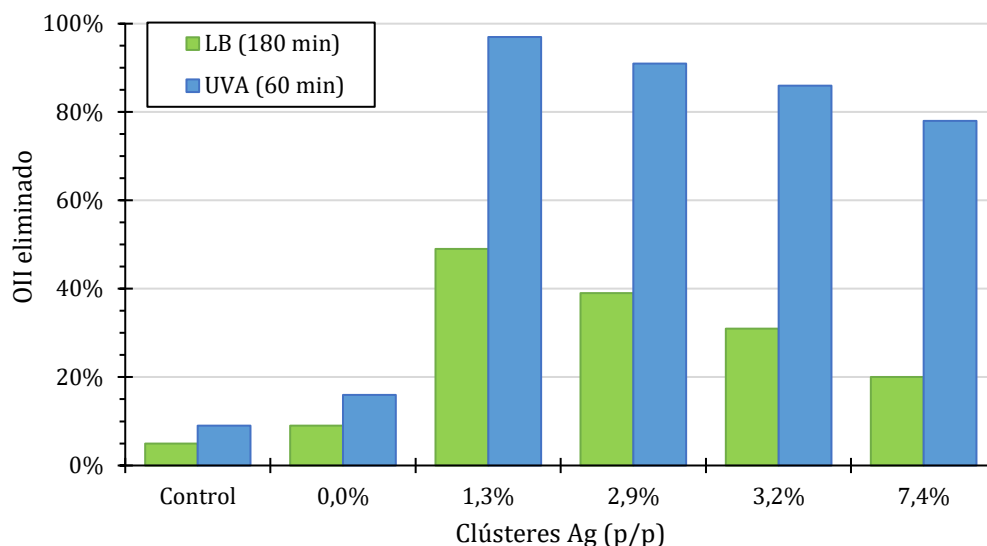


Figura 20. Influencia de la concentración de AQC's en la eliminación de Orange II. [Cat] = 200 mg L<sup>-1</sup>; [OII] = 10 mg L<sup>-1</sup>; [Ag] variable; agua a pH 7; V<sub>T</sub> = 10 mL.

La modificación de semiconductores empleando clústeres ha sido estudiada por Xu, F. et al [60], que evaluó la influencia de la concentración de clústeres de oro sobre la superficie de NPs de TiO<sub>2</sub>, para su uso como fotocatalizador en la degradación de Bisfenol A (BPA). Las tendencias obtenidas por estos autores fueron similares a las obtenidas en este trabajo. Obtuvieron un punto de máxima eficiencia con el catalizador con 5% p/p de Au AQC's, y una disminución de la cinética con materiales con mayor contenido relativo de Au AQC's, usando una concentración de catalizador de 1 g L<sup>-1</sup> (sensiblemente superior a la utilizada en este experimento), con irradiación en la región visible y a pH 4. Otro estudio elaborado por Wang, R et al. [61] presentó un ratio óptimo de dopaje Ag/Zn de un 2,0%, que se corresponde con un 1,6% en base Ag/ZnO, muy similar al óptimo obtenido durante esta experimentación. Por otra parte, Liu, S. et al. [62] estudiaron la deposición de Au AQC's sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> y observaron que a medida que se incrementaba el porcentaje de Au, los clústeres se iban agrupando hasta formar NPs sobre la superficie del catalizador, cuyo rendimiento oxidativo disminuye con respecto al de los clústeres.

### 3.4.2. Influencia de la concentración de catalizador

Empleando las NPs de Ag/ZnO con la concentración óptima de Ag AQC's obtenida, se estudió la influencia de la concentración del catalizador en el proceso. Para ello, se varió la concentración del catalizador en el intervalo 50 - 500 mg L<sup>-1</sup> usando luz UVA, y entre 200 y 1000 g L<sup>-1</sup> en los ensayos irradiados con luz blanca. La reacción se llevó a cabo a pH 7, en agua destilada y con un volumen total de 20 mL. Se partió de la hipótesis de que existe una dependencia

directamente proporcional entre la concentración de catalizador y la velocidad de reacción. Además, en la selección de los rangos de operación se tuvo en cuenta que las constantes cinéticas usando luz UVA, radiación más energética que la luz blanca, son mayores, por eso se probaron concentraciones menores de catalizador. Por otra parte, esta misma optimización se llevó a cabo también usando ZnO sin clústeres y ZnO inmovilizado sobre magnetita, con vistas a una implementación industrial, ya que de esta forma se mejoraría la separación magnética. Los resultados obtenidos en estos ensayos se presentan en la Figura 21.

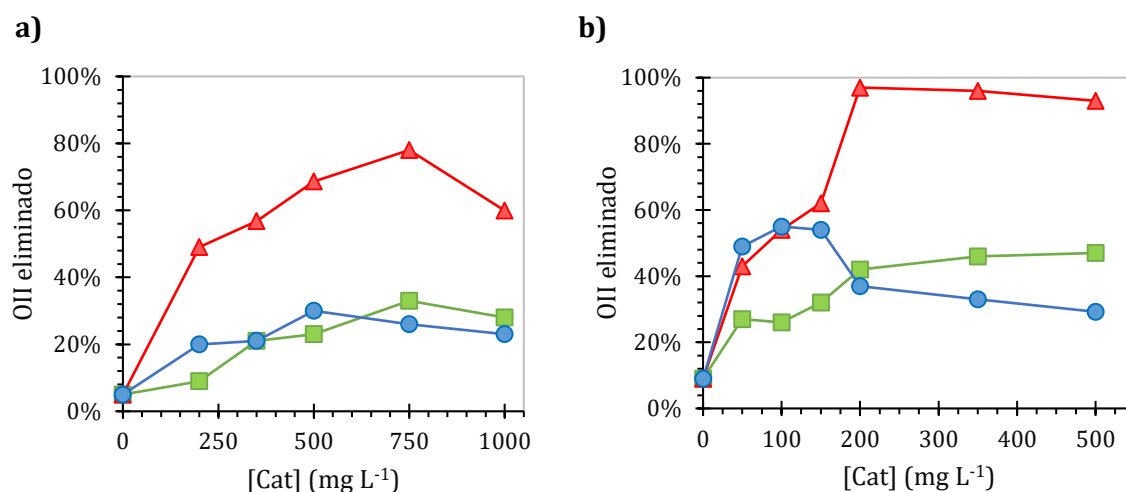


Figura 21. Estudio de la influencia de la concentración para ZnO (cuadrado verde), ZnO-1,3% Ag (triángulo rojo) y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA/ZnO (círculo azul) con luz visible en 3 h [a] y UVA en 1 h [b].

Irradiando con luz visible se observa un máximo en la eliminación de OII usando ZnO-1,3% Ag con una concentración de 750 mg L<sup>-1</sup>. La disminución de la eficacia a partir de este punto se debe a que al aumentar la cantidad de sólidos en suspensión se dificulta la transmisión de la luz a través del medio [63]. Esta tendencia sucede también usando NPs de ZnO, aunque no de un modo tan evidente. La presencia de magnetita en el nanocomposite híbrido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA/ZnO disminuyó el rendimiento, ya que por un lado Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> absorbe parte de la radiación incidente, sin producir ninguna reacción fotocatalítica, y por otro, la concentración relativa de semiconductor en el catalizador es menor. También se realizaron pruebas con materiales de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA/ZnO-Ag; sin embargo, no se apreció ninguna mejora con respecto a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA/ZnO, posiblemente porque la deposición de los clústeres tuvo lugar sobre la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y no sobre el ZnO. Las constantes cinéticas obtenidas de todos los experimentos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Constantes cinéticas obtenidas en la degradación de OII usando ZnO, ZnO-Ag y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA/ZnO empleando diferentes condiciones de reacción.

[Cat] (mg L <sup>-1</sup> )	ZnO-Ag (1,3%)			ZnO			Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAA/ZnO			
	R <sup>2</sup>	k (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	R <sup>2</sup>	k (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	R <sup>2</sup>	k (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	
LB	200	0,986	0,234	3,0	0,943	0,036	19,3	0,981	0,073	9,5
	350	0,986	0,288	2,4	0,973	0,084	8,3	0,948	0,091	7,6
	500	0,993	0,390	1,8	0,985	0,090	7,7	0,990	0,128	5,4
	750	0,962	0,456	1,5	0,975	0,144	4,8	0,896	0,111	6,2
	1000	0,998	0,306	2,3	0,964	0,120	5,8	0,732	0,105	6,6
UVA	50	0,986	0,540	1,3	0,979	0,342	2,0	0,985	0,709	1,0
	100	0,985	0,756	0,9	0,970	0,150	4,6	0,967	0,858	0,8
	150	0,982	1,008	0,7	0,991	0,234	3,0	0,971	0,841	0,8
	200	0,972	3,438	0,2	0,933	0,192	3,6	0,991	0,471	1,5
	350	0,978	3,018	0,2	0,995	0,630	1,1	0,996	0,402	1,7
	500	0,995	2,652	0,3	0,993	0,642	1,1	-	-	-

Los valores de los coeficientes de correlación en el rango entre 0,933 y 0,998 para el ZnO y ZnO-Ag confirman la hipótesis de que el ajuste de las cinéticas a modelos de pseudo-primer orden es adecuado. Los valores de estos coeficientes más bajos, en el caso de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA/ZnO, se debieron a que la concentración de ZnO era mucho menor, ya que se empleó concentración total de material y no del material activo desde el punto de vista fotocatalítico. Cabe destacar que, aunque el porcentaje de eliminación de OII obtenido con ZnO-Ag fue similar empleando irradiación UVA para altas concentraciones, se pudo observar que las constantes cinéticas difirieron significativamente.

### 3.4.3. Degradación de SMX mediante fotocátalisis

Aplicando las mejores condiciones de reacción obtenidas durante la optimización, se realizaron ensayos de degradación de SMX como compuesto contaminante, con una concentración inicial de 300 µg L<sup>-1</sup>, en 10 mL de agua destilada a pH. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 22. Los catalizadores usados fueron NPs de ZnO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO. No se pudieron realizar experimentos con ZnO-Ag, ya que no se disponía de más material.

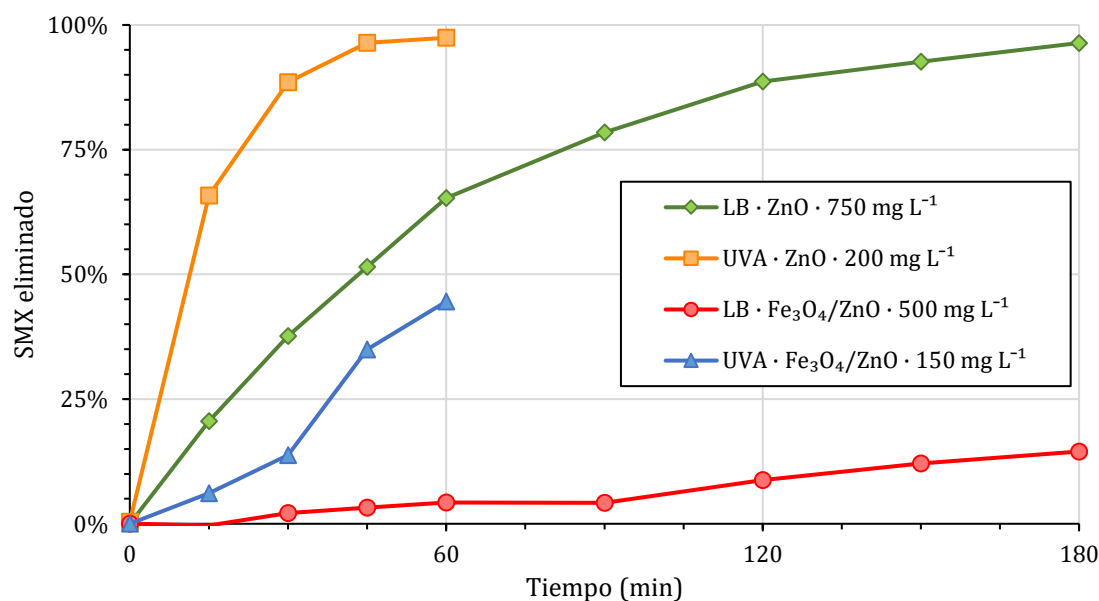


Figura 22. Eliminación de SMX mediante fotocatalisis, empleando ZnO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO. [SMX] = 300 µg L<sup>-1</sup>; agua destilada a pH 7.

En los ensayos de estabilidad en el medio no se detectó una variación significativa de la concentración de SMX a pH 7, por lo que se determinó como estable. Además, no se produjo fotólisis directa bajo irradiación de luz blanca, mientras que usando luz UVA se degradó el 7% después de una hora de 1 hora. Las constantes cinéticas obtenidas con ZnO son 1,07 h<sup>-1</sup> (con LB) y 4,00 h<sup>-1</sup> (con UVA), con coeficientes de correlación de 0,998 y 0,980 respectivamente. Estas constantes son mucho mayores que las obtenidas con OII, por lo que se confirmó que la elección del compuesto modelo fue adecuada, ya que, si se consigue eliminar este, se consigue eliminar el SMX. Por otra parte, los ensayos realizados con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO no proporcionaron buenos resultados, no consiguiendo la degradación completa en el tiempo de reacción, con constantes cinéticas de 0,04 h<sup>-1</sup> (con LB) y 0,53 h<sup>-1</sup> (con UVA), menores que las obtenidas previamente en la degradación de OII.

### 3.5. FENTON Y FOTO-FENTON

#### 3.5.1. Screening de catalizadores

En esta primera etapa se seleccionaron los mejores catalizadores evaluados entre varios materiales de magnetita con diferentes recubrimientos, libres o soportados. En estos ensayos no se buscaba la optimización de las condiciones de operación, por lo que se emplearon condiciones consultadas en bibliografía reciente, donde se usaron materiales similares [37]. Se utilizó una concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 200 mg L<sup>-1</sup>, empleando como compuesto

modelo el OII con una concentración inicial de 10 mg L<sup>-1</sup>. El medio de reacción fue agua destilada a pH 3. En estos experimentos se evaluó la influencia del recubrimiento de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, usando los siguientes catalizadores: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEI. Además, se estudió también el efecto de la inmovilización de estos materiales sobre una matriz mesoporosa de sílice: SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA y SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEI. Los resultados de degradación obtenidos se presentan en la Figura 23.

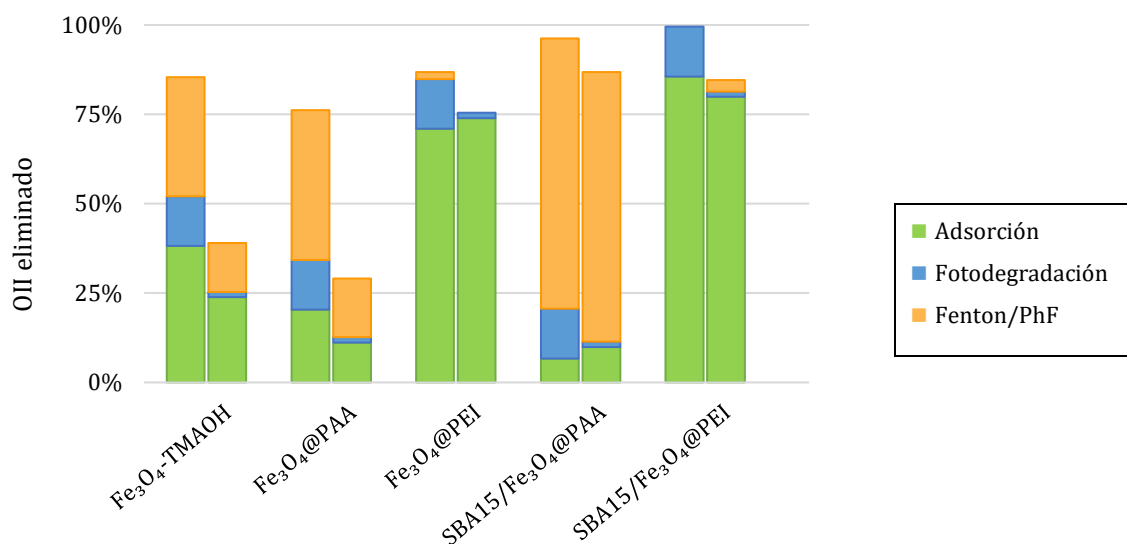


Figura 23. Comparativa entre los diferentes catalizadores analizados para foto-Fenton (serie izquierda) y Fenton (serie derecha). Condiciones de reacción: [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] = 200 mg L<sup>-1</sup>; [OII] = 10 mg L<sup>-1</sup>; t = 3 h; agua destilada a pH 3; volumen de reacción de 10 mL.

Bajo estas condiciones, SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA proporcionó los mejores resultados de degradación de OII, cercanos al 100% tanto en Fenton como en foto-Fenton. La constante cinética fue más elevada se obtuvo en foto-Fenton, como se puede ver en la Tabla 5.

Tabla 5. Potencial zeta y resultados del ajuste cinético para NPs empleadas en experimentos Fenton (F) y foto-Fenton (PhF), empleando OII como compuesto modelo.

Nanopartículas	AOP	R <sup>2</sup>	k (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h <sup>-1</sup> )	ζ <sub>pH3</sub> (mV)
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TMAOH</b>	PhF	0,993	0,491	1,41	-11,452
	F	0,804	0,089	7,77	
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA</b>	PhF	0,981	0,380	1,82	-4,531
	F	0,853	0,086	8,07	
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEI</b>	-	n/d	n/d	n/d	29,942
	-	n/d	n/d	n/d	
<b>SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA</b>	PhF	0,993	2,942	0,24	-4,269
	F	0,982	0,572	1,21	
<b>SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEI</b>	-	n/d	n/d	n/d	n/d
	-	n/d	n/d	n/d	

n/d: no disponible

Según la medida de potencial zeta,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}$  tiene su superficie cargada positivamente a pH 3. Por esta razón se produjo una adsorción de OII cercana al 75% al alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción. Para comprobar si tuvo lugar la degradación de la fracción de OII adsorbida se viró el pH del medio a 7 (reduciendo así la carga superficial positiva de las NPs para favorecer la desorción de OII), se dejó estabilizar hasta alcanzar el equilibrio y se midió la concentración de OII en el agua. La medida de la concentración final presentó una diferencia menor de un 10% con respecto a la inicial, previa a la degradación. Este resultado sugiere que la superficie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}$  se saturó de tinte, pero no fue capaz de eliminarlo. Esto se puede deber a que una elevada tasa de adsorción de OII bloquee el contacto del catalizador con la luz o el peróxido de hidrógeno, impidiendo el avance de la reacción oxidativa.

Por otro lado, las NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sin recubrimiento presentaron mejores resultados de eliminación de OII que las recubiertas por PAA; sin embargo, su estabilidad en medio acuoso es baja y tienden a precipitar, lo que dificulta su aplicación a nivel industrial. A pesar de que a pH 3 las NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presentan un valor de potencial zeta mayor en valor absoluto que las NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAA}$ , y que por tanto cabría esperar que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presentase una mayor estabilidad acuosa, las fuerzas magnéticas entre partículas sin recubrimiento provocan su agregación y reducción de la relación superficie/volumen, lo que causa una disminución en su eficacia oxidativa.

A la vista de los resultados, SBA15/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAA}$  fue seleccionado como catalizador Fenton y foto-Fenton más eficiente, y fue empleado en la optimización de las condiciones operativas.

### **3.5.2. Optimización y evaluación de foto-Fenton con OII**

#### **3.5.2.1. Selección de las variables a optimizar**

La optimización de las condiciones de reacción se enfocó a reducir los costes de operación en vistas a una futura implementación de la tecnología a escala real. Uno de los parámetros más influyentes en las cinéticas de reacción es la temperatura, cuya relación con la constante cinética sigue el modelo propuesto por Arrhenius. La modificación de esta condición de operación supondría previsiblemente un aumento en la velocidad de reacción. No obstante, desde el punto de vista del proceso industrial, resultaría inviable elevar la temperatura del medio, no solo por los elevados volúmenes a tratar, sino por la limitación de temperatura a la hora de realizar los vertidos. Por esta razón no se contempla analizar la influencia de la temperatura en el diseño de experimentos.

El catalizador sobre el que se realizó la optimización es SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA, y las variables estudiadas fueron el pH, la concentración de catalizador y la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En el caso del pH, el óptimo para reacciones tipo Fenton se encuentra en el intervalo 2,5 – 3; sin embargo, las aguas residuales abandonan el tratamiento secundario con un pH ligeramente ácido, próximo a la neutralidad. Bajar al pH óptimo supone un consumo considerable de ácido (para llevar el agua a las condiciones de reacción) y de base (para cumplir con la legislación en cuanto a las características del vertido), además de incrementar el contenido total de sales. Es por ello por lo que se realizó un estudio de las constantes cinéticas desde el punto óptimo de pH hasta pH neutro. Se optimizó el sistema mediante un diseño de experimentos Box-Behnken, tanto para Fenton como foto-Fenton. Las variables estudiadas, los límites del estudio y el número de niveles se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Variables optimizadas en el diseño de experimentos y rango de análisis.

<b>Variable</b>	<b>Tipo</b>	<b>Nivel bajo</b>	<b>Nivel alto</b>	<b>Nº niveles</b>
<b>[Catalizador] (mg L<sup>-1</sup>)</b>	Continua	200	500	3
<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (mg L<sup>-1</sup>)</b>	Continua	100	300	3
<b>Acidez/basicidad, pH</b>	Continua	3	7	3

Del diseño de experimentos resultaron un total de 15 experiencias, ordenadas de forma aleatoria y con una réplica en el punto central para evaluar el error de las medidas. Las variables dependientes evaluadas fueron por una parte la constante cinética, realizando un ajuste previo de todos los experimentos a una cinética de primer orden, y por otra parte el porcentaje de degradación de OII a tiempo final. Todos los experimentos se llevaron a cabo en una matriz de agua destilada, con una concentración inicial de OII de 10 g L<sup>-1</sup>. La metodología de análisis seguida fue el estudio de las superficies de respuesta, buscando el punto óptimo en el que la velocidad de degradación fuese lo más alta posible, para un tiempo de experimento total de tres horas.

### **3.5.2.2. Análisis de las superficies de respuesta**

Analizando los resultados de los efectos, y mediante la comparación estadística del error con cada uno de los estimados, se han obtenido cuatro efectos con valores del estadístico P menores de 0,05, lo que indica que su influencia es significativa teniendo en cuenta un nivel de confianza del 95%. Estos factores fueron el pH (tanto el término lineal como el cuadrático) así como la concentración de peróxido de hidrógeno y la interacción doble de estas dos variables. El sistema presentó un comportamiento similar al de estudios realizados por otros autores [64], con baja influencia de la concentración de catalizador y alta del pH, con valores

óptimos a pH cercanos a 3. El diagrama Pareto se presenta en la Figura 24, del que se eliminaron las interacciones dobles con la concentración del catalizador, por ser las menos significativas a la vista de los efectos estandarizados.

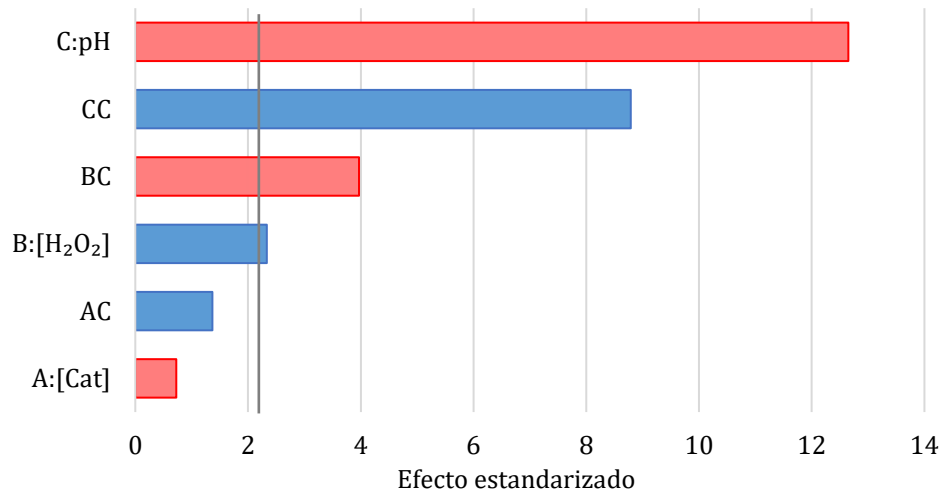


Figura 24. Diagrama Pareto con los efectos estandarizados para foto-Fenton. En rojo los efectos negativos y en azul los positivos. Límite de significación marcado con línea vertical (valor 2,25).

El cálculo del estadístico  $R^2$  proporciona un valor de 0,976, lo que indica que el modelo se ajustó de forma adecuada al comportamiento del sistema. Los resultados de los coeficientes obtenidos para todos los factores se presentan en la Tabla 7. En ella, el estadístico F refleja la relación entre la respuesta del modelo y las variables independientes y el estadístico P la probabilidad de que el valor sea posible considerando la hipótesis nula (que no hay influencia).

Tabla 7. Coeficientes y estadísticos obtenidos en la optimización de foto-Fenton mediante diseño Box-Benhken.

	<b>Coeficiente</b>	<b><math>\sigma^2</math></b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Media</b>	0,116	0,119		
<b>A: [Cat]</b>	-0,161	0,222	0,53	0,488
<b>B: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]</b>	0,517	0,222	5,43	0,048
<b>C: pH</b>	-2,806	0,222	160,03	0,000
<b>AC</b>	0,429	0,314	1,87	0,209
<b>BC</b>	-1,245	0,314	15,75	0,004
<b>CC</b>	2,854	0,325	77,23	0,000

La influencia del pH obtenida fue de tipo polinómica convexa (desde el punto de vista matemático) de segundo grado, presentando un mínimo a pH 6,5. Dentro del intervalo estudiado, el punto óptimo se corresponde con pH 3. La influencia de la concentración de peróxido resultante fue lineal, con un máximo en concentraciones de  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , y la influencia de la concentración de catalizador no resultó significativa, como se puede comprobar atendiendo al valor de P de la tabla anterior. Todas estas influencias se pueden ver en la Figura 25.

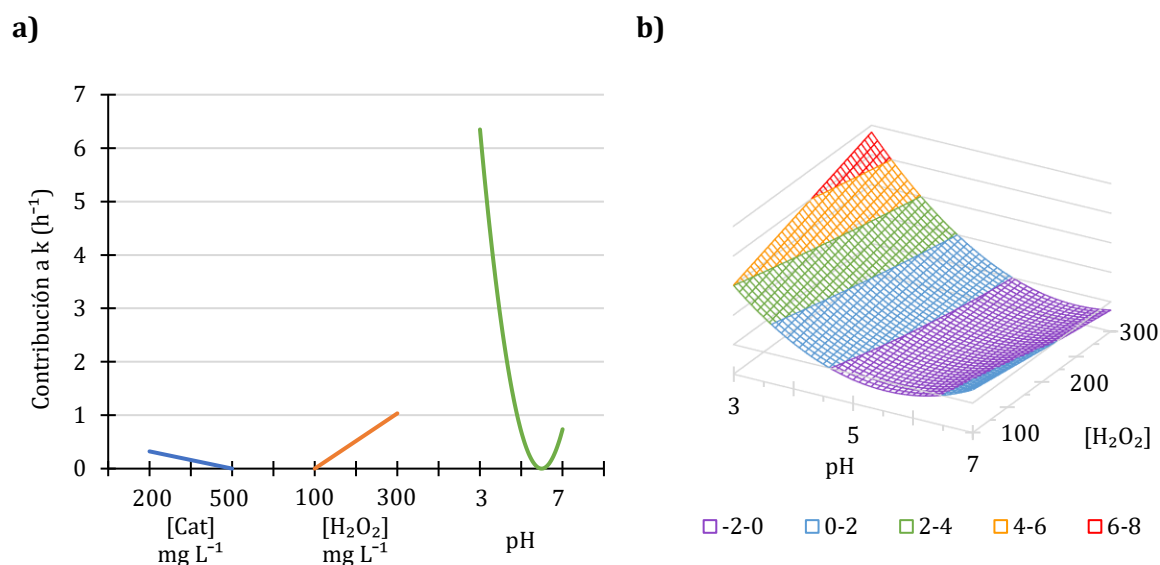


Figura 25. Contribución de las variables a la constante cinética [a] y superficie de respuesta [b] analizando los valores de la constante  $k$  ( $\text{h}^{-1}$ ) fijando  $[\text{Cat}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ .

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, el punto óptimo sobre el que se continúa la experimentación es:

- $[\text{Cat}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ , considerando que no tiene influencia sobre la velocidad, se selecciona la menor concentración con el fin de reducir futuros costes de material.
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ mg L}^{-1}$ , ya que es la concentración que mejores resultados presenta que se encuentra dentro de la serie de experimentos realizados. A la vista de tendencia de la superficie de respuesta, el punto óptimo se encuentra fuera de la región de búsqueda, con concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mayores. El aumento de esta concentración conlleva más consumo de reactivos, y dado que no es la variable más significativa, se continúa la experimentación con este valor.

- Medio a pH 3: pese a que se requeriría gran cantidad de ácido para llevar a cabo la reacción a nivel industrial, las cinéticas de reacción son mucho mayores a este pH. Al igual que en el caso anterior, el punto óptimo se encuentra previsiblemente en valores menores que 3, sin embargo, a valores tan bajos de pH se podría producir la solubilización de la magnetita, imposibilitando su separación magnética.

Bajo estas condiciones, la constante cinética teórica que se debería obtener es de  $4,014 \text{ h}^{-1}$ , sin embargo, por tratarse de un punto extremo del diseño, no se realizó ningún experimento en este.

### 3.5.2.3. Ciclos de reúso en viales

Una vez establecidas las condiciones catalíticas más favorables dentro de los límites de estudio usando SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA, se analizó la evolución del comportamiento del catalizador tras varios ciclos de uso sin lavados intermedios, simulando el tipo de operación que se llevaría a cabo a escala real. En este estudio se emplearon muestras de agua real, recogidas de la salida del reactor secundario de la depuradora de Calo durante el mes de mayo de 2019. La caracterización química de estas muestras se presenta en la Tabla 8, con los valores promedio obtenidos en tres semanas diferentes.

Tabla 8. Caracterización del agua real empleada en los ensayos.

<b>Parámetro</b>	<b>Media</b>	<b>Desviación est.</b>
<b>Cationes, mg L<sup>-1</sup></b>		
Li <sup>+</sup>	< LOD*	-
Na <sup>+</sup>	20,473	3,737
NH <sup>+4</sup>	1,516	0,897
K <sup>+</sup>	5,682	1,039
Mg <sup>+2</sup>	1,951	0,143
Ca <sup>+2</sup>	6,892	0,346
<b>Aniones, mg L<sup>-1</sup></b>		
Cl <sup>-</sup>	22,638	7,113
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,240	0,178
Br <sup>-</sup>	0,087	0,150
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,432	0,388
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	2,922	0,860
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	14,641	4,555
<b>Acidez/basicidad, pH</b>	6,140	0,301
<b>TOC, mg L<sup>-1</sup></b>	7,232	0,739

\*< LOD: por debajo del límite de detección del equipo

Se empleó en todos los experimentos una concentración de catalizador de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  y una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , en un volumen total de reacción de 20 mL ajustado a pH 3, irradiando con luz blanca durante 2 horas. De este modo se pudo valorar la influencia del efecto matriz en la degradación de los contaminantes con respecto a los anteriores estudios de foto-Fenton con muestras de agua sintética, ya que la presencia de sales en el medio puede alterar el proceso oxidativo global.

La eliminación de OII en todos los ciclos se completó tras dos horas de reacción. El valor de TOC del agua con el OII medido en el punto inicial fue de  $12,85 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta cifra está muy próxima al valor teórico, de  $12,71 \text{ mg L}^{-1}$ , calculado estequiométricamente a partir de la fórmula química y la concentración inicial. El porcentaje de eliminación de este parámetro durante la experimentación osciló entre el 40 y el 60% en los nueve primeros ciclos, decayendo por debajo de este valor en el último ciclo. Los valores de TOC medidos en los efluentes, en términos absolutos, son menores a los del agua inicial. Esto significa que además de la mineralización del OII se produjo la mineralización de parte de la materia orgánica que ya se encontraba formando parte del agua real.

La media de las constantes cinéticas calculada a partir de los datos de todos los experimentos fue de  $1,50 \text{ h}^{-1}$ . Este valor difiere en un 52,4% del valor teórico obtenido en el diseño de experimentos. Entre las causas de esta disminución se encuentra la presencia de cationes en las muestras, como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  o  $\text{Ca}^{+2}$ , que se podrían depositar sobre la superficie negativamente cargada de  $\text{SBA15/Fe}_3\text{O}_4@\text{PAA}$ , bloqueando el acceso a su superficie e inhibiendo así la degradación. Por otra parte, algunos aniones como  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^-$  o  $\text{CO}_3^{-2}$ , pueden reaccionar con las ROS, actuando como secuestrantes (*scavengers*) de oxígeno [65]. Durante el transcurso de los ciclos se produce un decaimiento del 35% entre los primeros ciclos y los últimos, presentando bastante variabilidad entre ellos. Esto se pudo deber a la presencia de diferentes niveles de sales en el medio, ya que las muestras acuosas fueron recogidas de la EDAR en fechas diferentes. La evolución de estos parámetros se presenta en la Figura 26.

Se realizaron controles empleando el mismo tiempo de reacción, obteniendo un 2,5% de eliminación de OII por fotólisis directa, un 2,2% de degradación de OII por la acción oxidante del peróxido de hidrógeno, y el 7,6% de degradación de OII en controles con peróxido de hidrógeno y luz, en ausencia de  $\text{SBA15/Fe}_3\text{O}_4@\text{PAA}$ . Los controles de adsorción se realizaron paralelamente al primer y segundo ciclo, adsorbiendo el 17,2% de OII en el primero y el 1,1% en el segundo. Estos resultados sugieren que la mayor parte de la adsorción tuvo lugar cuando se empleó el catalizador fresco por primera vez, y en sus usos posteriores su superficie estaba

saturada de materia orgánica adsorbida, presentando por tanto menor capacidad de adsorción para el OII.

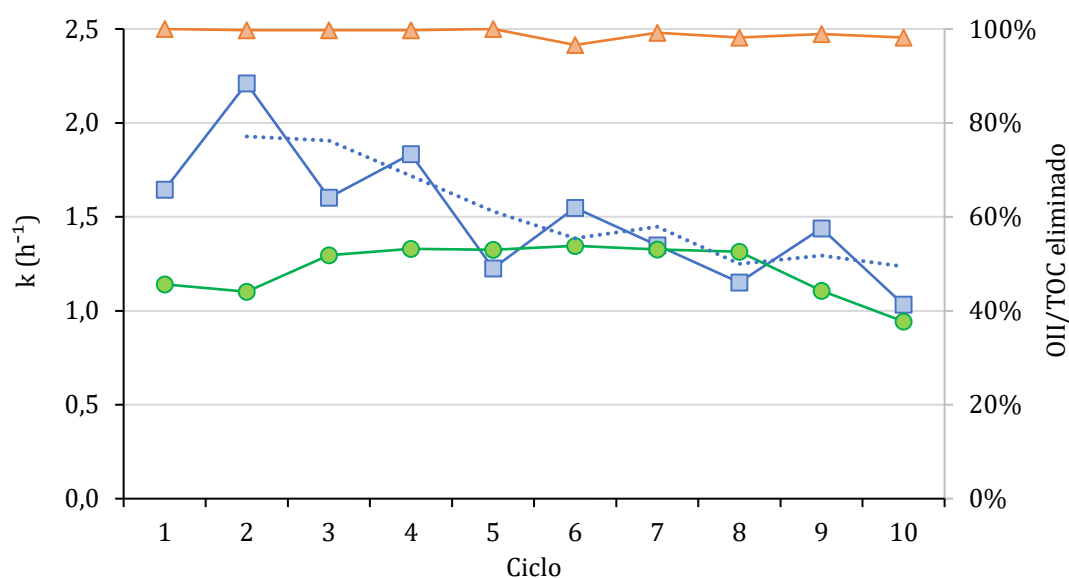


Figura 26. Valores de  $k$  ( $\text{h}^{-1}$ ) [azul] y porcentaje de eliminación de TOC [verde] y OII [naranja] en experimentos foto-Fenton realizados durante 10 ciclos en un volumen de 20 mL.

Se analizó la toxicidad de las muestras mediante ensayos Microtox® para detectar la hipotética presencia de productos de transformación que pudiesen provocar mayor toxicidad que el contaminante inicial. Los resultados equivalen a la concentración de contaminante capaz de reducir a la mitad una población bacteriana en un tiempo determinado. En este caso se evaluaron las  $EC_{50}$  de algunos de los efluentes ya tratados de los ciclos 1 y 5, y se compararon con los valores de toxicidad iniciales. Los resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados de Microtox® obtenidos de efluentes de viales empleando OII como compuesto modelo.

Muestra	$EC_{50,5}$	$EC_{50,15}$	$EC_{50,30}$
Toxicidad inicial	9	5	4
Efluente ciclo 1	11	12	19
Efluente ciclo 5	14	17	18

La disminución de la toxicidad se produjo en menor medida en los valores de toxicidad aguda (a los 5 min) y se estabilizó en las medidas de 15 y 30 min. En general, observando los valores de  $EC_{50,15}$ , definidos por la norma para realizar la determinación de la toxicidad, este parámetro se vio reducido en los efluentes de los ciclos 1 y 5 con respecto a la muestra sin

tratar. Esto demostró que con la degradación y mineralización posterior del OII no se produjeron intermediarios más tóxicos que el contaminante de partida.

### 3.5.2.4. Ciclos de reúso en reactor

Se trató un volumen de muestra de dos litros, compuesta por una matriz del agua recogida en la EDAR de Calo ajustada a pH 3, con una concentración de catalizador de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  y una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , conteniendo un nivel de OII de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . El reactor empleado se irradió con tres lámparas fluorescentes de las mismas características, colocadas en el exterior del reactor. Toda la configuración experimental empleada aparece descrita en el apartado de materiales y métodos. Se utilizó agitación mecánica con el objetivo de mantener el catalizador resuspendido y la separación magnética se llevó a cabo según lo descrito en la patente ES2559111, mediante un sistema de separación interna. Los resultados obtenidos tras la realización de los ciclos se presentan en la Figura 27.

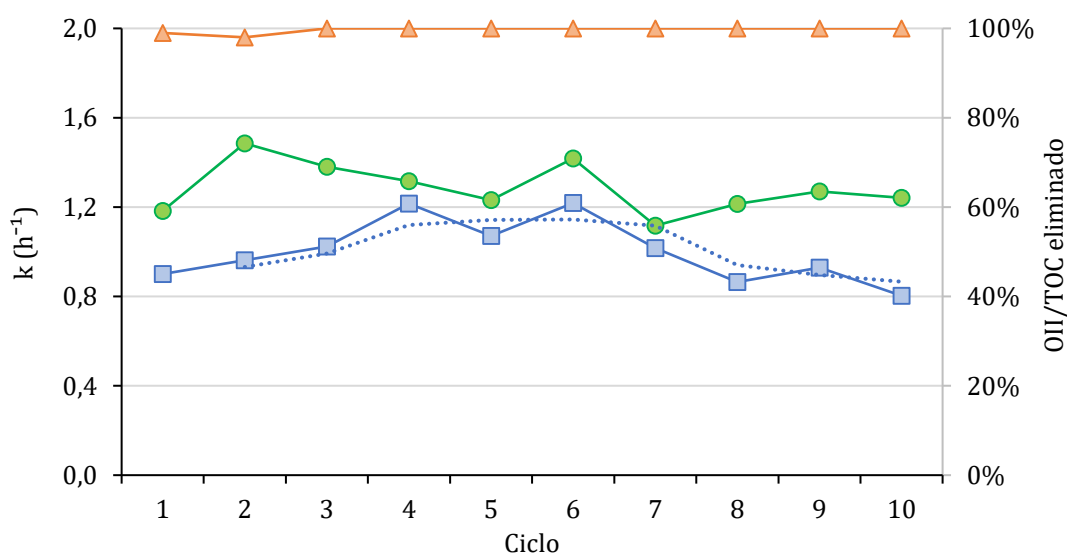


Figura 27. Valores de  $k$  ( $\text{h}^{-1}$ ) [azul] y porcentaje de eliminación de TOC [verde] y OII [naranja] a lo largo de los ciclos, empleando foto-Fenton con las condiciones seleccionadas en el reactor fotocatalítico de 2 L.

Tras 2 horas de irradiación la eliminación de OII fue total, con concentraciones finales por debajo del límite de detección del compuesto. El TOC eliminado fue mayor en comparación con los ciclos realizados empleando un volumen menor (caso anterior), bajo las mismas condiciones. Este efecto puede estar asociado al TOC inicial de las muestras tratadas de 10 mL y 2 L, recogidas en fechas diferentes. El porcentaje de eliminación de este parámetro osciló entre el 60-70%, lo que indica una mineralización parcial de la carga orgánica del agua residual inicial. El valor de la constante cinética obtenido fue menor que el obtenido en los

experimentos a pequeña escala (20 mL), lo que puede ser debido a una menor irradiación de las NPs. El aumento de volumen del reactor va ligado a un aumento en el diámetro del recipiente. Esto pudo provocar que la luz tuviese más dificultades para llegar al catalizador que se encontraba en el centro del reactor, provocando cambios en la velocidad de reacción. No obstante, la variabilidad obtenida entre los diferentes ciclos también es menor, siendo la diferencia entre las constantes cinéticas de los ciclos 1 y 10 de un 10,8%. Los resultados de Microtox se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados de Microtox® obtenidos en efluentes de reactor en diferentes ciclos empleando OII como compuesto modelo.

<b>Muestra</b>	<b>EC<sub>50,5</sub></b>	<b>EC<sub>50,15</sub></b>	<b>EC<sub>50,30</sub></b>
Toxicidad inicial	9	5	4
Efluente ciclo 1	12	n/d	16
Efluente ciclo 2	19	15	21
Efluente ciclo 5	14	22	16

En todos los casos la toxicidad de los efluentes es menor que la inicial, lo que significa que los productos de degradación que se producen no son tan tóxicos como el contaminante de partida, al igual que ocurrió en el caso anterior. La mayor efectividad de todos los ciclos medidos se produjo en el ciclo 2, coincidiendo además con un incremento en el TOC eliminado. Observando este parámetro, se puede establecer una relación entre la toxicidad final y el TOC eliminado, ya que en los ciclos 1 y 5 la mineralización del carbono presente en la muestra fue similar.

### **3.5.3. Optimización y evaluación de Fenton con OII**

Al igual que en el caso anterior, se realizaron ensayos con el fin de calcular las superficies de respuesta y encontrar el punto de trabajo óptimo empleando Fenton. Se trabajó teniendo en cuenta los mismos rangos de variables y aplicando el mismo diseño de experimentos. La concentración de OII inicial fue de 10 mg L<sup>-1</sup> y los ensayos se realizaron en una matriz de agua sintética.

En este caso, los resultados de Fenton a pH 5 y 7 no proporcionaron resultados satisfactorios, no pudiendo cuantificar la degradación del compuesto modelo. Por lo tanto, no se han podido elaborar las superficies de respuesta. Por comparación con el caso anterior, se pudo ver la influencia de la luz en los ensayos con este tipo de catalizador, ya que permitió aumentar la velocidad de reacción a pH 3 y mejorar las cinéticas a valores de pH más elevados. De los

experimentos realizados a pH 3 se han obtenido los porcentajes de degradación y cinéticas recogidas en la 10.

Tabla 11. Resultados de optimización para Fenton con SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA.

[Cat] mg L <sup>-1</sup>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg L <sup>-1</sup>	k (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%OII <sub>elim</sub>
350	300	1,229	0,98	97
500	200	1,026	0,97	96
200	200	0,398	0,98	72
350	100	0,121	0,92	28

Se observó cómo la mayor influencia se produjo por la concentración de peróxido de hidrógeno, influyendo en menor medida la concentración de catalizador. Aunque no se trate del punto óptimo, se seleccionaron las mismas condiciones que en los ensayos de foto-Fenton, con concentración de catalizador de 200 mg L<sup>-1</sup>, peróxido de hidrógeno en una concentración de 300 mg L<sup>-1</sup> y pH 3, con el objetivo de poder analizar la influencia de la luz en todo el proceso.

### 3.5.3.1. Ciclos de reúso en viales

Al igual que en el caso anterior, se utilizaron 20 mL agua procedentes de la salida del tratamiento secundario de la EDAR de Calo, con una concentración inicial de OII de 10 mg L<sup>-1</sup>, y a la que se modificó el pH hasta un valor de 3. Las constantes cinéticas obtenidas en estos ensayos fueron cuatro veces menores que las obtenidas para las mismas condiciones en foto-Fenton, realizando una comparativa entre las medias de los ensayos. Por otra parte, el valor de la constante cinética se mantuvo a lo largo de los ciclos, no observándose cambios significativos entre el rendimiento del catalizador nuevo o reutilizado. La mineralización de la materia orgánica fue ligeramente menor que en los ensayos de foto-Fenton; no obstante, la decoloración que sufre el OII no alcanzó el 100% en ninguno de los casos, oscilando entre el 70% de los primeros ciclos y el 50% de los últimos. Los resultados obtenidos se pueden ver en la Figura 28.

En este caso no se realizó el escalado al reactor, ya que el parámetro más influyente es la distribución de la luz, y al tratarse de Fenton, la variación de las constantes cinéticas se produciría únicamente por el cambio del tipo de agitación.

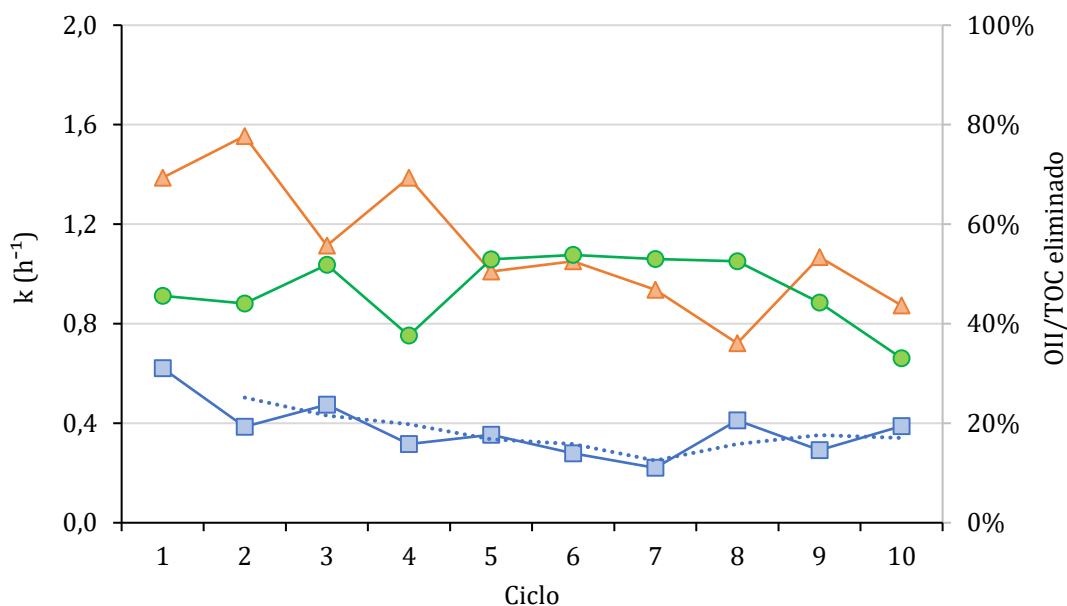


Figura 28. Valores de  $k$  ( $\text{h}^{-1}$ ) [azul] y porcentaje de eliminación de TOC [verde] y OII [naranja] a lo largo de los ciclos, empleando Fenton para la degradación de OII con las condiciones seleccionadas en un volumen de reacción de 20 mL.

### 3.5.4. Evaluación de SBA15/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ para la eliminación de SMX

Una vez obtenido el comportamiento de SBA15/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PAA durante los ciclos de degradación de OII, se analizó la eficacia de eliminación de SMX en las mismas condiciones. Los ensayos se llevaron a cabo a pH 3 en una matriz de agua real procedente de la salida del tratamiento secundario de la depuradora de Calo. La concentración inicial de SMX fue de  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ , y se emplearon  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de catalizador con  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se realizó la reacción en un volumen total de 20 mL. Los experimentos se desarrollaron durante 4 horas, tiempo tras el que se midió el TOC del efluente y la concentración final. Se tomaron datos a intervalos de tiempo regulares para determinar las constantes cinéticas. La concentración de SMX se determinó mediante HPLC-DAD. Los resultados obtenidos en los ciclos de foto-Fenton se presentan en la Figura 29.

La eliminación de SMX se mantuvo durante todos los ciclos por encima del 80%, llegando la concentración en los primeros ciclos a valores por debajo del límite de cuantificación del equipo ( $3 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

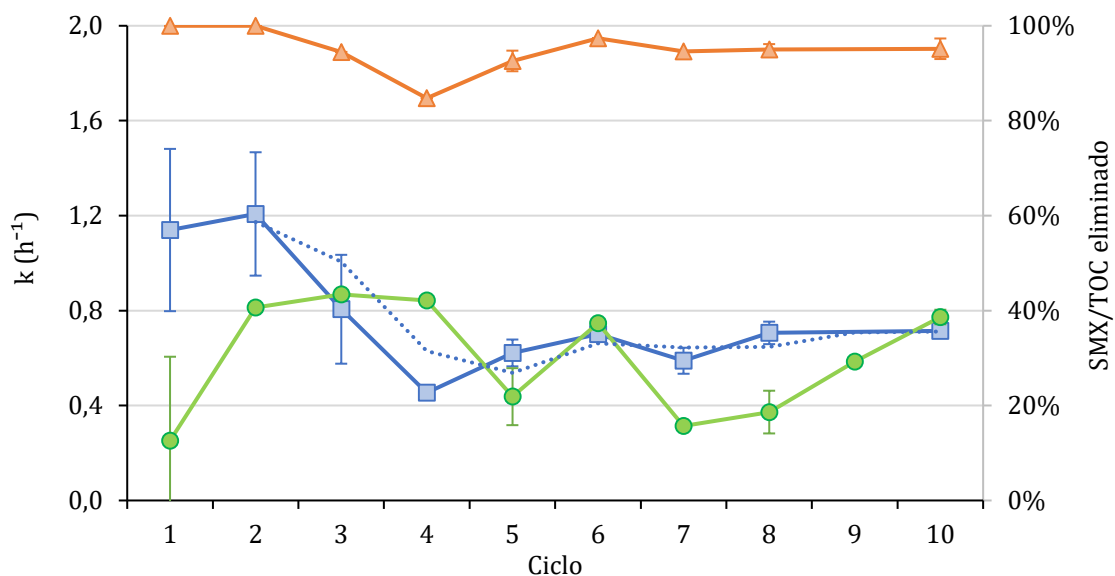


Figura 29. Valores de  $k$  ( $\text{h}^{-1}$ ) [azul] y porcentaje de eliminación de TOC [verde] y OII [naranja] a lo largo de los ciclos, empleando foto-Fenton para la degradación de SMX, con las condiciones seleccionadas en un volumen de reacción de 20 mL.

En los primeros ciclos la constante cinética fue más elevada, y se estabilizó su valor a partir del ciclo 4, con valores cercanos entre 0,6 y 0,7  $\text{h}^{-1}$ . Estos resultados son sensiblemente menores que los obtenidos en foto-Fenton para la degradación de OII, que se localizaron en el intervalo de 0,8 y 1,2  $\text{h}^{-1}$ . Los porcentajes de eliminación de TOC oscilaron entre el 15 y el 5%, pero en términos absolutos la degradación fue mayor, ya que se partió de una carga orgánica total mayor. La variabilidad entre los ciclos se pudo deber a que el agua real con la que se realizaron los experimentos fue recogida en días diferentes. Esto provocó que la composición del agua de partida no fuese la misma.

También se realizaron ciclos evaluando la eliminación de SMX empleando Fenton, bajo las mismas condiciones que en el apartado anterior. Los resultados se presentan en la Figura 30. En este caso las constantes cinéticas presentaron valores cercanos a 0,1  $\text{h}^{-1}$ , un 50% menores comparándolas con las obtenidas para estas mismas condiciones empleando OII como compuesto modelo. Al igual que en los casos anteriores, se observó una disminución de la velocidad de reacción en los primeros ciclos y una estabilización a partir del ciclo 5. No se consiguió la eliminación completa del SMX en ninguno de los ciclos, llegando a valores máximos de degradación del 60%. Por otra parte, se observó una relación entre esta magnitud y la eliminación de carbono orgánico total, cuyo valor no superó el 40%. Al igual que en el caso anterior, no se redujeron las constantes cinéticas en los últimos ciclos.

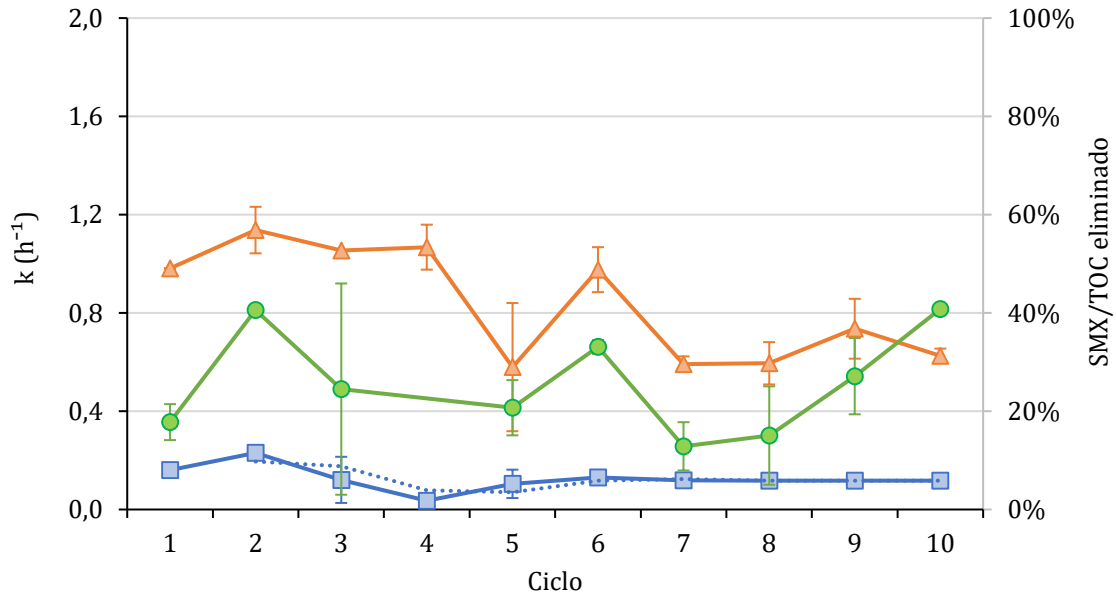


Figura 30. Valores de  $k$  ( $\text{h}^{-1}$ ) [azul] y porcentaje de eliminación de TOC [verde] y OII [naranja] a lo largo de los ciclos, empleando Fenton para la degradación de SMX, con las condiciones seleccionadas en un volumen de reacción de 20 mL.

## 4. CONCLUSIONES

Los AOPs basados en reacciones Fenton y con semiconductores resultan alternativas prometedoras en la eliminación de contaminantes emergentes en agua. En este trabajo se estudiaron diferentes modificaciones que se pueden realizar sobre los catalizadores para aumentar su rendimiento fotocatalítico o mejorar su separación de cara a hacer posible su implementación industrial.

En el ámbito de la fotocatálisis, se pudo comprobar cómo la incorporación pequeñas cantidades de clústeres de plata sobre la superficie del ZnO mejoró notablemente la velocidad de reacción, tanto bajo irradiación de luz visible como ultravioleta. La concentración óptima de estos clústeres fue de 1,3%, consiguiendo tasas de eliminación que cuadruplicaron el valor de la constante cinética del ZnO sin plata. Las concentraciones para las cuales se obtuvo una mayor velocidad de reacción fueron de 200 mg L<sup>-1</sup> bajo irradiación UVA, con valores de degradación del OII cercanos al 100% tras una hora de experimento; y 750 mg L<sup>-1</sup> bajo irradiación con luz blanca, con degradaciones del 80% del OII conseguidas tras tres horas de ensayo. También se eliminó la totalidad de SMX tras un tratamiento UVA con ZnO durante una hora.

En este trabajo también se seleccionó y optimizó un material con el que se realizaron experimentos Fenton y foto-Fenton. Se analizaron materiales basados en magnetita, con diferentes recubrimientos, así como libres o soportadas sobre una matriz de sílice mesoporosa (SBA15). Los mejores resultados se obtuvieron empleando SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA, ya que presentó una constante cinética muy superior al resto. El tiempo de vida medio del Orange II con este catalizador fue de 15 min, frente a la 1 h 20 min siguiente mejor, obtenido con la magnetita desnuda. Se realizó una optimización del pH, concentración de peróxido de hidrógeno y de catalizador empleando este material (SBA15/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA) mediante un diseño de experimentos Box-Benhken. De esta forma se pudo calcular la influencia que ejerce cada parámetro estudiado sobre la constante cinética, resultando el más significativo el pH, seguido de la concentración de peróxido de hidrógeno. Según los resultados obtenidos, en el rango de concentraciones estudiado la concentración de magnetita no afectó a la velocidad de reacción. Las mejores condiciones tuvieron lugar a una concentración de catalizador de 200 mg L<sup>-1</sup>, una concentración de peróxido de hidrógeno de 300 mg L<sup>-1</sup> y un pH de 3.

Aplicando estas condiciones se estudió la evolución de la constante cinética tras varios ciclos de reuso del catalizador, evaluando la variación en el porcentaje de compuesto modelo eliminado y la reducción tanto de la toxicidad (determinada mediante Microtox®) como de la carga orgánica del medio. En estos ensayos ello se empleó OII como compuesto modelo para seguir la concentración de contaminante. Las constantes cinéticas decayeron en los primeros ciclos, sin embargo, a partir del ciclo 5 no se observaron grandes cambios en sus valores, lo que apunta a que el catalizador es estable tras 10 ciclos de reuso. Debido a que el catalizador contenía magnetita, la separación de la mezcla reaccionante se realizó aplicando un campo magnético externo, que permitió recuperar el catalizador en un tiempo mínimo. Una vez evaluada la actuación del catalizador con Orange II, se realizaron los mismos ciclos de reuso con sulfametoxazol, obteniendo comportamientos del catalizador muy similares, aunque las cinéticas de reacción presentaron valores menores que en el caso anterior. Por esta razón no se consiguió en todos los ciclos la eliminación completa del compuesto tras cuatro horas de reacción. Todos estos ciclos se realizaron en una matriz de agua real procedente de la salida del tratamiento secundario de Calo, por lo que se tuvo en cuenta el efecto de las sales presentes en el medio en la realización del ensayo.

Por último, se emplearon las mejores condiciones obtenidas en el diseño de experimentos de foto-Fenton y se escaló el proceso, degradando el OII en un reactor fotocatalítico de 2 L. Las constantes cinéticas fueron un 50% más bajas comparadas con las de los experimentos de 20 mL, posiblemente debido a la menor eficiencia de aprovechamiento de la luz irradiada. No obstante, las constantes cinéticas obtenidas se mantuvieron estables durante todos los ciclos. La reducción de la toxicidad fue notable, y el efluente final del ciclo 2 proporcionó los valores mínimos de toxicidad.

Realizando una comparativa entre los experimentos de Fenton y foto-Fenton, se puede concluir que la luz blanca tiene mucha influencia sobre la velocidad de reacción, provocando en algunos casos que la constante cinética sea hasta 7 veces mayor.

En base a todo lo expuesto anteriormente, aunque se deba investigar más sobre este tipo de AOPs a fin de desarrollar tecnologías aplicables a nivel industrial con costes más reducidos, el tratamiento de aguas residuales con ECs se puede realizar empleando estas técnicas fotocatalíticas. Su principal ventaja es que el empleo de nanopartículas magnéticas permite una fácil separación del catalizador. Además, la irradiación con luz blanca reduce los consumos energéticos y aumenta las cinéticas de reacción.

## 5. PERSPECTIVAS FUTURAS

Con respecto a la fotocatalisis, se seguirá optimizando la concentración de clústeres de plata sobre la superficie del catalizador, con vistas a mejorar el aprovechamiento de la luz blanca y siempre enfocado a un proceso capaz de aprovechar la radiación solar como fuente de fotones. Además, se analizarán otros procedimientos de inmovilización del ZnO sobre la magnetita, evitando que la deposición de los clústeres se produzca sobre esta última. Una de las condiciones de operación que no se ha optimizado pero que influye en un futuro proceso industrial es la búsqueda de la concentración de magnetita óptima en el catalizador, que permita una buena separación, pero sin afectar de manera notable a los rendimientos. En el ámbito de Fenton y foto-Fenton se estudiarán otros catalizadores con diferentes características que permitan elevar el pH del medio a valores cercanos a los del agua a tratar, con el fin de reducir los costes operacionales de cara a una aplicación industrial. Al igual que en fotocatalisis con semiconductores, el último paso es la evaluación de la tecnología desarrollada empleando luz solar.

Se diseñará un reactor fotocatalítico que tenga en cuenta las características de este sistema reactivo, maximizando la superficie de irradiación y permitiendo mantener en suspensión el catalizador. Además, se deberá idear un sistema de separación magnético que se adapte a este reactor. En la evaluación de todos los materiales se analizarán más compuestos modelo, como mezclas de diferentes contaminantes emergentes, a fin de estudiar la actuación del catalizador ante la degradación en paralelo de varios compuestos. Por otra parte, estas técnicas se pueden emplear como métodos de desinfección, algo que, unido a la eliminación de contaminantes, permitiría su incorporación a las ETAR, en sustitución de los tratamientos terciarios convencionales.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

### 6.1. LEGISLACIÓN

Unión Europea. Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Diario Oficial de la Unión Europea*, 30 de mayo de 1991, L 135, pp. 40 – 52.

Unión Europea. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial de la Unión Europea*, 20 de diciembre de 2000, L 327, pp. 1 – 71.

Unión Europea. Directiva 2013/39/UE por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. *Diario Oficial de la Unión Europea*, 12 de agosto de 2013, L 226, pp. 1 – 17.

Unión Europea. Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de la Comisión, de 5 de junio de 2018 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de política de aguas. *Diario Oficial de la Unión Europea*, 7 de junio de 2018, L 141, pp. 9 – 12.

Estados Unidos. United States Environmental Protection Agency (US EPA). Protection of Environment. 40 C.F.R. § 423, App. A. *Code of Federal Regulations*, 2012, pp. 653-654

España. Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales. *Boletín Oficial del Estado*, 30 de diciembre de 1995, nº 312, pp. 37517-37519

España. Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, del 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Boletín Oficial del Estado*, 29 de marzo de 1996, nº 77, pp. 12038-12041

## 6.2. ARTÍCULOS Y LIBROS

1. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. *The Problems of Water Stress*. 2016. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/publications/92-9167-025-1/page003.html>.
2. SCHNEIDER, J., et al. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, no. 19. pp. 9919-9986. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/cr5001892> ISSN 0009-2665. DOI 10.1021/cr5001892.
3. ZHANG, C., LI, J. and LI, S. Photocatalytic Degradation of Pefloxacin in Water by Modified Nano-Zinc Oxide. *Materials Letters*, 2017, vol. 206. pp. 146-149. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X17310078> ISSN 0167-577X. DOI //doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.109.
4. HEIGHT, M.J., PRATSINIS, S.E., MEKASUWANDUMRONG, O. and PRASERTHDAM, P. Ag-ZnO Catalysts for UV-Photodegradation of Methylene Blue. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 63, no. 3. pp. 305-312. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337305003887> ISSN 0926-3373. DOI //doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.018.
5. KOSERA, V.S., CRUZ, T.M., CHAVES, E.S. and TIBURTIUS, E.R.L. Triclosan Degradation by Heterogeneous Photocatalysis using ZnO Immobilized in Biopolymer as Catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, vol. 344. pp. 184-191. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603017301909> ISSN 1010-6030. DOI //doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.014.
6. LEE, K.M., LAI, C.W., NGAI, K.S. and JUAN, J.C. Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, 2016, vol. 88. pp. 428-448. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415302578> ISSN 0043-1354. DOI //doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045.
7. ELLIS, J.B. Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Urban Receiving Waters. *Environmental Pollution*, 2006, vol. 144, no. 1. pp. 184-189. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026974910600011X> ISSN 0269-7491. DOI //doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.018.

8. KOBIELSKA, P.A., HOWARTH, A.J., FARHA, O.K. and NAYAK, S. Metal–organic Frameworks for Heavy Metal Removal from Water. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, vol. 358. pp. 92-107. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854517305131> ISSN 0010-8545. DOI //doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.010.
9. DIAMANTI-KANDARAKIS, E., et al. Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews*, 2009, vol. 30, no. 4. pp. 293-342 DOI 10.1210/er.2009-0002 [doi].
10. TIJANI, J.O., FATOBA, O.O. and PETRIK, L.F. A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, vol. 224, no. 11. pp. 1770. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1770-3> ISSN 1573-2932. DOI 10.1007/s11270-013-1770-3.
11. GUPTA, V.K. and ALI, I. *Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling*. First edition ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2013 ISBN 978-0-444-59399-3.
12. ZENKER, A., et al. Bioaccumulation and Biomagnification Potential of Pharmaceuticals with a Focus to the Aquatic Environment. *Journal of Environmental Management*, 2014, vol. 133. pp. 378-387. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479713007585> ISSN 0301-4797. DOI //doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.017.
13. PUCKOWSKI, A., et al. Bioaccumulation and Analytics of Pharmaceutical Residues in the Environment: A Review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2016, vol. 127. pp. 232-255. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S073170851630111X> ISSN 0731-7085. DOI //doi.org/10.1016/j.jpba.2016.02.049.
14. SCHWARZENBACH, R.P., et al. Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources*, Nov 21, 2010, vol. 35, no. 1. pp. 109-136 CrossRef. ISSN 1543-5938. DOI 10.1146/annurev-environ-100809-125342.
15. GEISSEN, V., et al. Emerging Pollutants in the Environment: A Challenge for Water Resource Management. *International Soil and Water Conservation Research*, 2015, vol. 3, no. 1. pp. 57-65. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095633915000039> ISSN 2095-6339. DOI //doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002.

16. EBELE, A.J., ABOU-ELWAFI ABDALLAH, M. and HARRAD, S. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Freshwater Aquatic Environment. *Emerging Contaminants*, 2017, vol. 3, no. 1. pp. 1-16. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405665016300488> ISSN 2405-6650. DOI //doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004.
17. SCHUG, T.T., JANESICK, A., BLUMBERG, B. and HEINDEL, J.J. Endocrine Disrupting Chemicals and Disease Susceptibility. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2011, vol. 127, no. 3. pp. 204-215. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096007601100166X> ISSN 0960-0760. DOI //doi.org/10.1016/j.jsbmb.2011.08.007.
18. LOOS, R., et al. Pan-European Survey on the Occurrence of Selected Polar Organic Persistent Pollutants in Ground Water. *Water Research*, 2010, vol. 44, no. 14. pp. 4115-4126. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410003404> ISSN 0043-1354. DOI //doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.032.
19. ROBERTS, J., et al. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Australia's Largest Inland Sewage Treatment Plant, and its Contribution to a Major Australian River during High and Low Flow. *Science of the Total Environment*, 2016, vol. 541. pp. 1625-1637. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715004295> ISSN 0048-9697. DOI //doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.145.
20. CARBALLA, M., et al. Behavior of Pharmaceuticals, Cosmetics and Hormones in a Sewage Treatment Plant. *Water Research*, 2004, vol. 38, no. 12. pp. 2918-2926. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404001642> ISSN 0043-1354. DOI //doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.029.
21. GAVRILESCU, M., et al. Emerging Pollutants in the Environment: Present and Future Challenges in Biomonitoring, Ecological Risks and Bioremediation. *New Biotechnology*, 2015, vol. 32, no. 1. pp. 147-156. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1871678414000028> ISSN 1871-6784. DOI //doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001.
22. SMITAL, T., et al. Emerging Contaminants—pesticides, PPCPs, Microbial Degradation Products and Natural Substances as Inhibitors of Multixenobiotic Defense in Aquatic Organisms. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 2004,

vol. 552, no. 1. pp. 101-117. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0027510704001861> ISSN 0027-5107. DOI //doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2004.06.006.

23. ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE ABASTECIMIENTOS DE AGUA Y SANEAMIENTO. *Informe Sobre Aguas Residuales En España*. 2017.

24. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. *Urban Waste Water Treatment Map*. 2017. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/themes/water/european-waters/water-use-and-environmental-pressures/uwwtd/interactive-maps/urban-waste-water-treatment-maps#tab-based-on-data>.

25. ABDEL-FATAH, M.A. Nanofiltration Systems and Applications in Wastewater Treatment: Review Article. *Ain Shams Engineering Journal*, 2018. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090447918300534> ISSN 2090-4479. DOI //doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001.

26. US-EPA. *Drinking Water Treatment Technology Unit Cost Models and Overview of Technologies*. -09-01T16:22:03-04:00, 2015 [consultada el Dec 5, 2018]. Disponible en: <https://www.epa.gov/dwregdev/drinking-water-treatment-technology-unit-cost-models-and-overview-technologies>.

27. DENG, Y. and ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 2015, vol. 1, no. 3. pp. 167-176. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z> ISSN 2198-6592. DOI 10.1007/s40726-015-0015-z.

28. AMETA, S.C., et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment Elsevier Inc, 2018 *Chapter 6 - Photocatalysis*, pp. 135-175 ISBN 9780128105252.

29. KOPPENOL, W.H., STANBURY, D.M. and BOUNDS, P.L. Electrode Potentials of Partially Reduced Oxygen Species, from Dioxygen to Water. *Free Radical Biology and Medicine*, 2010, vol. 49, no. 3. pp. 317-322. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0891584910002297> ISSN 0891-5849. DOI //doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.04.011.

30. KULKARNI, A.C., KUPPUSAMY, P. and PARINANDI, N. Oxygen, the Lead Actor in the Pathophysiologic Drama:: Enactment of the Trinity of Normoxia, Hypoxia, and Hyperoxia in

Disease and Therapy. *Antioxidants & Redox Signaling*, Oct, 2007, vol. 9, no. 10. pp. 1717-1730. Disponible en: <https://www.liebertpub.com/doi/abs/10.1089/ars.2007.1724> MEDLINE. ISSN 1523-0864. DOI 10.1089/ars.2007.1724.

31. ALPERT, S.M., KNAPPE, D.R.U. and DUCOSTE, J.J. Modeling the UV/Hydrogen Peroxide Advanced Oxidation Process using Computational Fluid Dynamics. *Water Research*, 2010, vol. 44, no. 6. pp. 1797-1808. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540900815X> ISSN 0043-1354. DOI //doi.org/10.1016/j.watres. 2009.12.003.

32. GIANNAKIS, S., RTIMI, S. and PULGARIN, C. Light-Assisted Advanced Oxidation Processes for the Elimination of Chemical and Microbiological Pollution of Wastewaters in Developed and Developing Countries. *Molecules*, 2017, vol. 22, no. 7 ISSN 1420-3049. DOI 10.3390/molecules22071070.

33. LOFRANO, G. and MERIC, S. A Comprehensive Approach to Winery Wastewater Treatment: A Review of the State-of-the-Art. *Desalination and Water Treatment*, Feb 7, 2016, vol. 57, no. 7. pp. 3011-3028. Disponible en: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.982196> Civil Engineering Abstracts. ISSN 1944-3994. DOI 10.1080/19443994.2014.982196.

34. STUARTZ, R. *Principles of Water and Wastewater Treatment Processes*. First ed. London: IWA Publications, 2009. ISBN 9781843390268.

35. IKEHATA, K. and LI, Y. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment Elsevier Inc, 2018 *Chapter 5 - Ozone-Based Processes*, pp. 115-134 ISBN 9780128105252. DOI 10.1016/B978-0-12-810499-6.00005-X.

36. FENTON, H.J.H. LXXIII.—Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1894, vol. 65, no. 0. pp. 899-910. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1039/CT8946500899> ISSN 0368-1645. DOI 10.1039/CT8946500899.

37. GAMALLO, M., et al. Development of a Novel Magnetic Reactor Based on Nanostructured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PAA as Heterogenous Fenton Catalyst. *Catalysts*, 2018, vol. 9, no. 1 ISSN 2073-4344. DOI 10.3390/catal9010018.

38. KLAMERTH, N., MALATO, S., AGÜERA, A. and FERNÁNDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and Modified Photo-Fenton at Neutral pH for the Treatment of Emerging Contaminants in

Wastewater Treatment Plant Effluents: A Comparison. *Water Research*, 2013, vol. 47, no. 2. pp. 833-840. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412008032> ISSN 0043-1354. DOI //doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.008.

39. MIRALLES-CUEVAS, S., et al. Pharmaceuticals Removal from Natural Water by Nanofiltration Combined with Advanced Tertiary Treatments (Solar Photo-Fenton, Photo-Fenton-Like Fe(III)-EDDS Complex and Ozonation). *Separation and Purification Technology*, 2014, vol. 122. pp. 515-522. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613007065> ISSN 1383-5866. DOI //doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.006.

40. MIRALLES-CUEVAS, S., OLLER, I., PÉREZ, J.A.S. and MALATO, S. Removal of Pharmaceuticals from MWTP Effluent by Nanofiltration and Solar Photo-Fenton using Two Different Iron Complexes at Neutral pH. *Water Research*, 2014, vol. 64. pp. 23-31. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135414004618> ISSN 0043-1354. DOI //doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.032.

41. MIRZAEI, A., CHEN, Z., HAGHIGHAT, F. and YERUSHALMI, L. Removal of Pharmaceuticals from Water by Homo/Heterogeneous Fenton-Type Processes – A Review. *Chemosphere*, 2017, vol. 174. pp. 665-688. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517301972> ISSN 0045-6535. DOI //doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019.

42. CHEN, Q., et al. Heterogeneous Photo-Fenton Photodegradation of Reactive Brilliant Orange X-GN Over Iron-Pillared Montmorillonite Under Visible Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 168, no. 2. pp. 901-908. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409003264> ISSN 0304-3894. DOI //doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.107.

43. KIM, D.K., MIKHAYLOVA, M., ZHANG, Y. and MUHAMMED, M. Protective Coating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 15, no. 8. pp. 1617-1627. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/cm021349j> ISSN 0897-4756. DOI 10.1021/cm021349j.

44. DEROSA, M.C. and CRUTCHLEY, R.J. Photosensitized Singlet Oxygen and its Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, vol. 233-234. pp. 351-371. Disponible en:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854502000346> ISSN 0010-8545.  
DOI //doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00034-6.

45. THANDU, M., COMUZZI, C. and GOI, D. Phototreatment of Water by Organic Photosensitizers and Comparison with Inorganic Semiconductors. *International Journal of Photoenergy*, 2015, vol. 2015 [visto el Jan 21, 2019]. pp. 521367. Disponible en: <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2015/521367/> ISSN 1110-662X. DOI 10.1155/2015/521367.

46. HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 1972, vol. 238. pp. 37. Disponible en: <https://doi.org/10.1038/238037a0>.

47. WEN, C., YIN, A. and DAI, W. Recent Advances in Silver-Based Heterogeneous Catalysts for Green Chemistry Processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, vol. 160-161. pp. 730-741. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314003555> ISSN 0926-3373. DOI //doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.016.

48. GEORGEKUTTY, R., SEERY, M.K. and PILLAI, S.C. A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, no. 35. pp. 13563-13570. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/jp802729a> ISSN 1932-7447. DOI 10.1021/jp802729a.

49. BOHDZIEWICZ, J., KUDLEK, E. and DUDZIAK, M. Influence of the Catalyst Type (TiO<sub>2</sub> and ZnO) on the Photocatalytic Oxidation of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment. *Desalination and Water Treatment*, Jan 14, 2016, vol. 57, no. 3. pp. 1552-1563. Disponible en: <https://search.proquest.com/docview/1749193831> CrossRef. ISSN 1944-3994. DOI 10.1080/19443994.2014.988411.

50. RAM, M.K., ANDREESCU, S. and DING, H. *Nanotechnology for Environmental Decontamination*. New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill Education, 2011 ISBN 9780071702799.

51. Nick Serpone and Angela Salinaro. Terminology, Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis. Part I: Suggested Protocol. *Pure and Applied Chemistry*, 1999, vol. 71, no. 2. pp. 303-320. Disponible en: <http://www.degruyter>

.com/doi/10.1351/pac199971020303 CrossRef. ISSN 0033-4545. DOI 10.1351/pac199971020303.

52. MARTINEAU, F.S., et al. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide (N-Doped TiO<sub>2</sub>) for Visible Light Photocatalysis. *Cerebral Cortex*, Aug 1, 2018, vol. 28, no. 8. pp. 2976-2990. Disponible en: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02006268> ISSN 1047-3211. DOI 10.1093/cercor/bhy113.

53. HAN, F., et al. Tailored Titanium Dioxide Photocatalysts for the Degradation of Organic Dyes in Wastewater Treatment: A Review. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 359, no. 1. pp. 25-40. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09001756> ISSN 0926-860X. DOI //doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.043.

54. KUBACKA, A., COLÓN, G. and FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Cationic (V, Mo, Nb, W) Doping of TiO<sub>2</sub>-anatase: A Real Alternative for Visible Light-Driven Photocatalysts. *Catalysis Today*, 2009, vol. 143, no. 3. pp. 286-292. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586108004574> ISSN 0920-5861. DOI //doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.028.

55. HIRAKAWA, T. and KAMAT, P.V. Charge Separation and Catalytic Activity of Ag@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Composite Clusters Under UV-Irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, Mar 23, 2005, vol. 127, no. 11. pp. 3928. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15771529> PubMed. ISSN 0002-7863.

56. COROMINAS, L., et al. Life Cycle Assessment Applied to Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Research*, 2013, vol. 47, no. 15. pp. 5480-5492. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313541300540X> ISSN 0043-1354. DOI //doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.049.

57. ZEPON TARPANI, R.R. and AZAPAGIC, A. Life Cycle Costs of Advanced Treatment Techniques for Wastewater Reuse and Resource Recovery from Sewage Sludge. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 204. pp. 832-847. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618326611> ISSN 0959-6526. DOI //doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.300.

58. ZEPON TARPANI, R.R. and AZAPAGIC, A. Life Cycle Environmental Impacts of Advanced Wastewater Treatment Techniques for Removal of Pharmaceuticals and Personal Care

Products (PPCPs). *Journal of Environmental Management*, 2018, vol. 215. pp. 258-272. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718302743> ISSN 0301-4797. DOI //doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.047.

59. MUÑOZ ORTIZ, I. *Life Cycle Assessment as a Tool for Green Chemistry: Application to Different Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*. Universitat Autònoma de Barcelona, 2006.

60. XU, F., et al. Supported Gold Clusters as Effective and Reusable Photocatalysts for the Abatement of Endocrine-Disrupting Chemicals Under Visible Light. *Journal of Catalysis*, 2017, vol. 354. pp. 1-12. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951717302798> ISSN 0021-9517. DOI //doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.027.

61. WANG, R., et al. The Characteristics and Photocatalytic Activities of Silver Doped ZnO Nanocrystallites. *Applied Surface Science*, 2004, vol. 227, no. 1. pp. 312-317. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433203013515> ISSN 0169-4332. DOI //doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.012.

62. LIU, S. and XU, Y. Photo-Induced Transformation Process at Gold Clusters-Semiconductor Interface: Implications for the Complexity of Gold Clusters-Based Photocatalysis. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6. pp. 22742. Disponible en: <https://doi.org/10.1038/srep22742>.

63. KUMAR, A. A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials. *Material Science & Engineering International Journal*, Nov 8, 2017, vol. 1, no. 3 CrossRef. ISSN 2574-9927. DOI 10.15406/mseij.2017.01.00018.

64. LONG, T., ANAS, A., ZHAI, J. and LIN MING, B. The Effect and its Influence Factors of the Fenton Process on the Old Landfill Leachate. *Journal of Applied Sciences*, May 1, 2007, vol. 7, no. 5. pp. 724-727 CrossRef. ISSN 1812-5654.

65. KRISHNAKUMAR, B., SELVAM, K., VELMURUGAN, R. and SWAMINATHAN, M. Influence of Operational Parameters on Photodegradation of Acid Black 1 with ZnO. *Desalination and Water Treatment*, 2010, vol. 24, no. 1-3. pp. 132-139. Disponible en: <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1466> ISSN 1944-3994. DOI 10.5004/dwt.2010.1466.

### **6.3. PATENTES**

MOLDES DIZ, Y., EIBES GONZÁLEZ, G., ARCA RAMOS, A., VÁZQUEZ VÁZQUEZ, C., FONDADO FONDADO, A., MIRA PÉREZ, J., LEMA RODICIO, J.M., FEIJOO COSTA, G., MOREIRA VILAR, M.T. *Procedimiento y sistema para la eliminación de microcontaminantes mediante un reactor con enzima inmovilizada en nanopartículas magnéticas y unidad de separación interna*, Patente Española, ES2559111 (B2), 2016-02-10.