

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALENCIA
Departamento de Ingeniería Textil y Papelera



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALENCIA

**EFFECTO DE DISTINTAS ESPECIES REACTIVAS
GENERADAS FOTOQUÍMICAMENTE SOBRE LA
ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES PRESENTES EN
AGUAS NATURALES**

TESIS DOCTORAL

Autor:

Juan Gomis Vicens

Directores:

Dr. Antonio Arques Sanz (U.P.V.)

Dra. María Luisa Marín García (U.P.V.)

Mayo 2015

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	15
1.1.	La contaminación del agua.....	17
1.1.1.	Importancia del agua	17
1.1.2.	Recursos hídricos	18
1.1.3.	Contaminación del agua	19
1.2.	Residuos sólidos urbanos	21
1.2.1.	El problema generado por los residuos sólidos urbanos	22
1.2.2.	Fracción orgánica de los residuos urbanos	23
1.2.3.	Planta de tratamiento integral de residuos ACEA Pinerolese	25
1.3.	Contaminantes emergentes	28
1.3.1.	Contaminantes emergentes en aguas naturales	28
1.3.2.	Compuestos industriales.....	30
1.3.3.	Pesticidas	31
1.3.4.	Productos farmacéuticos y de higiene personal	33
1.4.	Procesos de oxidación avanzada.....	36
1.4.1.	Clasificación de los procesos de oxidación avanzada	37
1.4.2.	Fotólisis.....	38
1.4.3.	AOP basados en ozono	38
1.4.4.	AOP térmicos.....	40
1.4.5.	AOP de alta energía	41
1.4.6.	AOP basados en peróxido de hidrógeno	41
1.4.7.	Fotocatálisis.....	47
1.5.	Conceptos fotoquímicos	52
2.	ANTECEDENTES Y TRABAJOS ANTERIORES	55
3.	OBJETIVOS.....	67
4.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	71
4.1.	Reactivos.....	73
4.1.1.	Contaminantes emergentes.....	73
4.1.2.	Fotocatalizadores.....	75
4.1.3.	Sustancias Bio-Orgánicas.....	80
4.1.4.	Otros reactivos.....	82
4.2.	Lámparas y reactores.....	85

4.2.1.	Simulador solar	85
4.2.2.	Fotorreactores solares CPC	86
4.2.3.	Reactor UV	88
4.3.	Condiciones de ensayo	90
4.3.1.	Ensayos realizados en simulador solar	90
4.3.2.	Ensayos realizados en planta piloto	90
4.3.3.	Estudios fotofísicos	91
4.4.	Equipos de análisis y técnicas analíticas	93
4.4.1.	Cromatógrafo líquido de ultra alta resolución	93
4.4.2.	Analizador de Carbono Orgánico Disuelto	94
4.4.3.	Fotólisis de destello láser	95
4.4.4.	Fluorímetros	96
4.4.5.	Demanda Química de Oxígeno	97
4.4.6.	Demanda Bioquímica de Oxígeno	98
4.4.7.	Espectrofotometría UV-Visible	100
4.4.8.	Luminómetro	100
4.4.9.	Balanza analítica	101
4.4.10.	pH-metro	102
4.4.11.	Conductímetro	102
4.5.	Otros métodos analíticos y de tratamiento de datos	103
4.5.1.	Relación DBO ₅ /DQO	103
4.5.2.	EOC y EOM	103
4.5.3.	Métodos de análisis de la toxicidad	104
4.5.4.	Método para la medición de la radiación solar	106
4.5.5.	Método para la determinación de las constantes cinéticas de reacción del radical hidroxilo usando reactivo Fenton	106
4.5.6.	Metodología de superficie de respuesta	107
4.5.7.	Resolución Multivariante de Curvas-Mínimos Cuadrados Alternos	110
4.5.8.	Representación de Stern-Volmer	111
4.5.9.	Representación de Job's	112
4.5.10.	Representación de Benesi Hildebrand	114
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	117
5.1.	Estudio de la implicación del radical hidroxilo en la fotodegradación de contaminantes emergentes	119
5.1.1.	Introducción	119

5.1.2.	Tratamiento foto-Fenton	120
5.1.3.	Espectroscopía de absorción transitoria	121
5.1.4.	Propuesta mecanística	129
5.1.5.	Conclusión	130
5.2.	Estudio de la implicación del oxígeno singlete en la fotodegradación de contaminantes emergentes	132
5.2.1.	Introducción	132
5.2.2.	Empleo del rosa de bengala como fotocatalizador	132
5.2.3.	Espectroscopía de absorción transitoria	134
5.2.4.	Propuesta mecanística	140
5.2.5.	Conclusión	141
5.3.	Fotodegradación utilizando TPP ⁺ como fotocatalizador de transferencia electrónica	142
5.3.1.	Introducción	142
5.3.2.	Irradiación en presencia de TPP ⁺	142
5.3.3.	Participación del estado excitado singlete del TPP ⁺ en el mecanismo de transferencia electrónica	143
5.3.4.	Posible formación de complejos entre TPP ⁺ y CE	153
5.3.5.	Participación del estado excitado triplete del TPP ⁺ en el mecanismo de transferencia electrónica	154
5.3.6.	Cálculo de las contribuciones de cada uno de los caminos de desactivación	164
5.3.7.	Conclusión	168
5.4.	Fotodegradación utilizando TPTP ⁺ como catalizador de transferencia electrónica	169
5.4.1.	Introducción	169
5.4.2.	Irradiación en presencia de TPTP ⁺	169
5.4.3.	Participación del estado excitado singlete del TPTP ⁺ en el mecanismo de transferencia electrónica	170
5.4.4.	Posible formación de complejos TPTP ⁺ y CE	180
5.4.5.	Participación del estado excitado triplete del TPTP ⁺ en el mecanismo de transferencia electrónica	183
5.4.6.	Cálculo de las contribuciones de cada uno de los caminos de desactivación	191
5.4.7.	Conclusión	194
5.5.	Estudios de estabilidad de sustancias bio-orgánicas	195
5.5.1.	Introducción	195

5.5.2.	Caracterización química y física de los SBO.....	196
5.5.3.	Biocompatibilidad de los SBO	199
5.5.4.	Empleo de los SBO como auxiliares en los métodos fotoquímicos para tratamiento de aguas residuales	202
5.5.5.	Fotoestabilidad de los SBO	206
5.5.6.	Conclusiones.....	211
5.6.	Empleo de los SBO para la fotodegradación de CE	212
5.6.1.	Introducción.....	212
5.6.2.	Fotólisis directa de la mezcla de CE en presencia de CVT230	212
5.6.3.	Efecto de la adición de peróxido de hidrogeno (H ₂ O ₂)	217
5.6.4.	Proceso foto-Fenton a escala laboratorio.....	220
5.6.5.	Proceso foto-Fenton en planta piloto.....	225
5.6.6.	Conclusión.....	229
5.7.	Sustancias bio-orgánicas en proceso foto-Fenton bajo condiciones suaves de pH: optimización de variables operacionales	230
5.7.1.	Introducción.....	230
5.7.2.	Diseño de experimento	230
5.7.3.	Análisis de las superficies de respuesta.....	231
5.7.4.	Conclusión.....	255
5.8.	Aproximación al estudio mecanístico en la fotodegradación del violeta cristal en presencia de CVT230	256
5.8.1.	Introducción.....	256
5.8.2.	Fotólisis del violeta cristal (CV) en presencia de CVT230	256
5.8.3.	Estudios mecanísticos.....	258
5.8.4.	Foto-Fenton neutro en presencia de SBO.....	262
5.8.5.	Conclusión.....	264
6.	CONCLUSIONES / CONCLUSIONS.....	267
7.	BIBLIOGRAFÍA	273
8.	PUBLICACIONES	311

AGRADECIMIENTOS

A lo largo de estos años han sido muchas las aportaciones que he recibido, tanto profesionales como personales. En estas líneas quiero agradecer a todas las personas que me han ayudado el apoyo recibido.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de Tesis, el Dr. Antonio Arques Sanz y la Dra. María Luisa Marín García, su confianza y ayuda diaria, así como por la oportunidad de formarme en esta dura pero gratificante profesión.

Al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy, al Instituto de Tecnología Química (ITQ-CSIC) de la Universitat Politècnica de Valencia, al INIFTA-CONICET-UNLP de La Plata (Argentina) y al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sao Paulo (Brasil) por permitirme realizar mis trabajos de investigación en sus instalaciones.

Quiero agradecer a la Universitat Politècnica de Valencia, la concesión de la beca de Formación de Personal Investigador (FPI) disfrutada durante esta etapa.

A la Unión Europea por la financiación aportada para la realización de dos estancias internacionales.

A mis compañeros del Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada por su apoyo y colaboración: Ana M^a Amat, Rosa Vercher, Rafael Vicente, Alicia Domenech. A Margarita Mora y Miguel Ángel Miranda por su colaboración.

A los compañeros de laboratorio, tanto los actuales como los que partieron para continuar con su vida profesional, que me han ayudado y apoyado durante el día a día: Julio Sanz, Sara García, Santiago Palacios, Antonio Bernabéu, Juan Soler y Lucas Santos-Jordá.

A mis padres y hermanas por su apoyo incondicional y en especial quiero dedicar esta Tesis Doctoral a Dámaris, por su paciencia y comprensión.

RESUMEN

En la presente Tesis Doctoral se estudió la reactividad de un conjunto de contaminantes emergentes (CE) presentes en aguas naturales de salida de depuradoras urbanas y la posibilidad de implementar un proceso foto-Fenton en condiciones de pH ligeramente ácidas empleando sustancias solubles bio-orgánicas (SBO) como auxiliares químicos.

En primer lugar se realizó un estudio mecanístico para indagar sobre el papel desarrollado por diversas especies reactivas, generadas fotoquímicamente mediante procesos de oxidación avanzada, en la oxidación de una mezcla de contaminantes emergentes. Entre estas especies oxidantes se encuentra el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$), y los estados excitados de los fotocatalizadores capaces de actuar en procesos de transferencia electrónica.

Los resultados obtenidos muestran que el proceso de degradación de los CE mediante foto-Fenton es demasiado complejo para poder ser explicado únicamente mediante la reacción directa del radical $\text{OH}\cdot$. Posiblemente, tras ser generado, el radical $\text{OH}\cdot$ reacciona con las especies presentes en el medio de forma que se generan radicales de vida larga que contribuyen a la degradación de los CE o bien inicia procesos en cadena.

El rosa de bengala, conocido generador de $^1\text{O}_2$, mostró muy baja reactividad con los CE en condiciones fotoquímicas. Este hecho unido a los bajos valores obtenidos para las constantes de reacción del $^1\text{O}_2$ con los CE, nos indica que la degradación mediante reacción con oxígeno singlete a estas concentraciones es muy ineficiente.

Los estudios de los procesos de transferencia electrónica empleando trifenilpirilio (TPP^+) y trifeniltiopirilio (TTP^+) muestran que la degradación de los CE se produce desde los estados excitados singlete y triplete de los fotocatalizadores, obteniéndose unos resultados ligeramente superiores mediante el empleo del TTP^+ .

Los SBO son materiales extraídos de la fracción húmeda de los residuos urbanos. Estas sustancias están constituidas por una mezcla de macromoléculas con un amplio rango de tamaños que oscila de 67 a 463 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Además su composición química presenta similitudes estructurales con algunas sustancias que se encuentran en la materia orgánica

natural y que han sido empleadas en procesos fotoquímicos solares para el tratamiento de aguas residuales.

La caracterización de los SBO ha demostrado que estas sustancias son biocompatibles, estables tras 24 horas de irradiación y capaces de mejorar la eficiencia del foto-Fenton en condiciones de pH ligeramente ácidas.

Los resultados obtenidos en la optimización de las variables operacionales en el proceso foto-Fenton en presencia de SBO sugieren que se ha producido una modificación en el mecanismo del proceso foto-Fenton de forma que se ha desplazado el valor óptimo de pH desde 2,8 a valores cercanos a 4. Por tanto el radical hidroxilo puede no ser la especie principal y entrar en juego otras especies que no han podido ser identificadas con certeza debido a la complejidad del proceso.

Los SBO son capaces de generar especies reactivas, sin embargo se ha de llegar a un equilibrio entre la generación de especies reactivas y el efecto filtro producido por su acusada coloración, así como por la competencia de los propios SBO por las especies reactivas generadas.

RESUM

En la present Tesi Doctoral es va estudiar la reactivitat d'un conjunt de contaminants emergents (CE) presents en aigües d'eixida de depuradores urbanes i la possibilitat d'implementar un procés foto-Fenton en condicions de pH lleugerament àcides emprant substàncies solubles bio-orgàniques (SBO) com auxiliars químics.

En primer lloc es va realitzar un estudi mecanístic per indagar sobre el paper desenvolupat per diverses espècies reactives, generades fotoquímicament mitjançant processos d'oxidació avançada, en l'oxidació d'una mescla de contaminants emergents. Entre aquestes espècies oxidants es troba el radical hidroxil ($\text{OH}\cdot$), l'oxigen singlet ($^1\text{O}_2$), i els estats excitats dels fotocatalitzadors capaços de actuar per processos de transferència electrònica.

Els resultats obtinguts mostren que el procés de degradació dels CE mitjançant foto-Fenton és massa complex per poder ser explicat únicament per la reacció directa del radical $\text{OH}\cdot$. Possiblement després de ser generat, el radical $\text{OH}\cdot$ reacciona amb les espècies presents en el medi de manera que es generen radicals de vida llarga que contribueixen a la degradació dels CE o bé inicia processos en cadena.

El rosa de bengala, conegut generador de $^1\text{O}_2$, va mostrar molt baixa reactivitat amb els CE en condicions fotoquímiques. Aquest fet unit als baixos valors obtinguts per a les constants de reacció del $^1\text{O}_2$ amb els CE, ens indica que la degradació mitjançant reacció amb oxigen singlet a aquestes concentracions és molt ineficient.

Els estudis dels processos de transferència electrònica utilitzant trifenílpirili (TPP^+) i trifeníltiopirili (TPTP^+) mostren que la degradació dels CE es produeix per mitjà dels estats excitats singlet i triplet dels fotocatalitzadors, obtenint uns resultats lleugerament superiors mitjançant l'ús del TPTP^+ .

Els SBO són materials obtinguts de la fracció humida dels residus urbans. Aquestes substàncies estan constituïdes per una barreja de macromolècules amb un ampli rang de pesos moleculars que van de 67 a $463 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. A més la seva composició química presenta similituds estructurals amb algunes substàncies que es troben en la matèria

orgànica natural i que han sigut utilitzades en processos fotoquímics solars per al tractament d'aigües residuals.

La caracterització dels SBO ha demostrat que aquestes substàncies són biocompatibles, estables després de 24 hores d'irradiació i són capaços de millorar l'eficiència del foto-Fenton en condicions lleugerament àcides.

Els resultats obtinguts en l'optimització de les variables operacionals en el procés foto-Fenton en presència de SBO semblen suggerir que s'ha produït una modificació en el mecanisme de manera que s'ha desplaçat el valor òptim de pH des 2,8 a valors propers a 4. Pertant el radical hidroxil deixa de ser l'espècie principal i entren en joc altres espècies que no han pogut ser identificades amb certesa a causa de la complexitat del procés.

Els SBO són capaços de generar espècies reactives, però s'ha d'arribar a un equilibri entre la generació d'espècies reactives i l'efecte filtre produït per la seua acusada coloració, així com per la competència dels propis SBO per les espècies reactives generades.

ABSTRACT

In this Doctoral Thesis the reactivity of a group of emerging pollutants (EP) present in the output waters of urban treatment plants and the implementation of a photo-Fenton process in slightly acidic pH conditions using bio-organic solubles (SBO) as auxiliary chemicals have been studied.

First, a mechanistic study was performed to investigate the role played by various reactive species in the oxidation of a mixture of emerging pollutants generated photochemically through advanced oxidation processes. These oxidizing species are the hydroxyl radical ($\text{OH}\cdot$), singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) and the excited states of photocatalysts able to act through electron transfer processes.

Results show that the EP degradation from the photo-Fenton process is too complex to be explained exclusively by the direct reaction of radical $\text{OH}\cdot$. More likely, $\text{OH}\cdot$ radical reacts with further species present in the medium, so that long-lived radicals are generated and contribute to the degradation of EP or participate in chain processes.

Rose bengal, known $^1\text{O}_2$ generator, showed very low reactivity with EP under photochemical conditions. This fact together with the low values obtained for the rate constants in the reaction of $^1\text{O}_2$ with EP, indicate that degradation of EP with singlet oxygen at these concentrations is very inefficient.

Electron transfer processes studied using triphenylpyrylium (TPP^+) and triphenylthiopyrylium (TPTP^+) showed that degradation of EP were produced through the excited singlet and triplet states of the photocatalysts, slightly higher results were obtained by using the TPTP^+ .

SBO, isolated from the wet fraction of municipal waste, are formed by a mixture of macromolecules with a wide range of sizes that goes from 67 to 463 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Furthermore, chemical composition of SBO resembles that of natural organic matter that has been employed in solar photochemical processes for wastewater treatment.

Characterization of SBO has shown that these substances are biocompatible, stable after 24 hours of irradiation and able to improve the efficiency of photo-Fenton under slightly acidic pH.

The results obtained in the optimization of the operational variables of the photo-Fenton process in the presence of SBO suggest that the mechanism of this process has changed, so that the optimum pH value of 2,8 has shifted to values close to 4. Therefore, the hydroxyl radical is not the main specie but others species could play a role; however they have not been unequivocally identified due to the complexity process.

Moreover, SBO are able to generate reactive species; however their efficiency depends on the balance between the generation of reactive species and the inner filter effect produced by the deep color of SBO and also by the competition for the generated reactive species between SBO and the pollutants.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La contaminación del agua

1.1.1. Importancia del agua

El agua es un recurso esencial requerido para el sustento de la vida. Se requiere agua de calidad para beber, mantener la higiene alejando enfermedades y epidemias, y para poder obtener un suministro de comida adecuado. Asimismo, el agua es indispensable en la producción de energía y en otros muchos procesos industriales. El agua en el medio natural asegura la supervivencia de una multitud de ecosistemas capaces de cubrir las necesidades humanas básicas, así como su soporte económico, y cultural.

El agua es la fuente de vida de nuestro planeta y de las sociedades humanas, que históricamente la han aprovechado para su desarrollo y sustento. El aprovechamiento del agua ha sido esencial para el desarrollo de grandes civilizaciones, que han nacido a orillas de los ríos, como por ejemplo las de Oriente Próximo situadas a orillas del Nilo, del Tigris y del Éufrates, la del Neolítico Chino junto al río Amarillo o la civilización del Indo junto al río del mismo nombre (Bailairón L. 2009).

La población mundial ha sufrido un acusado aumento, en particular durante los últimos cien años, pasando de 1600 millones de habitantes en 1900 a 7000 millones en la actualidad (produciendo un aumento de la población de más de cuatro veces) multiplicando el consumo de agua por nueve (Blanco J. *et al.* 2009) como resultado del desarrollo industrial y del uso del agua en la agricultura. Según la UNESCO, a mediados del siglo XXI la población mundial llegará a los 12.000 millones de habitantes, de forma que la demanda de agua será tan elevada que podría provocar el agotamiento de las reservas hídricas.

Teniendo en cuenta todos estos factores, la sociedad cada vez toma mayor conciencia de la importancia de este recurso fundamental para el desarrollo y la subsistencia de la vida.

1.1.2. Recursos hídricos

El agua tiene una importante presencia en nuestro planeta; de hecho el 70,8% de la superficie terrestre está ocupada por agua. Sin embargo, tal como puede verse en la figura 1.1.1, la mayor parte de ésta, aproximadamente el 97,5% es agua salada que se encuentra en océanos y mares. El 2,5% restante corresponde al agua dulce y está constituida en un 68,7% por el agua inmobilizada en los glaciares, un 30,1% son aguas que discurren subterráneamente, por lo que únicamente el 0,3% se encuentra formando parte de ríos y lagos (PNUMA 2007).

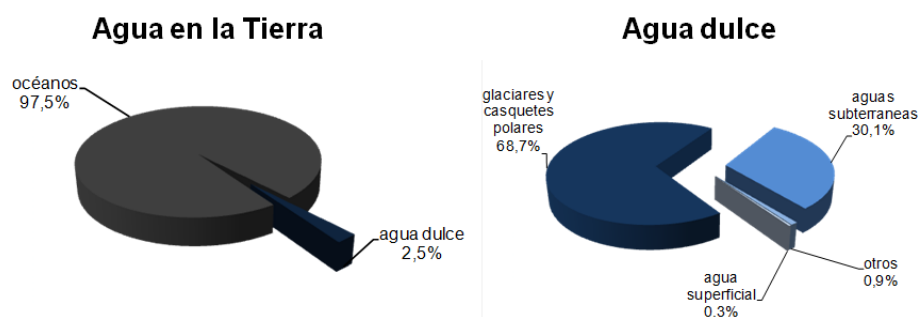


Figura 1.1.1.- Distribución del agua en la Tierra

Esta distribución de los recursos hídricos se mantiene gracias al ciclo del agua, en el que los océanos juegan el papel principal dado que son el origen de la mayor parte de las precipitaciones de la Tierra. De esta forma, la lluvia es capaz de satisfacer casi todas las necesidades de agua dulce de la población. A esto hay que sumar la contribución del continuo aumento de agua obtenida mediante desalación (Li C. *et al.* 2013; Xiao G. *et al.* 2013).

Sin embargo, la distribución del agua en la Tierra no es uniforme por lo que existen determinadas zonas del planeta con escasez de recursos hídricos (figura 1.1.2). La disponibilidad de agua se encuentra fuertemente influenciada por diversos factores físicos y económicos, de forma que en las zonas que presentan bajos recursos hídricos se generan competencias entre los distintos sectores como la agricultura, la industria y los usos domésticos. En general, Europa, América y parte de Asia son lugares con poca o nula escasez de agua. Sin embargo, en otras zonas de Asia y África, existe escasez debido al

excesivo desarrollo de infraestructuras hidráulicas, principalmente para el riego que provocan que no haya suficiente agua para satisfacer la demanda de la población (Molden D. 2007; Adams L. *et al.* 2009).

Además, existen diversas zonas, principalmente en el continente africano, donde existe una escasez económica de agua. Esta escasez es debida tanto a la insuficiente inversión como a la incapacidad humana de llevar a cabo la gestión del agua (Keener S. *et al.* 2009).

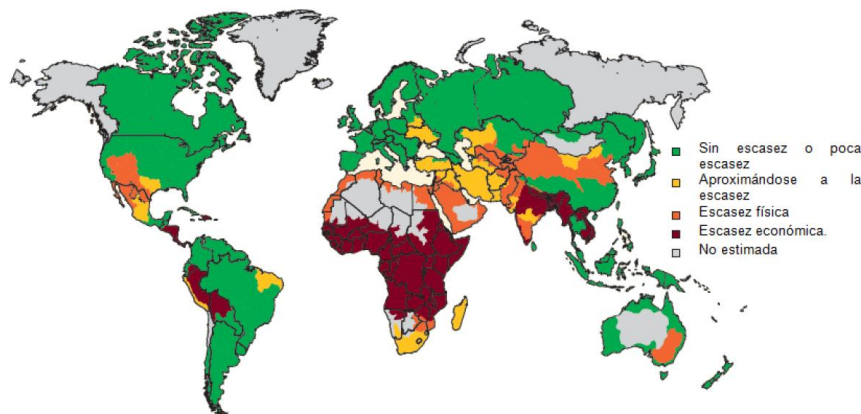


Figura 1.1.2.- Distribución y disponibilidad del agua en el mundo (Molden D. 2007).

1.1.3. Contaminación del agua

Uno de los grandes problemas que ha acompañado a la humanidad durante las últimas décadas es la contaminación de las aguas, debido principalmente al aumento de la población y a los modelos de consumo actuales. Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) se extraen anualmente alrededor de 3600 km³ de agua dulce para diversos usos. Esto equivale a aproximadamente 580 m³ por habitante y año, siendo el sector con mayor consumo de agua la agricultura, 69%, seguido por la industria con un porcentaje del 21% y por el uso doméstico al que se destina el 10%.

El acusado aumento de la población ha provocado la necesidad de un consiguiente aumento en la producción de alimentos, lo que ha desembocado en la expansión del riego y

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

en el aumento del empleo de fertilizantes y pesticidas en la agricultura, con el fin de alcanzar cada vez mayores rendimientos en los cultivos. El uso intensivo de estos productos químicos constituye la principal causa de contaminación del agua. Asimismo la contaminación del agua debida a los nitratos procedentes de los fertilizantes ha sido reconocida como un importante problema medioambiental ya que puede provocar problemas de eutrofización e hipoxia en las aguas (Baird C. 1999; Barros R. *et al.* 2012).

Por otro lado, los diversos procesos de producción, transformación o manipulación utilizados en la industria generan gran variedad de contaminantes en función de su actividad productiva. La mayor parte de los compuestos contaminantes industriales derivan de cinco sectores: refinado de petróleo, industrias química y de síntesis, procesamiento textil e industrias papeleras, minería del acero y conversión del carbón (Wasi S. *et al.* 2013). Algunos de estos contaminantes procedentes de la actividad industrial son metales, disolventes orgánicos, fenoles o hidrocarburos, entre otros.

El agua residual procedente del consumo doméstico, constituye una importante y continua fuente de patógenos microbianos, de materia orgánica reductora (consumidora de gran cantidad de oxígeno) y de sustancias inorgánicas tales como nutrientes (nitrógeno y fósforo), e incluso en ocasiones sustancias tóxicas y peligrosas (Osorio F. *et al.* 2010).

Asimismo, existen otras actividades que son fuente de contaminación del agua como por ejemplo la eliminación de desechos urbanos (generación de lixiviados de vertedero, presencia de residuos urbanos en tierra y aguas), la acuicultura (presencia de microbios, problemas de eutrofización y empleo de fármacos) o silvicultura insostenible (despeje de la tierra para la agricultura, incendios forestales y aumento de la erosión) (PNUMA 2007).

Algunos de los problemas debidos a la llegada de todos estos vertidos al sistema hídrico son: la alteración de los ecosistemas acuáticos con la consiguiente reducción de su capacidad de autodepuración y de actuar como protección de fenómenos climáticos extremos, problemas sanitarios derivados del consumo de agua contaminada en los países en vías de desarrollo, freno del desarrollo económico en los países desarrollados debido a la amplia demanda de agua de calidad de los sectores productores, e incluso episodios de tensión y conflictos entre regiones y/o países.

1.2. Residuos sólidos urbanos

El conjunto de los residuos sólidos urbanos (RSU) engloba tanto los residuos generados por la actividad doméstica, comercial y de servicios, como los procedentes de la limpieza de calles, parques y jardines. Existen diversas clasificaciones de este tipo de residuos. Según su procedencia se puede clasificar en:

Residuos domiciliarios: son los residuos propios de la actividad doméstica como por ejemplo los restos de cocina, desperdicios generados por la calefacción, papeles, vidrios, materiales de embalaje y demás bienes de consumo. Estos desechos, debido a su tamaño son adecuados para ser recogidos por los servicios municipales habituales.

Residuos voluminosos: son residuos de origen doméstico tales como muebles, grandes embalajes, etc., que debido a sus elevadas dimensiones no pueden ser recolectados por los servicios municipales convencionales, pero que pueden ser eliminados junto a los residuos domiciliarios.

Residuos comerciales y de servicios: son los residuos generados en las distintas actividades comerciales (tales como mercados, almacenes, tiendas, centros comerciales, etc.) y del sector servicios (como bancos, oficinas, centros de enseñanza, etc.).

Residuos de limpieza de vías y áreas públicas: son los residuos que proceden de la limpieza de calles y de arreglo de parques y jardines.

La naturaleza de los residuos sólidos urbanos es muy variada y ha de ser estudiada en cada momento y en cada localidad. Debido a esto los RSU también suelen ser clasificados:

Según su **origen:** los residuos pueden ser domésticos, procedentes de establecimientos comerciales, de la limpieza de vías, de edificios públicos, etc.

Según su **lugar de procedencia:** los residuos procedentes de zonas urbanas habitualmente presentan mayores cantidades de plásticos, papel y residuos de

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

manufactura, mientras que las zonas rurales presentan un mayor porcentaje de residuos orgánicos.

Según la **variación climática**: durante las estaciones cálidas suele haber un aumento de residuos orgánicos, debido al mayor consumo de frutas y verduras.

Según el **nivel de vida**: las poblaciones con una mejor economía habitualmente producen un mayor volumen de residuos en detrimento de las zonas más deprimidas.

Según los **periodos estacionales**: en periodos vacacionales la producción de RSU en fábricas, comercios y centros de enseñanza disminuyen acusadamente. Por otra parte la salida de vacaciones de los ciudadanos produce un descenso considerable de la producción de residuos en las ciudades. Este fenómeno se repite los fines de semana, debido a que los ciudadanos se desplazan a segundas residencias.

La variación que más influencia tiene sobre la composición de los residuos es el aumento del nivel de vida. De esta forma, la composición de los residuos puede ir evolucionando considerablemente en una población dependiendo del cambio del nivel de vida de sus habitantes.

1.2.1. El problema generado por los residuos sólidos urbanos

Uno de los mayores problemas de las sociedades desarrolladas es la recolección, el tratamiento y la eliminación de los residuos sólidos urbanos. Este problema no sólo afecta a las sociedades más desarrolladas, sino que afecta incluso a los países en desarrollo. Es más, la forma de medir la riqueza de un país, está íntimamente relacionada con el aumento de la producción de residuos. Un desarrollo económico sostenible requiere la minimización de los residuos y el desarrollo de un sistema de tratamiento capaz de satisfacer las necesidades económicas, sociales y medioambientales. A todo esto hay que sumarle el creciente interés de la sociedad sobre las cuestiones concernientes al medioambiente que ha dado como resultado la necesidad de desarrollar procesos sostenibles para poder reducir la producción de residuos, y/o revalorizarlos para otros usos.

La Unión Europea (UE) ya reconoció el tratamiento de residuos como uno de los asuntos más importantes para su desarrollo sostenible, por lo que en 1975 estableció la primera directiva marco sobre residuos. La regulación de la Unión Europea sobre los sistemas de tratamiento de residuos (European directives: 91/156/CEE, 01/689/CEE, 94/62/CE) indican directrices para los estados miembros, que consisten principalmente en reducir la producción de residuos por medio de la reutilización, el reciclado y la recuperación de materiales, con el objetivo de reducir el volumen de los desechos que son depositados en vertederos o que son incinerados.

Gracias a estas directivas, en la mayoría de las ciudades europeas se procede a recolectar por separado materiales de desecho tales como aluminio, vidrio, papel y plástico, para su posterior reciclado, o su empleo como fuente de energía. Por el contrario los residuos orgánicos urbanos no pueden ser fácilmente reciclados ni reutilizados debido a que contienen gran cantidad de agua y a que no poseen una composición homogénea. El confinamiento de este tipo de desechos no había supuesto una carga económica para la sociedad, sin embargo en Europa una directiva relativa al vertido de residuos (99/31/EC) ha supuesto el empujón definitivo para la prohibición de la presencia de fracción orgánica de los vertederos por lo que se hace necesario su tratamiento.

1.2.2. Fracción orgánica de los residuos urbanos

El empleo de estos residuos orgánicos urbanos en la producción de energía térmica y eléctrica es una de las estrategias propuestas para reducir la dependencia de los combustibles fósiles (Kaminsky J. 2004). Sin embargo, las tecnologías convencionales presentan una conversión de la energía química de la biomasa muy poco eficiente. Las estrategias empleadas habitualmente para aprovechar la energía química de la biomasa son la incineración, la digestión anaeróbica y la digestión aeróbica:

En el proceso de **incineración** la energía obtenida de la combustión de los desechos se emplea para la generación de energía eléctrica. El empleo de estos desechos presenta la desventaja de que poseen gran cantidad de agua por lo que estos residuos orgánicos se han de utilizar combinados con otros residuos o tras ser secados. Sin embargo el sobrecoste de estos procesos no es compensado por la

producción de energía de estos desechos (Fantozzi F. *et al.* 2009; Montoneri E. *et al.* 2009). Además, las plantas de incineración suelen generar malestar social debido al riesgo de toxicidad de los gases y de las partículas generadas, a lo que hay que sumar el elevado coste de los procesos y equipos de tratamiento de estos gases.

La **digestión anaeróbica** se basa en la generación de biogás mediante la digestión en ausencia de oxígeno de parte de los residuos orgánicos gracias a la acción de microorganismos. A pesar de que esta tecnología podría ser interesante medioambientalmente debido a que permite una disminución en la producción de residuos y en el consumo de combustibles fósiles, su plena integración en la plantas de tratamiento de residuos se ve dificultada debido a la baja conversión de los residuos en biogás.

La **biodegradación aeróbica** consiste en la descomposición biológica de la materia orgánica mediante la acción de microorganismos en medio oxigenado. Durante los primeros días de tratamiento se consigue mineralizar la parte orgánica más biodegradable consiguiendo así una biomasa estable. La temperatura de la biomasa llega a alcanzar los 70 °C a causa de la actividad microbiana, con lo que en principio se produce la eliminación de los posibles microorganismos patógenos. Tras dos semanas de tratamiento, denominado proceso de maduración, disminuye la temperatura de la biomasa sin que se produzca una pérdida de masa significativa obteniéndose un compost habitualmente empleado como fertilizante.

Los procesos de combustión, digestión anaeróbica y biodegradación aeróbica permiten la recuperación de gran parte de la energía química presente en la fracción orgánica de los residuos urbanos, transformándola en calor, combustible o agentes fertilizantes. Sin embargo el mayor inconveniente es que estos procesos no producen suficientes beneficios en comparación con los costes de tratamiento. A esto hay que sumarle que no todos los tipos de residuos orgánicos pueden ser tratados con estos procesos. Debido a esto, se hace interesante tratar de identificar tecnologías alternativas que sean capaces de revalorizar estos residuos.

Un ejemplo de este proceso de revalorización son las biorefinerías, las cuales acoplan la obtención de combustibles con el tratamiento de la fracción lignocelulósica residual para la obtención de productos con valor añadido.

1.2.3. Planta de tratamiento integral de residuos ACEA Pinerolese

La planta de tratamiento de residuos urbanos ACEA Pinerolese (figura 1.2.1), situada en el nordeste de Italia, es un ejemplo de planta de tratamiento donde se integran la obtención de combustibles, energía y productos químicos. Esta instalación trata aproximadamente 50000 toneladas al año de residuos biológicos, procedentes de un área de 2200 km² en la que se distribuyen unos 100 municipios con una población total de 800000 habitantes.



Figura 1.2.1.- Planta ACEA Pinerolese. Las flechas indican el flujo de energía y material a lo largo de las cuatro secciones de la planta: compostaje, digestión anaeróbica, tratamiento de aguas y vertedero (Arques A. et al. 2015).

Esta instalación se ha diseñado para optimizar la recuperación de energía y materiales mediante tratamientos de digestión microbológica anaeróbica (AN) y/o aeróbica (AE) de principalmente tres tipos de residuos biológicos urbanos:

- La fracción orgánica obtenida mediante la separación selectiva de residuos sólidos urbanos municipales y su tratamiento mediante digestión anaeróbica y/o aeróbica.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

- Residuos vegetales procedentes de jardinería tratados mediante digestión aeróbica.
- Lodos de depuradora obtenidos de las depuradoras de aguas municipales tratadas mediante digestión aeróbica.

La planta de tratamiento está dividida en cuatro secciones; dos para el tratamiento de residuos sólidos mediante digestión anaeróbica y aeróbica, la tercera para el tratamiento de aguas residuales y la cuarta es un área de vertedero equipada con un sistema de captación de biogás. Las cuatro secciones de la planta están interconectadas para maximizar los rendimientos de compostaje y generación de biogás, así como para minimizar la generación de bioresiduos. La característica tecnológica clave de la planta es la integración de estas cuatro secciones. En esencia, la fracción húmeda bioorgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU) es tratada mediante digestión anaeróbica de forma que se produce su fermentación generando biogás y un digestato sólido (FORSUD) que contiene materia orgánica residual que no se ha convertido en biogás.

A continuación, el material FORSUD se mezcla con residuos de jardinería y/o con lodos de depuradora obtenidos en la sección de tratamiento de aguas residuales. Esta mezcla de bioresiduos se mantiene bajo condiciones de fermentación aeróbica para producir compost.

La integración de los cuatro procesos de tratamiento en una única planta permite la producción y recuperación de bio-combustible renovable a partir de los procesos de digestión aeróbica y anaeróbica. También se produce una disminución de los residuos generados, una menor superficie de almacenamiento por tonelada de residuo, un mejor control de la emisión de olores y un menor impacto medioambiental.

A pesar de todo, la economía de proceso de la planta, así como la de todas las demás plantas de gestión de residuos repartidos en el mundo, no es rentable debido a que los costos de operación exceden el valor de mercado de la energía y el material producido (Rathi S. 2007).

La planta de tratamiento posee una elevada flexibilidad para producir distintos tipos de compost dependiendo de la naturaleza y de la relación relativa de los bio-residuos que forman la alimentación de la fase de digestión anaeróbica. Los distintos materiales

obtenidos de este proceso constituyen un interesante material de partida para ser empleado en la extracción de sustancias solubles bio-orgánicas (SBO, del inglés Soluble Bio-Organic Substances).

1.3. Contaminantes emergentes

1.3.1. Contaminantes emergentes en aguas naturales

Los llamados contaminantes emergentes (CE) son un conjunto de compuestos químicos detectados sistemáticamente en las aguas, debido fundamentalmente a los enormes avances experimentados en las técnicas analíticas durante los últimos años. Este tipo de contaminantes, a menudo no cuentan con una regulación específica a pesar de su potencial peligrosidad, por lo que han de ser investigados. Algunos ejemplos de los principales contaminantes emergentes presentes en aguas naturales son los productos farmacéuticos, los productos de higiene personal, los detergentes, y los aditivos de gasolinas. Se han detectado bajas concentraciones de estos contaminantes a la salida de plantas de tratamiento de aguas residuales e incluso en ecosistemas como por ejemplo ríos y lagos (Shahidul Islam M. *et al.* 2004; Farré M. I. *et al.* 2008). A pesar de que estas sustancias no deberían mostrar acusadas toxicidades a las concentraciones que se encuentran en el medio natural (habitualmente pocos $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ o incluso $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), no hay que descartar el posible efecto de bioacumulación o de toxicidad sinérgica debido a que son compuestos persistentes (Smital T. *et al.* 2004; Farré M. I. *et al.* 2008). Además, debido a la utilización masiva de estos grupos de contaminantes, el efecto de su posible eliminación o transformación en el medio natural, queda compensado por su constante ingreso al medioambiente (Barceló D. 2003).

Los CEs que están recibiendo la mayor atención por parte de los investigadores y los legisladores pueden clasificarse en tres grandes grupos (tabla 1.3.1): compuestos industriales, pesticidas y productos farmacéuticos y de higiene personal (PPCPs) (Murray K. E. *et al.* 2010):

Tabla 1.3.1.- Clasificación de contaminantes emergentes presentes en aguas naturales.

Contaminantes Emergentes	
Compuestos industriales	
Antioxidantes	butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA)
Perfluoratos	ácido perfluorooctánico (PFOA), ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS)
Fenoles	nonilfenol (NP), <i>tert</i> -octilfenol (OP), bisfenol A (BPA), bisfenol F (BPF)
Ftalatos	dietilftalato (DEP), dibutilftalato (DBP), ftalato de bis (2-etilhexilo) (DEHP)
Éteres polibromodifenílicos (PBDEs)	2,2',4,4'-Tetrabromodifenil éter (BDE-47), 2,2',4,4',5-Pentabromodifenil éter (BDE-99),
Triazoles	Benzotriazol (BT), Tolytriazol (TT)
Pesticidas	
Carbamatos	Benomil, carbaril, carbendazim,
Cloroacetanilidas	acetoclor, alaclor, metolaclor
Ácidos clorofenoxílicos	Bentazona, ácido 2,4-diclorofenoxi-acético (2,4-D)
Organoclorados	Aldrin, eldrin, DDT, dieldrin, endosulfan, heptaclor, lindano, metoxiclor,
Organofosfatos	Clorpirifós, diazinón, etión, malatión
Piretroides	Bifentrin, cipermetrin, esfenvalerato
Triazinas	Cianazina, simazina, atrazina
Otros pesticidas	Diuron, isoproturon, mecoprop (MCP), prometon
Productos farmacéuticos y de higiene personal (PPCPs)	
Analgésicos	Acetaminofeno, ácido acetilsalicílico
Antiepilépticos	Carbamazepina
Reguladores lipídicos	Ácido fenofibrico, ácido clofibrico, gemfibrozilo
Antimicrobianos	Eritromicina, roxitromicina, sulfametoxazol, tetraciclina, triclosan, trimetoprima
Almizcles policíclicos	Acetil-hexametil-tetrahidronaftaleno (AHTN), hexahidro-hexametil-ciclopenta-benzopirano (HHCB)
Antiinflamatorios no-esteroides	Diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno
Hormonas sintéticas	Estrona (E1), 17 α -estradiol (α E2), 17 β -estradiol (β E2), 17 α -etinilestradiol (EE2), estriol (E3)
Otros PPCPs	Acetofenona, cafeína, <i>N,N</i> -dietil- <i>meta</i> -tolumida (DEET)

1.3.2. Compuestos industriales

Los compuestos orgánicos que conforman el grupo de CE's industriales se emplean habitualmente en procesos de manufacturado, producción y limpieza industrial. Entre ellos se encuentran los antioxidantes que suelen emplearse en cosméticos, productos farmacéuticos, productos derivados del petróleo y como conservantes en la industria alimenticia. Un antioxidante comúnmente empleado en la industria alimentaria que ha sido detectado en aguas naturales de los Estados Unidos es el butilhidroxitolueno (BHT) (Kolpin D. W. *et al.* 2002b).

Durante los últimos años, los compuestos perfluorados, han centrado gran cantidad de estudios. Estos compuestos han sido ampliamente utilizados en multitud de productos como cosméticos, productos textiles, revestimientos antiadherentes e impermeabilizantes, productos quitamanchas, productos de limpieza, fitosanitarios, etc. Debido a su estructura son compuestos muy estables con gran resistencia térmica, química y biológica, que presentan una gran persistencia en el medioambiente con un elevado riesgo de bioacumulación (Fromme H. *et al.* 2009).

Dentro del grupo de los fenoles, cabe destacar los bisfenoles y los alquilofenoles. Se han detectado en el medioambiente trazas de sustancias como el bisfenol A (BPA) y bisfenol F (BPF) (Fromme H. *et al.* 2009). Algunos estudios han demostrado que el BPA causa daños en el sistema reproductivo (Mantovani A. *et al.* 1999). Los alquilofenoles han sido ampliamente empleados en productos industriales y del hogar, como textiles, producción de materiales poliméricos, papel, pinturas, detergentes, emulsionantes, agentes dispersantes y productos de higiene personal (Tan B. L. L. *et al.* 2007). La potencial peligrosidad de los alquilofenoles es que al degradarse generan 4-*para*-nonilfenoles y *para-tert*-octilfenoles, los cuales actúan como disruptores endocrinos. Estos compuestos se han detectado en aguas residuales (Ning B. *et al.* 2007; Gasperi J. *et al.* 2008).

Los ftalatos han sido muy utilizados como aditivos plastificantes para mejorar la flexibilidad de plásticos, fibras sintéticas y pinturas. La mayoría de los ftalatos presentan baja solubilidad y tienden a ser compuestos hidrofóbicos (Bauer M. J. *et al.* 1997). Estas sustancias no están químicamente unidas a los productos, por lo que al final se separan y acaban estando presentes en el medioambiente (Oliver R. *et al.* 2007).

Los éteres polibromodifenílicos (PBDEs, del inglés PolyBrominated Diphenylethers) se emplean como retardantes de llama en gran cantidad de productos de consumo como aparatos electrónicos, textiles, muebles e incluso materiales de construcción (Qu W. *et al.* 2007). Estos compuestos a pesar de ser muy poco solubles son persistentes en el medioambiente por lo que se han detectado en aguas naturales a concentraciones de pocos picogramos por litro (Streets S. S. *et al.* 2006).

Algunos triazoles se emplean como anticorrosivos en detergentes para lavavajillas, productos anticongelantes y agentes de deshielo para aeronaves. Estos compuestos se han detectado en diversos ríos y lagos de Europa (Loos R. *et al.* 2009).

1.3.3. Pesticidas

Los pesticidas son sustancias químicas o mezclas de sustancias destinadas a controlar o combatir el crecimiento de seres vivos considerados plagas (U.S. Environmental Protection Agency, 2007) y proteger a las plantas o vegetales frente a estos organismos nocivos o prevenir su acción. A pesar de que los pesticidas no han de ser necesariamente venenos, en ocasiones pueden ser tóxicos para ciertos animales e incluso para los humanos. Según la Convención de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, 10 de los 12 compuestos orgánicos más peligrosos y persistentes son plaguicidas. Habitualmente se clasifican por composición química en carbamatos, cloroacetanilidas, ácidos clorofenoxílicos, organoclorados, organofosfatos, piretroides y triazinas (Hornsby A. G. *et al.* 1996).

Los carbamatos son buenos herbicidas, insecticidas y fungicidas (Machemer L. H. *et al.* 1994; Sánchez-Brunete C. *et al.* 2003). Dentro de este grupo de compuestos, el carbaril es uno de los insecticidas más empleados. Este compuesto ha sido detectado tanto en aguas subterráneas como superficiales, por ejemplo en Argentina (Loewy R. M. *et al.* 2011). Otro compuesto empleado sistemáticamente como biocida y fungicida en frutas y verduras, el carbendazim, también se ha detectado en aguas residuales (Kupper T. *et al.* 2006).

Los herbicidas de la familia de las cloroacetanilidas se emplean para controlar y evitar el crecimiento de malas hierbas. Uno de los compuestos más comúnmente detectados tanto en aguas superficiales como subterráneas es el metolaclor (Kolpin D. W. *et al.* 2002a;

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Focazio M. J. *et al.* 2008). El alaclor ha sido empleado ampliamente en Estados Unidos para el cultivo de maíz por lo que se puede encontrar en aguas superficiales y subterráneas cercanas a estas zonas de cultivo (Kolpin D. W. *et al.* 1997).

Los ácidos clorofenólicos son compuestos empleados comúnmente como herbicidas en agricultura, silvicultura y control de malezas. Estos herbicidas son comunes en las aguas superficiales y subterráneas cerca de los campos agrícolas o campos de golf (Ding W.-H. *et al.* 2000).

Los pesticidas organoclorados han sido ampliamente empleados durante las dos últimas décadas. Se han empleado para combatir plagas en la industria, la agricultura e incluso en campañas de salud pública para combatir la malaria. Debido a sus propiedades fisicoquímicas son muy resistentes a la degradación biológica por lo que son altamente persistentes (Iwata H. *et al.* 1994). Estos compuestos presentan una baja solubilidad y una elevada toxicidad (Nhan D. D. *et al.* 2001). Se ha detectado la presencia de compuestos organoclorados prácticamente en todo el planeta, incluso cerca de los polos (Blais J. M. *et al.* 1998). Los organofosforados se han empleado como insecticidas debido a que pueden actuar como neurotoxinas. A pesar de que estos compuestos son menos persistentes y bioacumulativos que otros insecticidas presentan una potencial toxicidad debido a su acción de inhibición de la colinesterasa (McKinlay R. *et al.* 2008).

Los herbicidas de la familia de los piretroides, presentan baja toxicidad en relación con otros herbicidas como los compuestos organoclorados por lo que han sido empleados para reemplazar a estos últimos. Algunos de estos compuestos como el esfenvalerato se encuentran presentes en aguas superficiales (Brady J. A. *et al.* 2006).

Las triazinas son compuestos que han sido ampliamente empleados en la agricultura como herbicidas selectivos. Estos compuestos persistentes se han detectado en aguas superficiales de Europa (Loos R. *et al.* 2009) y en aguas subterráneas de los Estados Unidos (Kolpin D. W. *et al.* 2002a; Murray K. E. *et al.* 2005).

Existen otros pesticidas que no pertenecen a las familias anteriormente citadas. Uno de estos compuestos es el acetamiprid. Este compuesto es un insecticida de estructura neonicotinoide (Jeschke P. *et al.* 2008) que presenta una elevada selectividad. Este

insecticida puede presentar concentraciones residuales en frutales (Akiyama Y. *et al.* 2011), por lo que las aguas de lavado pueden arrastrar este tipo de contaminantes justificando su aparición en aguas.

1.3.4. Productos farmacéuticos y de higiene personal

El grupo de productos farmacéuticos y de higiene personal (PPCPs, del inglés Pharmaceuticals and Personal Care Products) está compuesto por un conjunto de sustancias que son suministradas interna o externamente a los humanos y a los animales domésticos. Gran cantidad de estos compuestos, una vez metabolizados, son excretados de forma que parte del principio activo llega a las plantas de tratamiento de aguas residuales (Petrovic M. *et al.* 2009). Paralelamente, el empleo de fármacos en otros campos, tales como en piscifactorías y ganadería, genera un aumento de este tipo de residuos (Halling-Sørensen B. *et al.* 1998; Erickson B. E. 2002; Kantiani L. *et al.* 2009). Los PPCPs han despertado gran interés en el campo científico ya que algunos de ellos presentan una resistencia multixenobiótica, son resistentes a la degradación microbacteriana y, además, son producidos a gran escala (Smital T. *et al.* 2004).

Los analgésicos son compuestos ampliamente empleados para aliviar el dolor. Uno de los analgésicos de mayor utilización es el acetaminofeno o paracetamol, por lo que se presenta como uno de los contaminantes emergentes más comunes en efluentes de Estados Unidos y su concentración media se sitúa en torno a los $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Kolpin D. W. *et al.* 2002b).

Los compuestos antiepilépticos, también conocidos como anticonvulsionantes, se emplean principalmente en el campo de la psiquiatría. El compuesto más representativo de este grupo es la carbamazepina, empleada para combatir las enfermedades depresivas (Zhou X. F. *et al.* 2011). Su presencia en el medioambiente se ha generalizado y presenta una acusada resistencia a los procesos convencionales de tratamiento de aguas (Zhang Y. *et al.* 2008).

El consumo de reguladores lipídicos ha sufrido un acusado incremento debido al actual aumento de enfermedades cardíacas. Los efectos de estos compuestos son reducir las lipoproteínas de baja densidad e incrementar las de alta densidad. Los reguladores lipídicos se encuentran tanto en aguas residuales como en aguas naturales. Uno de los compuestos

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

más comúnmente detectado es el ácido clofíbrico (Packer J. L. *et al.* 2003; Li W. *et al.* 2009).

Los compuestos antimicrobianos son fármacos que matan o inhiben el crecimiento de microorganismos, entre los que se incluyen bacterias, hongos y virus. Dentro de esta familia, se encuentran los antibióticos, que se emplean tanto para prevenir como para tratar infecciones en humanos o en el ganado. Un compuesto representativo de esta familia es la amoxicilina. Este antibiótico se encuentra dentro de la familia de los β -lactámicos de espectro moderado (Klauson D. *et al.* 2010). Los antisépticos también son un tipo de antimicrobianos presentes en aguas naturales (Daughton C. G. *et al.* 1999). Uno de los antisépticos más comunes y que presenta una baja solubilidad es el triclosan (Kolpin D. W. *et al.* 2002b).

Habitualmente, los productos de higiene personal como los champús, espráis para el cabello, productos de limpieza y cremas corporales contienen fragancias (Smital T. *et al.* 2004) compuestas por almizcles policíclicos (PCMs, del inglés PolyCyclic Musks). Algunos de ellos como el acetil-hexametil-tetrahidronaftaleno (AHTN) y el hexahidro-hexametil-ciclopenta-benzopirano (HHCB) han sido detectados en agua para el consumo humano (Focazio M. J. *et al.* 2008) y en aguas superficiales (Kolpin D. W. *et al.* 2004) de Estados Unidos.

Los antiinflamatorios no esteroideos se emplean para el alivio del dolor mediante la inhibición de la enzima ciclooxigenasa. El diclofenaco es uno de los antiinflamatorios más empleado. Su administración se produce por vía dérmica y oral, lo que implica altas concentraciones de este medicamento en las aguas residuales (Hartmann J. *et al.* 2008). Otro compuesto muy empleado que ha sido detectado en aguas superficiales es el ibuprofeno (Loos R. *et al.* 2009).

Las hormonas sintéticas presentan una gran influencia sobre los organismos presentes en el medioambiente actuando como disruptores endocrinos alterando el sistema hormonal y provocando efectos negativos sobre la salud (Kolpin D. W. *et al.* 2002b; Pereira R. O. *et al.* 2011a; Pereira R. O. *et al.* 2011b).

Existen otros PPCPs ampliamente empleados que no están incluidos dentro de las familias mencionadas anteriormente. Uno de estos compuestos es la cafeína, el estimulante que mayor presencia tiene en el mundo, debido a que se encuentra presente tanto en fármacos como en bebidas refrescantes o en el café, por lo que sus residuos han llegado a ser detectados en efluentes residuales (Loos R. *et al.* 2009; Calderón-Preciado D. *et al.* 2011).

1.4. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (AOP, del inglés Advanced Oxidation Processes) se definen como procesos fisicoquímicos capaces de provocar cambios profundos en la estructura de los contaminantes (Legrini O. *et al.* 1993). Esta familia de procesos incluye una serie de procedimientos químicos diseñados para eliminar contaminantes presentes en agua mediante la generación de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos, incluida la luz solar, o por otras formas de energía, y posee una elevada efectividad en la oxidación de la materia orgánica.

Durante finales de los años 80 y principios de los 90, los AOP fueron tomando protagonismo en el tratamiento tanto de agua para consumo humano como de aguas residuales (Glaze W. H. *et al.* 1987; Glaze W. H. *et al.* 1995). Como prueba de esto, durante los últimos 20 años el número de publicaciones científicas relativas a este tipo de procesos ha crecido de forma casi exponencial (figura 1.4.1).

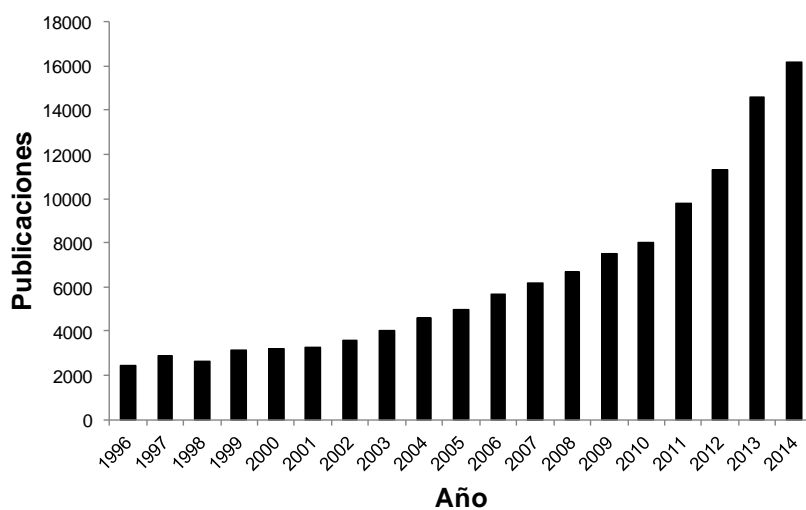


Figura 1.4.1.- Resultado del número de publicaciones científicas por año para la búsqueda "Advanced Oxidation Processes" en Sciencedirect (datos hasta Octubre de 2014).

1.4.1. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada

Debido a la gran cantidad de AOP existentes, así como a la posibilidad de realizar combinaciones entre ellos, existen diversas formas de clasificarlos. En este caso se ha tomado como criterio el método de generación de las especies reactivas (tabla 1.4.1).

Tabla 1.4.1.- Clasificación de los procesos de oxidación avanzada según la fuente de generación de las especies reactivas.

Procesos de Oxidación Avanzada	
Método de generación de especies reactivas	Procesos
Fotólisis	Fotólisis
Basados en O ₃	O ₃
	O ₃ + UV
	O ₃ + H ₂ O ₂
	O ₃ + catalizador
Procesos térmicos	Oxidación húmeda
	Oxidación húmeda supercrítica
	Oxidación húmeda + H ₂ O ₂
Procesos de alta energía	Ultrasonidos
	Tecnologías de haz de electrones
	Tecnologías de microondas
Basados en H ₂ O ₂	Fenton
	Electro-Fenton
	Foto-Fenton
	Tipo-Fenton
	UV/H ₂ O ₂
Fotocatálisis	Fotocatálisis heterogénea
	Fotocatalizadores orgánicos

Seguidamente se realizará una descripción sobre los diversos procesos enumerados en la tabla 1.4.1.

1.4.2. Fotólisis

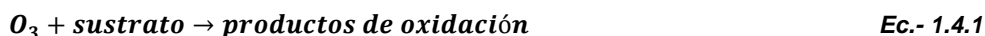
Este tratamiento se caracteriza porque no es necesaria la adición de ningún agente químico. La oxidación de los compuestos tiene lugar habitualmente a través de dos caminos. Por una parte se produce por la acción directa de la radiación ultravioleta (UV) sobre la materia orgánica de forma que puede producir su disociación en moléculas más pequeñas. Por otro lado, la radiación incidente sobre las moléculas de agua y otras sustancias presentes tales como la materia orgánica disuelta, pueden producir especies reactivas que contribuyen a la degradación de los contaminantes presentes en el medio (Gonzalez M. G. *et al.* 2004; Jacobs L. E. *et al.* 2011). A pesar de la baja velocidad de oxidación de los compuestos orgánicos que presenta esta técnica, se ha empleado con éxito en la degradación de contaminantes emergentes (Benitez F. J. *et al.* 2013).

1.4.3. AOP basados en ozono

El ozono es un gas con un elevado poder de oxidación que ha de ser generado *in situ* debido a su inestabilidad. Se emplea como desinfectante ya que no forma intermedios peligrosos como ocurre en el caso del cloro (Macauley J. J. *et al.* 2006; Hua G. *et al.* 2007). Esta característica hace que sea interesante acoplar este proceso a un proceso biológico (Contreras S. *et al.* 2003).

Ozono

El proceso de oxidación mediante ozono se produce a través de dos mecanismos: la reacción directa donde el ozono disuelto es el agente oxidante principal (ec. 1.4.1), y la vía indirecta que se basa en la generación de especies reactivas, principalmente el radical hidroxilo, cuando el ozono reacciona en medio acuoso (ec. 1.4.2 (Hoigné J. *et al.* 1975; Kasprzyk-Hordern B. *et al.* 2003)).



La vía predominante en un proceso de ozonización depende en gran medida del pH de la disolución a tratar. A valores de pH bajo ($\text{pH} < 4$) predomina la vía directa por lo que el O_3 es el agente oxidante. En el intervalo de pH entre 4 y 9 coexisten ambas vías, mientras que a $\text{pH} > 9$ prevalece la ozonización indirecta (Kasprzyk-Hordern B. *et al.* 2003). Mediante el empleo de ozono se han tratado gran cantidad de compuestos tales como resinas ácidas (Ledakowicz S. *et al.* 2006), colorantes (Faouzi M. *et al.* 2006), cianuros (Parga J. R. *et al.* 2003), plaguicidas (Maldonado M. I. *et al.* 2006) y residuos farmacéuticos (Ikehata K. *et al.* 2006).

Ozono con irradiación ($\text{O}_3 + \text{UV}$)

El tratamiento con ozono puede mejorarse mediante el empleo simultáneo radiación UV, de forma que en este caso pueden generarse radicales hidroxilo de dos formas distintas tal y como se detalla a continuación (ec.1.4.3 a 1.4.5) (Pera-Titus M. *et al.* 2004):



El empleo combinado de ozono y radiación UV se ha empleado para el tratamiento de distintos compuestos tales como fenoles (Sánchez L. *et al.* 2003; Kusic H. *et al.* 2006) y aguas procedentes de la industria papelera (Amat A. M. *et al.* 2005).

Ozono + H_2O_2 / O_3 + catalizador + UV

El proceso de ozonización también puede mejorarse mediante la adición de peróxido de hidrógeno. De esta forma se favorece la producción de gran cantidad de radicales hidroxilo mediante la descomposición de O_3 tal y como muestra la ecuación 1.4.5, con lo que se mejora la eficiencia del proceso cerca de un 35% en relación al proceso en el que se emplea únicamente ozono (Rosenfeldt E. J. *et al.* 2006). Mediante este proceso combinado

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

($O_3 + H_2O_2$) se han logrado degradar diversos compuestos tales como compuestos orgánicos volátiles (Chen W. R. *et al.* 2006), aminas (Lee C. *et al.* 2007) y colorantes (Oguz E. *et al.* 2007). También se han tratado aguas residuales procedentes de la industria textil (Catalkaya E. C. *et al.* 2007).

Otra posibilidad para mejorar la capacidad oxidativa del ozono es su combinación con catalizadores, bien en medio heterogéneo (TiO_2 , ZnO) (Agustina T. E. *et al.* 2005; Yang Y. *et al.* 2007) o en homogéneo (Fe^{2+} , Cu^{2+}), y con radiación UV (Rosenfeldt E. J. *et al.* 2006).

1.4.4. AOP térmicos

Los procesos de oxidación avanzada térmicos difieren del resto de AOP tanto en términos de parámetros operacionales, ya que se basan en el empleo de altas presiones y temperaturas, como en carga orgánica de los efluentes a tratar ya que se emplean para tratar efluentes con elevada concentración de contaminantes. Esta tecnología se basa en la generación de radicales libres a partir del agua. Este tipo de procesos puede ser clasificado según sus condiciones de operación en (García-Molina V. *et al.* 2005):

Oxidación húmeda o subcrítica: emplea temperaturas de entre 125 a 300 °C y presiones de 0,5 a 20 MPa con oxígeno o aire como oxidante.

Oxidación supercrítica: se lleva a cabo en condiciones cercanas al punto crítico del agua, a temperaturas mayores o iguales a 375 °C y presiones mayores de 22 MPa pudiendo emplear como oxidante oxígeno puro o aire.

Oxidación húmeda con H_2O_2 : tiene lugar a las condiciones subcríticas con la adición de peróxido de hidrógeno como oxidante.

Con el objetivo de minimizar los costes de estos procesos, habitualmente se emplean catalizadores heterogéneos que pueden ser reutilizados. Los catalizadores más empleados en los procesos de oxidación húmeda son los óxidos metálicos (Silva A. M. T. *et al.* 2004; Liu Y. *et al.* 2007; Lopes R. J. G. *et al.* 2007; Pastrana-Martínez L. M. *et al.* 2012).

Mediante el empleo de estos procesos se han tratado distintos contaminantes como efluentes procedentes de la industria papelera (Garg A. *et al.* 2007), clorofenoles (Poulopoulos S. G. *et al.* 2007), tensioactivos (Suárez-Ojeda M. E. *et al.* 2007) y tricloroetileno (Okawa K. *et al.* 2007).

1.4.5. AOP de alta energía

Para la aplicación de la **técnica de ultrasonidos** se emplean ondas sonoras de alta frecuencia (300 a 1000 kHz). Este tipo de AOP se basa en la generación de elevadas temperaturas y presiones en el seno del agua debido a la formación, crecimiento y colapso de burbujas de cavitación. Durante el colapso de estas burbujas es cuando se produce la pirólisis de la materia debido a las altas temperaturas y presiones (Hoffmann M. R. *et al.* 1996).

Las **tecnologías de haces de electrones** se basan en el bombardeo de las muestras mediante electrones acelerados de alta energía (entre 1 y 2 MeV). De esta forma se forman especies muy reactivas que pueden tanto oxidar como reducir los sustratos presentes (Duarte C. L. *et al.* 2004).

Las **tecnologías de microondas** se basan en el empleo de las ondas electromagnéticas cuya frecuencia se encuentra entre 30 y 0,3 GHz. Esta técnica se ha empleado para la reducción de la carga orgánica de fangos de depuradora. El proceso de calentamiento producido por estas ondas degrada las partículas generando carbono y otros nutrientes (Remya N. *et al.* 2011).

1.4.6. AOP basados en peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un oxidante químico seguro, eficiente y de fácil empleo adecuado para un amplio rango de procesos de descontaminación y desinfección. Sin embargo, en ciertos casos, no posee un poder de oxidación suficiente por sí solo. Por ello habitualmente se emplea en presencia de luz UV, ozono o ciertas sales metálicas.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Fotooxidación con peróxido de hidrógeno

Este proceso se basa en la formación de radicales hidroxilo a partir de la fotólisis de H₂O₂ irradiando con UV (ecuación 1.4.6)

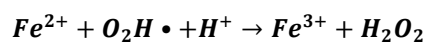
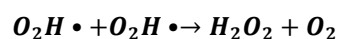


Mediante este método se han tratado compuestos tales como residuos farmacéuticos (Vogna D. *et al.* 2004), cianuros (Sarla M. *et al.* 2004), aguas textiles (Schrank S. G. *et al.* 2007) y aguas residuales urbanas (Yonar T. *et al.* 2006; Toor R. *et al.* 2007).

Proceso Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺)

El proceso Fenton es conocido desde hace más de cien años (Fenton H. J. H. 1894). Se basa en el empleo de iones ferrosos para activar el peróxido de hidrogeno de forma que se producen especies altamente oxidantes. La reacción Fenton fue observada por primera vez por H.J. Fenton cuando llevó a cabo la degradación de una disolución que contenía ácido tartárico en presencia de H₂O₂ y sales de Fe (II). En 1934 Haber y Weiss sugirieron que el proceso Fenton actuaba mediante la producción de OH• por medio de la reducción del H₂O₂ producida por el Fe (II) (Haber F. *et al.* 1934). Las principales reacciones que tienen lugar en el proceso según Neyerns E. (Neyens E. *et al.* 2003) son (ecuaciones 1.4.7 a 1.4.13):



**Ec.- 1.4.12****Ec.- 1.4.13**

La concentración de los reactivos empleados posee una fuerte influencia en la reacción de degradación. Por otra parte, la dependencia del pH en el proceso Fenton se explica por la compleja química del hierro en disolución acuosa. Generalmente el pH óptimo es de 2,8 (Pignatello J. J. *et al.* 2006).

Existe también cierta controversia sobre el mecanismo de actuación del proceso Fenton. Algunos autores consideran que funcionan a través de un mecanismo no radicalario donde predomina la generación del ión ferrilo (Fe (IV)) (Bossmann S. H. *et al.* 1998; Kremer M. L. 1999; Deguillaume L. *et al.* 2005).

La efectividad del proceso ha sido demostrada en gran cantidad de trabajos con contaminantes modelo. Se ha empleado para la degradación de clorofenoles (Pera-Titus M. *et al.* 2004), hidrocarburos aromáticos (Flotron V. *et al.* 2005), colorantes (Liu J. *et al.* 2011; Soon A. N. *et al.* 2011) y diversos antibióticos como la enrofloxacin, sulfamethoxazole, amoxicilina, ampicilina y cloxacilina (Elmolla E. *et al.* 2009; Guinea E. *et al.* 2009; Homem V. *et al.* 2010).

También se ha empleado en el tratamiento aguas generadas en diversas industrias como por ejemplo en efluentes de la industria papelera (Catalkaya E. C. *et al.* 2007; Wang Z. *et al.* 2011) o en efluentes de la industria del aceite (Özdemir C. *et al.* 2010; Martins R. C. *et al.* 2011).

Electro-Fenton

Es una variación del proceso Fenton, en el que el peróxido de hidrógeno se genera electroquímicamente de forma que se mejora así su dosificación y se eliminan los problemas de transporte y almacenamiento (Badellino C. *et al.* 2006; Peralta-Hernández J. M. *et al.* 2006).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Proceso foto-Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+} + UV$)

Este proceso es una variación del método Fenton combinado con radiación UV e incluso luz visible (Oliveros E. *et al.* 1997) de forma que se consigue un acusado aumento de la eficiencia. Este efecto positivo se debe a la fotorreducción del Fe (III) a Fe (II) (ec. 1.4.14) y a la descomposición del peróxido de hidrógeno (ec. 1.4.15), de forma que se aumenta la generación de radicales hidroxilo (Rodríguez M. *et al.* 2005):



La contribución de la radiación podría tener un efecto añadido debido a la posible fotólisis sobre los contaminantes tratados. Además, el foto-Fenton presenta la ventaja de que la radiación empleada puede ser natural, lo que otorga un gran valor medioambiental y una interesante reducción de costes (Muñoz I. *et al.* 2005).

Los procesos foto-Fenton se han mostrado eficientes en la degradación de gran variedad de efluentes industriales, como por ejemplo aguas residuales de la industria textil (Rodríguez M. *et al.* 2002; Bandala E. R. *et al.* 2008; Vilar V. J. P. *et al.* 2011), aguas generadas por la industria del aceite de oliva (Justino C. *et al.* 2010; Ahmed B. *et al.* 2011) y aguas procedentes del lavado de recipientes de plaguicidas (Al Momani F. A. *et al.* 2007; Malato S. *et al.* 2007; Zapata A. *et al.* 2010). También se han empleado en el tratamiento de pesticidas (Oller I. *et al.* 2006; Pérez M. H. *et al.* 2006; Maldonado M. I. *et al.* 2007; Ballesteros Martín M. M. *et al.* 2008; Segura C. *et al.* 2008; Amat A. M. *et al.* 2009; Soler J. *et al.* 2009; Soler J. *et al.* 2011) y contaminantes emergentes (Klamerth N. *et al.* 2010a; Klamerth N. *et al.* 2010b). Asimismo, algunos autores han tratado de integrar el proceso foto-Fenton con un tratamiento biológico, de forma que se produce la oxidación de los contaminantes hasta que son biodegradables (Arques A. *et al.* 2007a; Ballesteros Martín M. M. *et al.* 2008; Oller I. *et al.* 2011).

Procesos tipo Fenton

Los procesos tipo-Fenton (conocidos también por su denominación en inglés, Fenton-like) son el conjunto de métodos Fenton y foto-Fenton a los que se han realizado variaciones con el objetivo de ampliar su rango de aplicación. Este tipo de AOP han surgido debido a que la aplicación de los procesos Fenton y foto-Fenton en condiciones ácidas reducen su viabilidad en tratamientos a gran escala ya que se incrementan notablemente los costes de operación (Comninellis C. *et al.* 2008; Santos-Juanes L. *et al.* 2011).

Una primera variación al Fenton es la sustitución de las sales de hierro (II) por sales de hierro (III), de forma que el proceso se inicia desde esta especie pero con resultados similares (Pignatello J. J. *et al.* 2006). También se ha estudiado el llamado Fenton-heterogéneo donde el hierro se emplea fijado en algún soporte inorgánico (Martínez F. *et al.* 2007), para ello se utilizan minerales ricos en hierro (Valentine R. L. *et al.* 1998; Yeh C. K. J. *et al.* 2004) o hierro metálico (Babuponnusami A. *et al.* 2014).

Otra de las posibles variaciones es el cambio de las sales de hierro por sales de otros metales de transición como el cobre o el cromo. Las reacciones (ec. 1.4.16 y 1.4.17) que tendrían lugar en el caso del empleo del cobre serían (Cieśła P. *et al.* 2004):



De esta forma se producen radicales hidroxilo y el metal se oxida y se reduce alternativamente. Este proceso donde se sustituye el hierro por cobre, ha demostrado ser eficiente en procesos como la degradación de cianuros trabajando en medio básico (Kitis M. *et al.* 2005; Santos-Juanes L. *et al.* 2008) o en el tratamiento de colorantes (Wang S. 2008) y herbicidas (Carrier M. *et al.* 2006; Bandala E. R. *et al.* 2007).

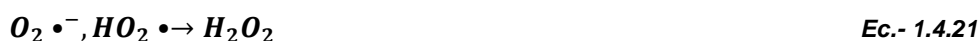
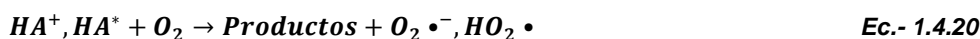
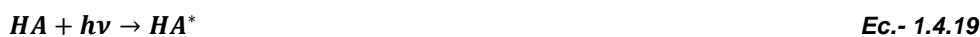
Otra opción de los llamados procesos tipo-Fenton y tipo-foto-Fenton es la adición de complejantes del hierro para mantenerlo en disolución en medios cercanos a la neutralidad (Collins T. J. 2002; Lee C. *et al.* 2009). Uno de los agentes quelantes más comunes es el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) con el que las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} pueden formar

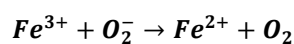
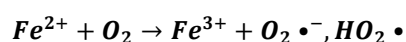
Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

complejos estables en condiciones cercanas a la neutralidad (Buettner G. R. *et al.* 1983; Xue X. *et al.* 2009). El EDTA se ha empleado en el tratamiento de compuestos fenólicos (Kwon B. G. *et al.* 2009; Xue X. *et al.* 2009). También se han empleado ácidos policarboxílicos con este objetivo ya que son capaces de formar complejos estables con el hierro. Se han obtenido buenos resultados empleando ácido maleico (Vukosav P. *et al.* 2010) y ácido cítrico (Chen Y. *et al.* 2011). Otro de los compuestos empleado en los procesos tipo-Fenton es el quitosano. Este compuesto nitrogenado obtenido a partir de la desacetilación de la quitina ha dado buenos resultados en el tratamiento de colorantes (Tao X. *et al.* 2008) y de compuestos clorados (Lee Y. *et al.* 2010).

Existen también en el medio natural sustancias que son capaces de interaccionar con los iones metálicos a pH neutro o incluso básico. Estos compuestos de elevado peso molecular son las sustancias húmicas. Éstas se obtienen de forma natural a partir de residuos orgánicos tanto vegetales como animales y se caracterizan por ser capaces de formar complejos con iones metálicos (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+}) (David Gara P. M. *et al.* 2009; Rodríguez F. J. *et al.* 2011). Las sustancias húmicas pueden ser clasificadas según su solubilidad en: ácidos húmicos (HA, del inglés Humic Acids), que son la fracción de sustancias húmicas insolubles a pH menor de 2; ácidos fúlvicos que son solubles a cualquier rango; y huminas que son insolubles.

La interacción entre los HA y los iones metálicos da lugar a complejos que en presencia de radiación experimentan una transferencia electrónica, de forma que por medio de una reacción en cadena generan especies oxidantes capaces de degradar contaminantes orgánicos. A continuación (ec. 1.4.18 - 1.4.24) se resumen las reacciones del proceso (Gaberell M. *et al.* 2003; Ou X. *et al.* 2007; Ou X. *et al.* 2009):



**Ec.- 1.4.22****Ec.- 1.4.23****Ec.- 1.4.24**

Los ácidos húmicos han sido empleados en el tratamiento foto-Fenton de residuos farmacéuticos (Georgi A. *et al.* 2007; Klammerth N. *et al.* 2011) y contaminantes emergentes (Bernabeu A. *et al.* 2012). También se han empleado en tratamientos Fenton a pH neutro para la degradación de compuestos tales como el tiocianato, el cianuro y el arsénico (Kochany J. *et al.* 2007; Lipczynska-Kochany E. *et al.* 2008).

1.4.7. Fotocatálisis

Según la IUPAC la fotocatálisis se define como la "iniciación o cambio en la velocidad de una reacción química bajo la acción de radiación UV, Vis o IR en presencia de un fotocatalizador, el cual absorbe luz y provoca la transformación química de los productos asociados a la reacción". Asimismo, define fotocatalizador como: "catalizador capaz de producir transformaciones químicas tras haber absorbido luz" (Marin M. L. *et al.* 2012). Se puede distinguir la fotocatálisis heterogénea, basada fundamentalmente en el empleo de semiconductores, y la fotocatálisis basada en el empleo de fotocatalizadores orgánicos.

Fotocatálisis heterogénea

En el año 1976 aparecieron las primeras publicaciones (Carey J. H. *et al.* 1976) en las que se detalla el uso de fotocatálisis heterogénea para la eliminación de contaminantes tanto en fase acuosa como gaseosa. Durante los años siguientes, la comunidad científica no demostró mucho interés en estos procesos debido a la falta de aplicaciones concretas. En el año 1988 (Al-Ekabi H. *et al.* 1988) se planteó por primera vez la posibilidad de emplear estos procedimientos para la eliminación de contaminantes presentes en el agua con un resultado muy positivo.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Habitualmente el grupo de fotocatalizadores más empleados en fotocátalisis heterogénea son los semiconductores. Estos compuestos poseen una banda totalmente ocupada (banda de valencia) y otra vacía (banda de conducción) separadas por un salto energético del orden del electronvoltio. De esta forma para permitir el paso de un electrón desde la capa de valencia hasta la capa de conducción es necesario un determinado aporte energético. Así cuando el fotocatalizador absorbe fotones de luz con energía suficiente, igual o superior a la diferencia de energías entre la banda de conducción y la banda de valencia, se forma un hueco (h^+) en la banda de valencia (defecto de electrones) y un electrón en la banda de conducción (e^-). De esta forma se crean pares electrón-hueco que pueden recombinarse para volver al estado inicial así como participar en reacciones químicas directamente con las especies adsorbidas o con el agua, produciendo radicales hidroxilo (ec. 1.4.25) y superóxido según las siguientes reacciones (ec. 1.4.26) (Chatterjee D. *et al.* 2005).



A pesar de que se han empleado distintos semiconductores como fotocatalizadores, como por ejemplo óxido de zinc o sulfuro de cadmio (Hoffmann M. R. *et al.* 1995; Yeber M. C. *et al.* 2000), destaca especialmente el dióxido de titanio, TiO_2 . Esta sustancia es un sólido blanco insoluble en agua, que está presente en dos formas alotrópicas, anatasa y rutilo (Earnshaw A. *et al.* 1994), y es capaz de absorber energía de longitudes de onda por debajo de los 385 nm. De esta forma el TiO_2 absorbe la fracción UV de la radiación solar que llega a la superficie terrestre (ecuación 1.4.27).



En el proceso de oxidación-reducción influyen tanto cualitativa como cuantitativamente un gran número de parámetros que resultan ser determinantes en la eficiencia global de la

reacción (Blesa M. A. *et al.* 2004). Entre ellos destacan el pH, el área superficial, la intensidad de la radiación o la modificación del semiconductor por introducción de aditivos.

La fotocatalisis con TiO_2 se ha empleado ampliamente en la degradación de diferentes contaminantes tales como residuos textiles (Morrison S. R. 1980; Zhao J. *et al.* 1998; Lizama C. *et al.* 2002; Konstantinou I. K. *et al.* 2004), clorofenoles (Hincapié M. *et al.* 2005), compuestos fenólicos (Marques P. A. S. S. *et al.* 1997; Bacsa R. R. *et al.* 1998), aguas cianuradas (Augugliaro V. *et al.* 1999; Dąbrowski B. *et al.* 2002; Bozzi A. *et al.* 2004) y plaguicidas (Konstantinou I. K. *et al.* 2003; Pizarro P. *et al.* 2005).

Fotocatalizadores orgánicos

Los fotocatalizadores orgánicos son compuestos que presentan bandas de absorción muy intensas en la región UVA-visible del espectro, y tras ser excitados, son capaces de oxidar a los contaminantes. Las estructuras químicas de estos compuestos presentan una marcada diversidad, pudiendo encontrar en ellas anillos aromáticos o heteroaromáticos, porfirinas, o ftalatocianinas.

Una de las principales ventajas del empleo de fotocatalizadores orgánicos es la diversidad de mecanismos de reacción con los distintos contaminantes. Por ello, estas sustancias proporcionan la posibilidad de diseñar tratamientos específicos para degradar contaminantes determinados o pueden proporcionar información útil para estudios mecanísticos (Marin M. L. *et al.* 2012).

En la figura 1.4.2 se muestran la mayoría de los posibles caminos mecanísticos que pueden tener lugar en un proceso fotocatalítico empleando un fotocatalizador orgánico. Tal como puede observarse, la reacción empieza cuando el fotocatalizador (P) absorbe luz de la longitud de onda apropiada de forma que alcance el primer estado excitado singlete ($^1P^*$).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

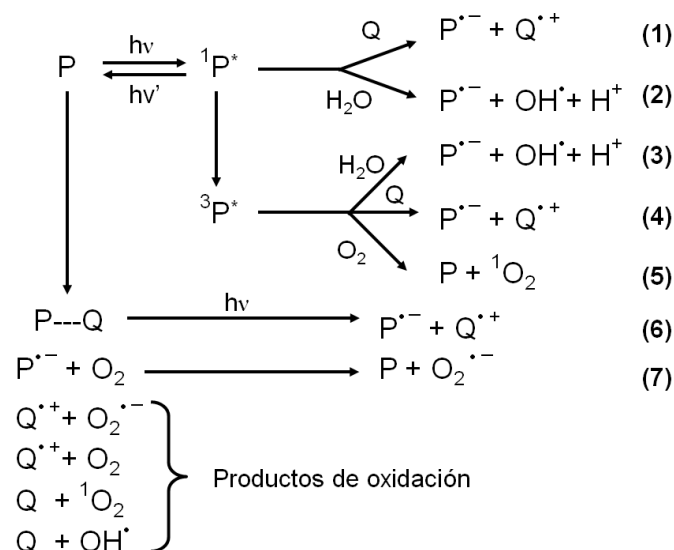


Figura 1.4.2.- Posibles caminos mecanísticos en la fotodegradación empleando fotocatalizadores orgánicos (Marin M. L. et al. 2012).

Desde este estado pueden ocurrir distintos procesos: ${}^1\text{P}^*$ puede reaccionar directamente con el contaminante (Q) mediante un proceso de transferencia electrónica (Hoffmann N. 2008) dando como resultado la forma oxidada del contaminante ($\text{Q}^{\bullet+}$) y la forma reducida del fotocatalizador ($\text{P}^{\bullet-}$), reacción 1. Por otro lado, ${}^1\text{P}^*$ puede pasar a el estado excitado triplete (${}^3\text{P}^*$) mediante un proceso de cruce intersistemas. En principio tanto el ${}^1\text{P}^*$ como el ${}^3\text{P}^*$ pueden reaccionar con el agua para dar como resultado el radical hidroxilo (OH^{\bullet}) junto con el radical anión del fotocatalizador ($\text{P}^{\bullet-}$) tal como se muestra en las reacciones 2 y 3 de la figura 1.4.2 (Sanjuán A. et al. 1998a; Sanjuán A. et al. 1998b; Sanjuán A. et al. 2000). Desde el estado triplete, el ${}^3\text{P}^*$ puede participar en una reacción de transferencia electrónica generando $\text{Q}^{\bullet+}$ y $\text{P}^{\bullet-}$ (Hoffmann N. 2008) tal como describe la reacción 4, o reaccionar con el O_2 mediante un proceso de transferencia de energía, como se observa en la reacción 5, generando oxígeno singlete (${}^1\text{O}_2$).

Asimismo, puede formarse un complejo entre el estado fundamental del catalizador y el contaminante. Este complejo ($\text{P} \cdots \text{Q}$) puede absorber luz por un proceso de transferencia electrónica dando como resultado $\text{Q}^{\bullet+}$ y $\text{P}^{\bullet-}$ (reacción 6). Por otra parte el anión radical

superóxido $O_2^{\cdot-}$ podría generarse por medio de la reacción del fotocatalizador semirreducido $P^{\cdot-}$ con el oxígeno molecular, tal como se describe en la reacción 7.

Los productos de oxidación finales se pueden obtener mediante la reacción del catión radical del contaminante $Q^{\cdot+}$ con el oxígeno molecular o con el anión radical superóxido $O_2^{\cdot-}$; además el contaminante Q puede reaccionar en su estado fundamental con las especies activas de oxígeno, $OH\cdot$ o 1O_2 .

El empleo de los fotocatalizadores orgánicos ha sido ampliamente estudiado (Marin M. L. *et al.* 2012) obteniendo interesantes resultados en la degradación de pesticidas (Escalada J. P. *et al.* 2006; Arques A. *et al.* 2009), fenoles (Miranda M. A. *et al.* 2000; Cermola F. *et al.* 2004; Marais E. *et al.* 2007), residuos farmacéuticos (Seburg R. A. *et al.* 2006), herbicidas y plaguicidas (Massad W. *et al.* 2004; Escalada J. P. *et al.* 2006). Para facilitar su recuperación, estos fotocatalizadores pueden ser fijados a soportes inorgánicos (fotocatálisis heterogénea) (Faust D. *et al.* 1999; Miranda M. A. *et al.* 2002; Arques A. *et al.* 2007b).

1.5. Conceptos fotoquímicos

La fotoquímica es una rama de la química que se encarga de estudiar y explicar los efectos químicos de la luz, producidos tanto por la absorción como por la emisión de luz desde el UV (150 - 780 nm) hasta el IR cercano (780 nm - 2,5 μm) (Verhoeven J. W. 1996).

Para tratar de explicar los fundamentos de la fotoquímica, haremos uso de una útil herramienta, el diagrama de Jablonski (figura 1.5.1). De esta forma, cuando un fotón de luz incide sobre una molécula con la energía adecuada, ésta absorbe la energía produciéndose un cambio de estado. Así la separación energética entre los dos estados se corresponderá exactamente con la energía del fotón. Este proceso de absorción de energía, por el que la molécula pasa de un estado fundamental (S_0) a un estado excitado (S_1 , S_2 ,...) recibe el nombre de absorción. Existen distintos niveles vibracionales a los que puede acceder una molécula dentro de cada uno de los estados, aunque antes de sufrir cualquier cambio, ésta caerá al nivel vibracional más bajo dentro del estado excitado en el que se encuentre. Este proceso se denomina relajación vibracional. Las moléculas son muy inestables en un estado excitado por lo que generalmente su tiempo de vida es muy corto. Existen diversos caminos para la desactivación de una molécula desde su estado excitado:

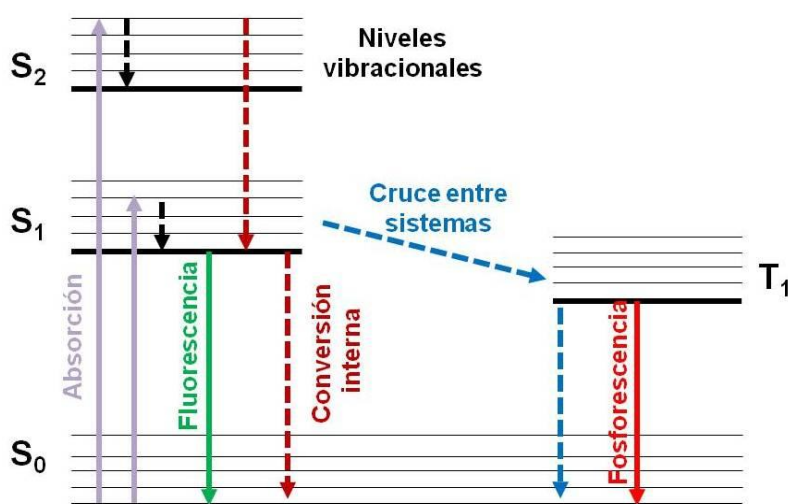


Figura 1.5.1.- Diagrama de Jablonski.

En primer lugar, la molécula excitada podría reaccionar químicamente con otro compuesto presente en el medio dando lugar a nuevos productos.

Por otra parte, la molécula podría desactivarse por conversión interna como por ejemplo pasando del estado excitado S_1 al estado fundamental S_0 . Este proceso de conversión interna es un proceso no radiativo.

La molécula también podría pasar de un estado excitado a otro de distinta multiplicidad mediante un cruce entre sistemas, como por ejemplo pasar del primer estado excitado singlete al primer estado excitado triplete ($S_1 \rightarrow T_1$).

Finalmente, la molécula podría desactivarse mediante un proceso radiativo, mediante el cual pasaría del estado excitado emitiendo fluorescencia (si la desactivación tiene lugar desde el estado excitado singlete S_1 al estado fundamental S_0) o emitiendo fosforescencia (si la desactivación se produce desde el estado excitado triplete T_1 al estado fundamental S_0).

Los diferentes caminos de desactivación que puede seguir la molécula una vez ha absorbido luz no son excluyentes, sino que puede seguir más de un camino desde cada estado. De esta forma existe competencia entre las distintas vías posibles por lo que se hace interesante estudiar la contribución de cada una de ellas.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

2. ANTECEDENTES Y TRABAJOS ANTERIORES

En trabajos anteriores del grupo de Investigación de Oxidación Avanzada de la Universidad Politécnica de Valencia, se realizaron diversos estudios que constituyen los antecedentes directos de la presente Tesis Doctoral.

1) En primer lugar se realizaron una serie de estudios para tratar de establecer el papel del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) en la fotodegradación de varios pesticidas bajo diversas condiciones oxidativas. Este estudio fue objeto del último capítulo de una Tesis Doctoral en este grupo de investigación (Tratamiento de plaguicidas por un proceso foto-Fenton solar: estudios fotofísicos e influencia de otras especies presentes, Juan Soler Escoda) y de un artículo científico (Marin M. L. *et al.* 2011).

En él se investigó el papel del radical hidroxilo en diversos procesos de fotocatalisis solar: foto-Fenton, oxidación con dióxido de titanio y fotocatalisis orgánica empleando trifenílpirilio (TPP^+). En primer lugar se determinaron las constantes de velocidad absoluta de reacción del $\text{OH}\cdot$ en medio anaeróbico orgánico (acetonitrilo) con una serie de pesticidas (dimetoato, metidati3n, alaclor y pirimetanil), mediante una metodologí3a basada en la generaci3n de radicales hidroxilo a partir de la *N*-hidroxipiridin-2(1H)-tiona por irradiaci3n láser ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm), seguido de su atrapamiento por *t*-estilbena.

Mediante las relaciones de Stern-Volmer (figura 2.1) obtenidas para los cuatro pesticidas y empleando el naftaleno como compuesto modelo se obtuvieron las constantes bimoleculares de reacci3n del radical hidroxilo con cada uno de los pesticidas. Los valores obtenidos fueron de $2,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (pirimetanil), $3,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (alaclor), $7,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (metidati3n) y $8,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (dimetoato).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

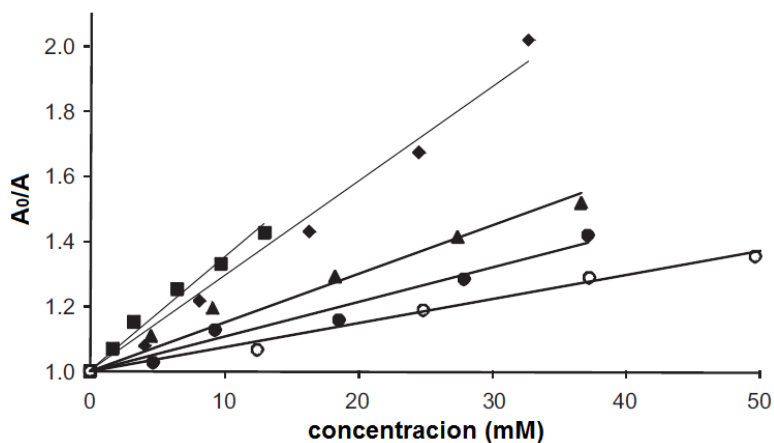


Figura 2.1.- Representación de Stern-Volmer para: dimetoato (■), metidación (◆), alaclor (▲), pirimetanil (●) y naftaleno (○), empleado como patrón.

Seguidamente, se llevó a cabo un proceso foto-Fenton de la mezcla de cuatro pesticidas ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en presencia de Fe(II) ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y H_2O_2 ($1,16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) empleando un simulador solar. Se ajustaron los resultados obtenidos a una representación semi-logarítmica (figura 2.2) y se calcularon las constantes cinéticas de pseudo-primer orden (k), obteniendo el siguiente orden de reactividad: metidación ($9,1\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) \sim dimetoato ($8,3\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) \geq alaclor ($6,8\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) \gg pirimetanil ($3,5\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

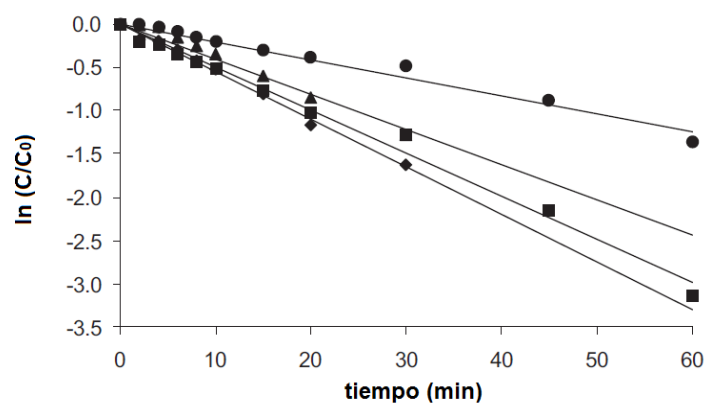


Figura 2.2.- Fotodegradación de una mezcla de cuatro pesticidas mediante un proceso foto-Fenton a pH 2,8. Gráfica de $\ln(C/C_0)$ frente a tiempo: dimetoato (■), metidación (◆), alaclor (▲) y pirimetanil (●).

Los resultados obtenidos para el proceso foto-Fenton se correspondieron con las constantes obtenidas mediante los experimentos fotofísicos, por lo que en este proceso la principal especie implicada en la fotodegradación parece ser el radical hidroxilo.

A continuación se llevó a cabo la irradiación de la mezcla de pesticidas ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada uno) en presencia de dióxido de titanio ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en simulador solar obteniendo los resultados que se muestran en la figura 2.3.

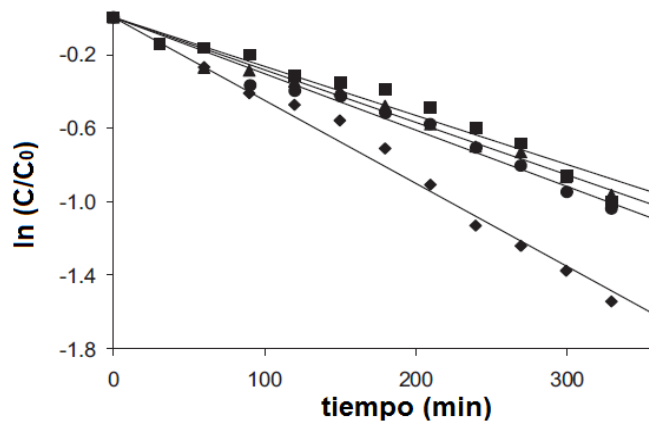


Figura 2.3.- Fotodegradación de una mezcla de cuatro pesticidas en presencia de TiO_2 . Gráfica de $\ln(C/C_0)$ frente a tiempo: dimetoato (■), metidatión (▼), alaclor (▲) y pirimetanil (●).

En este caso, los resultados muestran que el metidatión es el pesticida que posee mayor reactividad, sin embargo el resto de compuestos tienen valores similares entre sí. Este resultado no está de acuerdo con la tendencia observada en los experimentos fotofísicos, lo que está de acuerdo con el hecho de que aunque el radical hidroxilo esté involucrado en el proceso de fotodegradación mediante TiO_2 , existe una contribución alternativa producida posiblemente por un proceso de transferencia electrónica.

Para continuar el estudio se empleó el trifenilpirilio, que es un fotocatalizador que actúa mediante un proceso de transferencia electrónica. Por lo tanto, se irradió la mezcla de pesticidas en presencia de TPP^+ ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), y los resultados obtenidos para la degradación de los pesticidas (figura 2.4) se compararon con los datos de las constantes bimoleculares de reacción del radical hidroxilo con los pesticidas.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

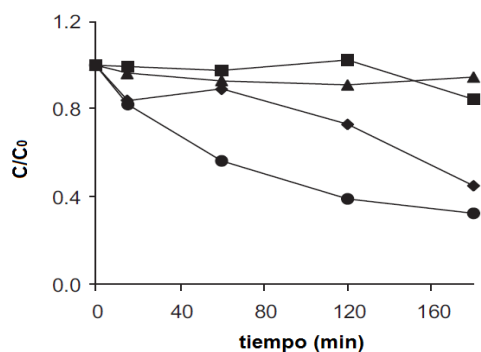


Figura 2.4.- Fotodegradación de una mezcla de cuatro pesticidas mediante el empleo de TPP⁺ como fotocatalizador. Gráfica de C/C₀ frente a tiempo: dimetoato (■), metidatión (▼), alaclor (▲) y pirimetanil (●).

Los resultados muestran que se ha producido un cambio respecto a la tendencia de los resultados obtenidos en los procesos anteriores por lo que se realizaron experimentos adicionales para tratar de clarificar el proceso mecanístico.

Finalmente se realizaron experimentos fotofísicos adicionales que demostraron que la reacción de fotooxidación de los pesticidas empleando TPP⁺ ocurre fundamentalmente por un proceso de transferencia electrónica fotoinducida, a través de la formación de un complejo.

2) En segundo lugar se realizó un estudio mecanístico empleando un fotocatalizador orgánico diferente, el trifeniltiopirilio (TPTP⁺). Este estudio fue resultado de la continuación de la Tesis Doctoral ya mencionada: Tratamiento de plaguicidas por un proceso foto-Fenton solar: estudios fotofísicos e influencia de otras especies presentes, Juan Soler Escoda. Los resultados obtenidos en este estudio tuvieron como resultado la publicación de un artículo científico (Gomis J. *et al.* 2012).

Para llevar a cabo este estudio, se realizó la fotodegradación de una mezcla de pesticidas (dimetoato, alaclor y pirimetanil con una concentración inicial de 50 mg·L⁻¹) empleando TPTP⁺ (10 mg·L⁻¹) como fotocatalizador. Como puede observarse en la figura 2.5, tras 60 minutos de irradiación en simulador solar, se alcanzó una degradación del 45% para el pirimetanil, 20% para el dimetoato y 13% para el alaclor.

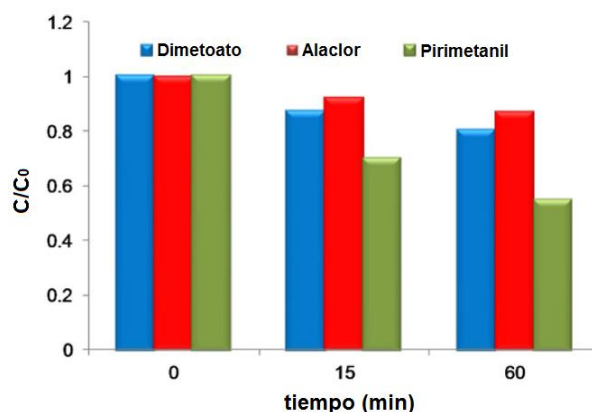


Figura 2.5.- Fotodegradación de una mezcla de tres pesticidas mediante el empleo de TPTP⁺ como fotocatalizador. Gráfica de C/C₀ frente a tiempo.

A continuación mediante experimentos de fluorescencia se demostró la participación del estado excitado singlete del TPTP⁺ en la fotodegradación de los tres pesticidas y se calcularon las constantes cinéticas de desactivación para cada uno obteniendo unos valores de: $9,1 \cdot 10^9$, $6,7 \cdot 10^9$ y $1,9 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para dimetoato, alaclor y pirimetanil, respectivamente. En la figura 2.6 se muestran como ejemplo los resultados de fluorescencia obtenidos para el pirimetanil.

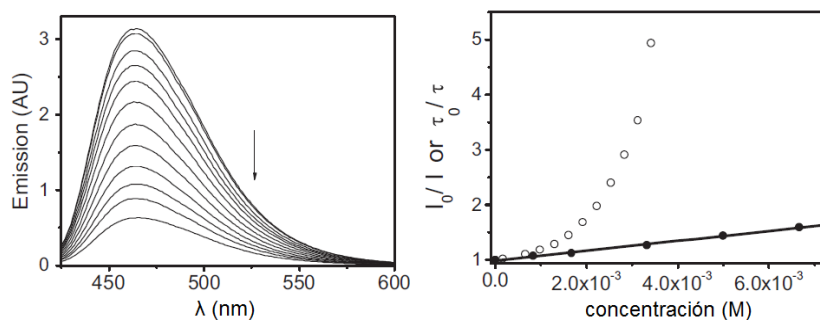


Figura 2.6.- Espectros de fluorescencia del TPTP⁺ en acetonitrilo ($\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$) en presencia de cantidades crecientes (hasta $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) de pirimetanil (izquierda). Representación de Stern–Volmer de la desactivación estática (símbolos vacíos) y dinámica (símbolos sólidos) para el pirimetanil.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Por otra parte, se estudió la posible implicación del estado triplete del TPTP⁺ en la fotodegradación. Por ello, se analizó el comportamiento de la señal correspondiente al triplete en presencia de cantidades crecientes de pesticida. Se observó que la señal del triplete de TPTP⁺ en presencia de pesticida descendía inmediatamente después del pulso de láser, lo que indica que realmente la señal del triplete no se desactiva por los pesticidas.

Finalmente se realizaron cálculos termodinámicos mediante la ecuación de Rehm-Weller (Rehm D. *et al.* 1970). Los resultados obtenidos apoyaron firmemente que el proceso de fotodegradación ocurría a través de un proceso de transferencia electrónica desde el estado excitado singlete.

3) Finalmente, se realizó una aproximación al estudio mecanístico del proceso de fotodegradación de una mezcla de contaminantes emergentes, compuesta por acetaminofeno (ACF), amoxicilina (AMOX), cafeína (CAF), acetamiprid (ACP), carbamazepina (CBZ) y ácido clofíbrico (CLOF), en presencia de ácidos húmicos. Este estudio fue objeto de una parte de una Tesis Doctoral en este grupo de investigación (Aplicación de fotocátalisis solar a pH neutro para la eliminación de contaminantes químicos y biológicos, Antonio Bernabéu García) y de un artículo científico (Carlos L. *et al.* 2012).

Para llevar a cabo este estudio, se irradió la mezcla de contaminantes (5 mg·L⁻¹ de cada uno) en presencia y ausencia de sustancias húmicas (20 mg·L⁻¹) y se calcularon las constantes de pseudo-primer orden para cada caso (figura 2.7).

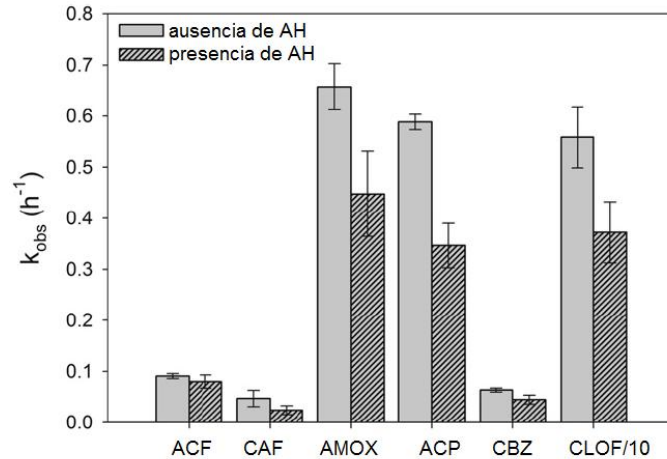


Figura 2.7.- Constantes cinéticas de pseudo-primero orden (k_{obs}) para la fotodegradación de una mezcla de CE ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) en ausencia y en presencia de AH ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) a $\text{pH}=7$.

La adición de sustancias húmicas provocó un descenso de la velocidad de degradación de los CE debido al efecto filtro provocado por los ácidos húmicos (AH). Esto podría indicar que existe una contribución significativa de fotólisis directa a la vía de degradación de los contaminantes estudiados. A continuación se emplearon diversos métodos matemáticos para estimar las constantes de velocidad de fotólisis directa (k_{cal}) en los experimentos.

Seguidamente se representó (figura 2.8) la k_{obs}/k_{cal} para cada contaminante de la mezcla. Los resultados muestran que en ausencia de ácidos húmicos la degradación producida por los fotoprocesos indirectos es importante para ACF (38%) y CBZ (27%), mientras que para AMOX, CAF y ACP es irrelevante (k_{obs}/k_{cal} es aproximadamente 1). Por el contrario, para el CLOF la k_{obs} fue un 25% menor que k_{cal} . Este resultado demuestra que para el CLOF la inhibición no solo se debe al efecto filtro si no que posiblemente estén también implicados otros procesos indirectos.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

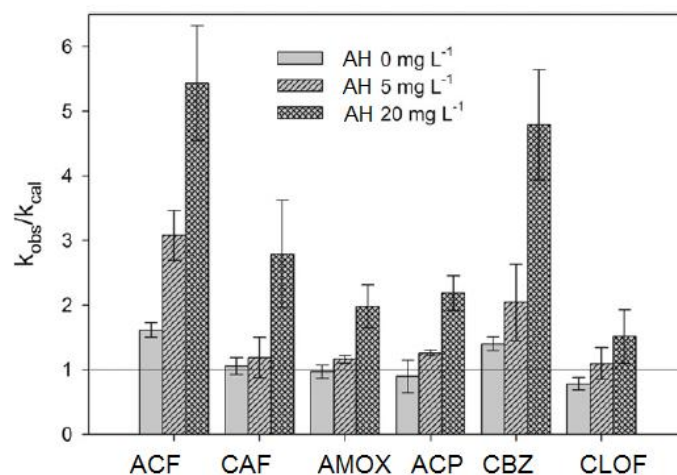


Figura 2.8.- Relación entre constantes cinéticas (k_{obs}/k_{cal}) para la fotodegradación de la mezcla de CE ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) a diferentes concentraciones de AH, $\text{pH}=7$.

Para intentar clarificar estos hechos se realizaron experimentos análogos pero esta vez con menor concentración de contaminantes ($0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cada). En este caso los resultados mostraron que, para el CLOF, los valores de k_{obs} y k_{cal} son similares, al contrario de lo que sucedía cuando las concentraciones de contaminantes eran superiores. Esto podría implicar que los estados excitados y/o las especies reactivas generadas están reaccionando con los otros contaminantes. En el caso de los resultados en presencia de AH (figuras 2.8 y 2.9) se puede observar que la relación k_{obs}/k_{cal} es mayor de 1, lo que implica que se están produciendo procesos indirectos. Los resultados muestran que a la concentración más baja de contaminantes ($0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), valor más cercano a las concentraciones reales de estos contaminantes en el medioambiente, es probable que se aumente la eficiencia de degradación de los compuestos en presencia de AH.

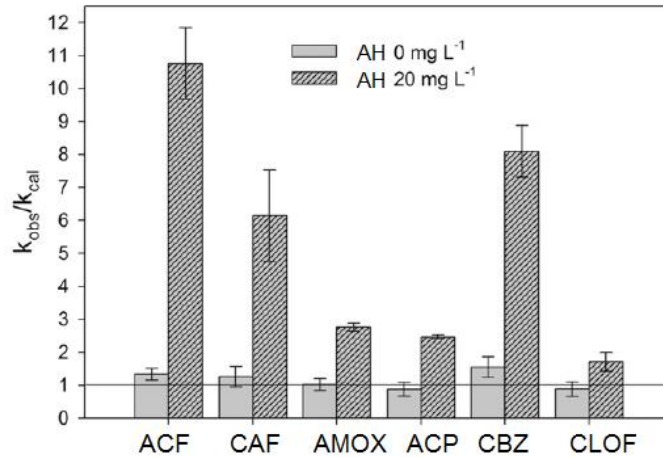


Figura 2.9.- Relación entre constantes cinéticas (k_{obs}/k_{cal}) para la fotodegradación de la mezcla de CE ($0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) en ausencia y presencia de AH, $\text{pH}=7$.

Con el objetivo de evaluar la influencia de distintos tipos de sustancias húmicas, se realizaron experimentos de irradiación de la mezcla de contaminantes ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) en presencia de tres tipos de ácidos húmicos obtenidos de diferentes orígenes obteniendo resultados muy semejantes entre ellos.

Seguidamente, se realizaron experimentos en presencia de diversos compuestos químicos capaces de actuar como atrapadores selectivos de especies reactivas. Los experimentos que se realizaron en presencia de ácido sórbico, que reacciona con los estados excitados triplete $^3\text{HS}^*$, indicaron que la reacción transcurre principalmente a través de los estados excitados triplete de las sustancias húmicas, aunque no se puede descartar la participación de otras especies.

Adicionalmente, se realizaron diversos ensayos de toxicidad frente a la bacteria *V. fischeri* que mostraron un efecto sinérgico producido por la mezcla de CE tras la irradiación.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

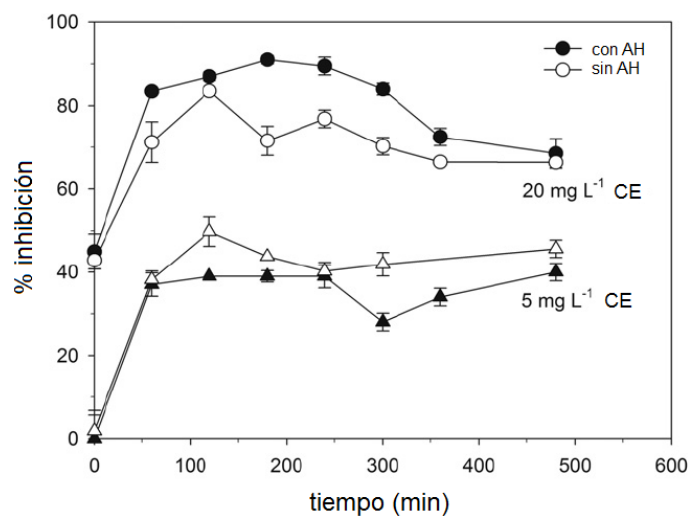


Figura 2.10.- Evolución de la toxicidad durante la fotólisis de una mezcla de contaminantes (5 y 20 mg·L⁻¹) en presencia y ausencia de AH (20 mg·L⁻¹).

3. OBJETIVOS

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es estudiar la reactividad de un grupo de contaminantes emergentes presentes en aguas de salida de depuradoras de aguas urbanas.

Para ello se plantea:

- Profundizar en los aspectos mecanísticos de los AOP fotoquímicos a través del papel de diversas especies reactivas en la oxidación de los contaminantes emergentes estudiados.
- Estudiar la posibilidad de implementar un proceso foto-Fenton en condiciones de pH más suaves utilizando SBO como auxiliares químicos.

Para desarrollar el objetivo general de esta Tesis Doctoral se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Determinar la mejor manera de generar cada especie reactiva a escala de laboratorio.
- Estudiar la desaparición de los contaminantes estudiados en medios que contengan las distintas especies reactivas.
- Determinar la velocidad de reacción de las distintas especies reactivas (radical hidroxilo y oxígeno singlete) con cada contaminante.
- Estudiar los procesos de transferencia electrónica directa entre un fotocatalizador orgánico (trifenilpirilio y trifeniltiopirilio) y los contaminantes seleccionados.
- Proponer mecanismos de reacción que permitan explicar los resultados obtenidos en los estudios fotofísicos.
- Obtener un mayor conocimiento sobre el rendimiento, la fotoestabilidad y biocompatibilidad de los SBO.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

- Profundizar en la posible aplicabilidad de los SBO como sensibilizadores y como complejantes del hierro en un proceso foto-Fenton a pH ligeramente ácido.
- Determinar el papel de diferentes variables operacionales en la eficiencia de un proceso foto-Fenton en un medio ligeramente ácido en presencia de SBO.
- Estudiar el mecanismo de reacción producido en la fotodegradación del violeta cristal en presencia de SBO.

El presente trabajo se enmarca dentro de los siguientes proyectos de investigación: "Integración de procesos de fotocatalisis solar en la depuración biológica de aguas residuales para la eliminación de contaminantes emergentes" (EDARSOL, CTQ2009-13459-C05-03) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación; "Desarrollo de nuevas estrategias basadas en la integración de procesos fotoquímicos para el tratamiento de aguas residuales complejas" (AQUAFOTOX, CTQ2012-38754-C03-02 y CTQ2012-38754-C03-03) financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad; "Isolation, characterization and screening of environmental applications of bio-organic substances obtained from urban biomasses" (ENVIRONBOS, PIRSES-GA-2010-269128) financiado por la Unión Europea.

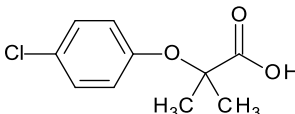
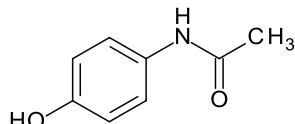
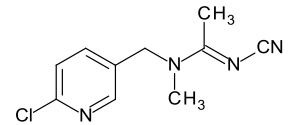
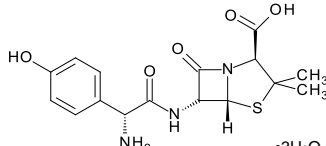
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

4.1.1. Contaminantes emergentes

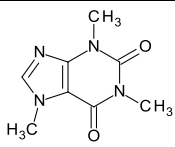
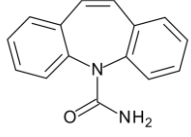
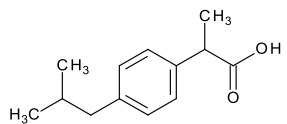
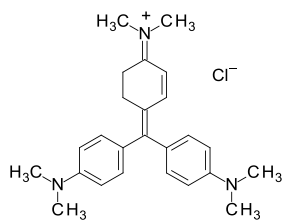
Durante la presente Tesis Doctoral se ha empleado una mezcla de diversos tipos de contaminantes emergentes (CE) (reguladores lipídicos, analgésicos, insecticidas, antibióticos, estimulantes y fármacos psiquiátricos). En la tabla 4.1.1 se ha resumido el nombre del contaminante emergente, la estructura química del principio activo, el porcentaje en el que se encuentra en su versión comercial, así como la casa comercial que suministra el producto.

Tabla 4.1.1.a- Nombre, estructura química, riqueza y procedencia de los contaminantes emergentes estudiados.

Contaminante emergente	Estructura química	Riqueza	Procedencia
Ácido clofíbrico		97%	Sigma-Aldrich
Acetaminofeno		≥99%	Sigma-Aldrich
Acetamiprid		100%	Sigma-Aldrich
Amoxicilina		100%	Sigma-Aldrich

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 4.1.1.b- Nombre, estructura química, riqueza y procedencia de los contaminantes emergentes estudiados.

Contaminante emergente	Estructura química	Riqueza	Procedencia
Cafeína		100%	Sigma-Aldrich
Carbamazepina		100%	Sigma-Aldrich
Ibuprofeno		≥98%	Sigma-Aldrich
Violeta Cristal		100%	Anedra

Además de los compuestos mencionados en la tabla anterior (tabla 4.1.1), en los experimentos fotoquímicos, se ha empleado acetamiprid comercial suministrado por Sipcam (20% riqueza) debido al elevado precio del compuesto puro.

A lo largo de la realización de la parte experimental de la presente Tesis Doctoral, se ha estudiado una mezcla de contaminantes emergentes compuesta por: acetaminofeno, amoxicilina, cafeína, carbamazepina, acetamiprid y ácido clofíbrico. Cabe destacar que para la realización del apartado 5.1 donde se pretende indagar sobre la implicación del radical hidroxilo en la fotodegradación de contaminantes se sustituyó en la mezcla de CE la amoxicilina por el ibuprofeno.

Para la realización del apartado 5.8 donde se pretende realizar un estudio mecanístico se empleó como contaminante modelo el violeta cristal.

4.1.2. Fotocatalizadores

Trifenilpirilio

El catión 2,4,6-trifenilpirilio también denominado de forma abreviada pirilio (TPP^+) (figura 4.1.1) fue adquirido en Aldrich en forma de hidrogenosulfato de 2,4,6- trifenilpirilio y posee una pureza del 98%.

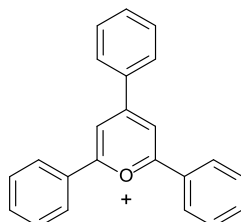


Figura 4.1.1.- Estructura química del catión pirilio (TPP^+).

El mecanismo de reacción de este fotocatalizador orgánico ha sido descrito en diversos estudios (Marin M. L. *et al.* 2012). En disolución acuosa presenta un espectro de absorción con bandas muy intensas en la región visible y ultravioleta cercano con máximos de absorbancia a 350 y 400 nm, llegando a absorber hasta los 450 nm (figura 4.1.2).

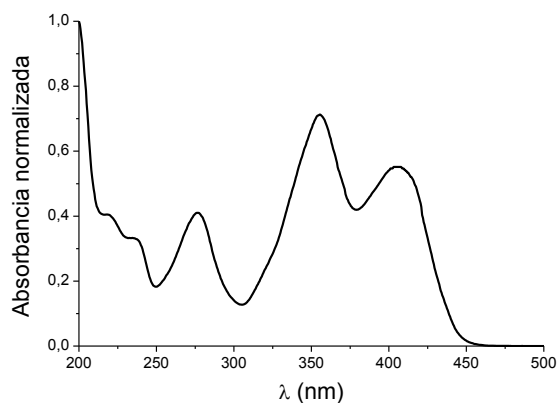


Figura 4.1.2.- Espectro de absorción del TPP^+ en acetonitrilo.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Además, presenta una emisión de fluorescencia (figura 4.1.3) con máximo en los 470 nm (Miranda M. A. *et al.* 2000).

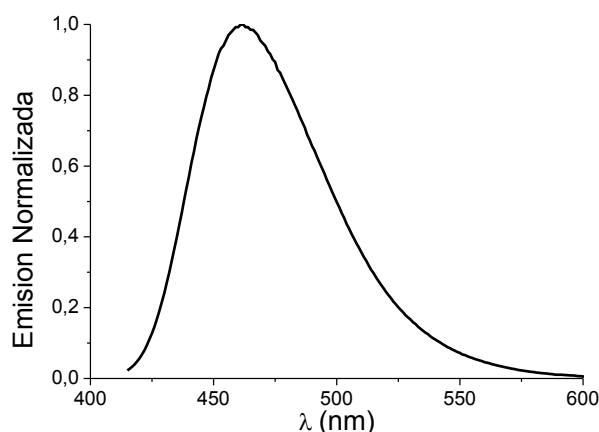


Figura 4.1.3.- Espectro de emisión de fluorescencia del TPP⁺ en acetonitrilo.

Trifeniltiopirilio

Otro de los catalizadores empleados fue el catión 2,4,6-trifeniltiopirilio (TTPP⁺) (figura 4.1.4). Este compuesto es muy similar al descrito anteriormente (el trifenilpirilio) y únicamente se diferencia estructuralmente de él, en la sustitución del átomo de oxígeno del anillo central por un átomo de azufre.

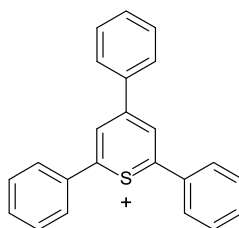


Figura 4.1.4.- Estructura química del catión tiopirilio (TTPP⁺).

Dado que las sales comerciales del catión TTPP⁺ no se encuentran disponibles, éstas se sintetizan a partir de las del TPP⁺. Para ello se tomaron 0,17 g de tetrafluoroborato de 2,4,6-trifenilpirilio (Aldrich, 98%) y se disolvieron en 8 mL de acetona. A la disolución obtenida, se

le añadió a continuación una disolución de sulfuro sódico al 10% en exceso (momento en que la disolución pasó de un color amarillo a rojo oscuro) y se mantuvo en agitación durante unos 30 minutos.

Una vez transcurridos los 30 minutos se acidificó mediante la adición de 2 mL de ácido perclórico (HClO₄) al 20% (de forma que volvió a tomar color amarillo). Finalmente se añadieron 8 mL de agua destilada al tiempo que iba apareciendo un precipitado voluminoso: el perclorato de 2,4,6-trifeniltiopirilio. Seguidamente, este precipitado se filtró y se lavó con agua.

Posteriormente el crudo se purificó por precipitaciones sucesivas. Para ello se redisolvió en acetona, se filtró y se reprecipitó con éter etílico. A continuación se filtró y se repitió el proceso varias veces. Finalmente, se obtuvieron unos 100 mg de producto puro.

Los espectros de emisión y absorción del TTPP⁺ son muy similares a los de TPP⁺ con máximos de absorción a 372 nm y 405 nm (figura 4.1.5), emitiendo fluorescencia con un máximo a 470 nm (figura 4.1.6) (Morlet-Savary F. *et al.* 1998).

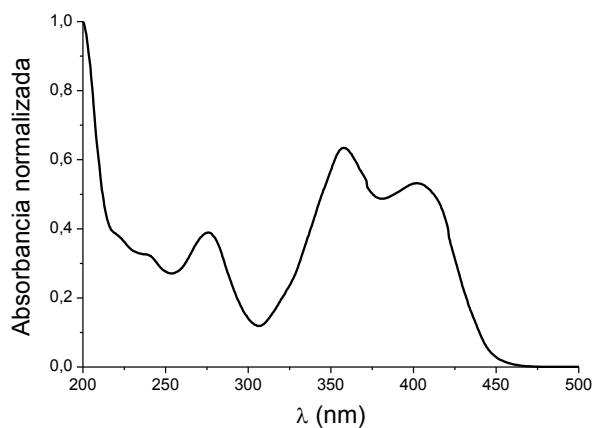


Figura 4.1.5.- Espectro de absorción del TTPP⁺ en acetonitrilo.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

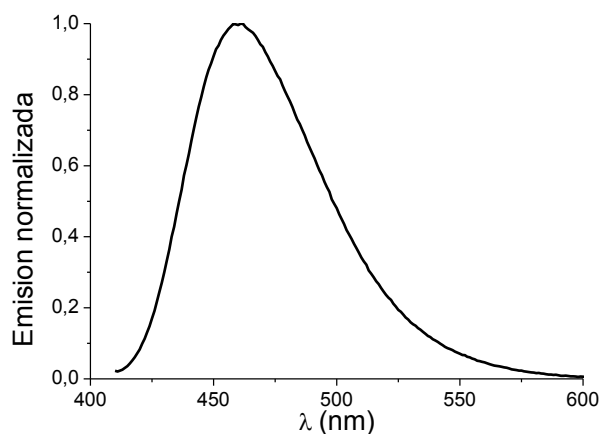


Figura 4.1.6.- Espectro de emisión de fluorescencia del TPTP* en acetonitrilo.

Rosa de bengala

El rosa de bengala (RB) es un derivado de la fluoresceína de color rojizo (figura 4.1.7). Se emplea en oftalmología como agente diagnóstico para examen ocular y en veterinaria para la detección de la brucelosis en ganado.

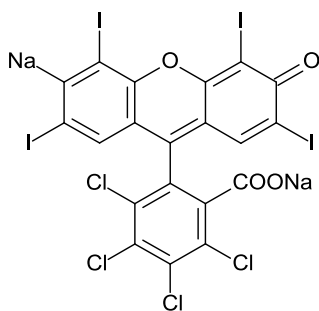


Figura 4.1.7. Estructura del rosa de bengala (RB).

Presenta un espectro en el visible con una banda de absorción a 559 nm (figura 4.1.8) así como una emisión de fluorescencia a 571 nm (figura 4.1.9).

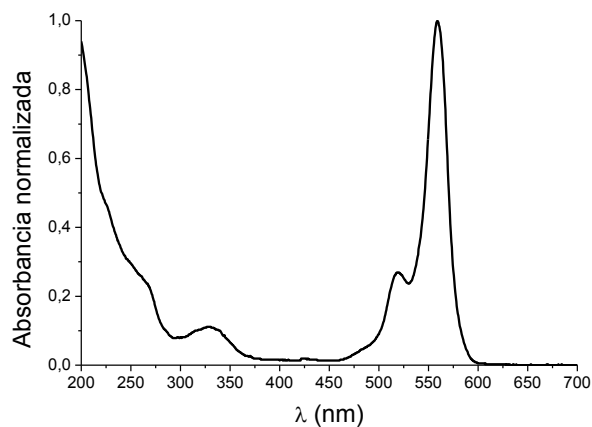


Figura 4.1.8.- Espectro de absorción del RB en acetonitrilo.

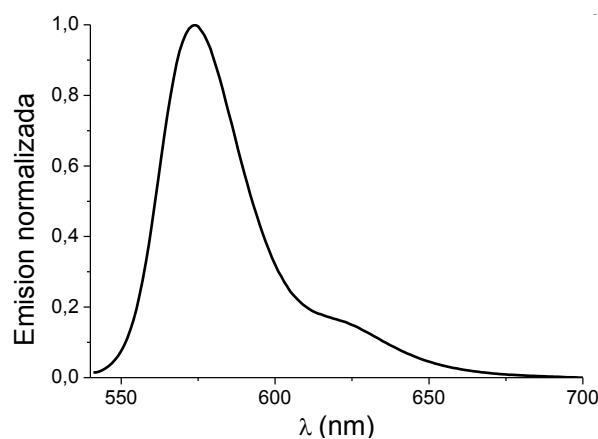


Figura 4.1.9.- Espectro de emisión de fluorescencia del RB en acetonitrilo.

Además debido a que posee sustituyentes halogenados de alto peso molecular el cruce entre sistemas al estado triplete se ve favorecido (DeRosa M. C. *et al.* 2002; Shimizu O. *et al.* 2006). Es capaz de generar oxígeno singlete con un rendimiento cuántico de $\Phi_{\Delta} = 0,75$.

Este fotocatalizador ha sido empleado para la degradación de compuestos fenólicos (Gryglik D. *et al.* 2007), clorofenoles (Cermola F. *et al.* 2004; Miller J. S. 2005) y residuos farmacéuticos.

4.1.3. Sustancias Bio-Orgánicas

Las sustancias solubles bio-orgánicas (SBO) son fruto de diversos estudios realizados por el Departamento de Química de la Universidad de Torino (Italia) que tenían como objetivo obtener productos de alto valor a partir de los residuos urbanos. En general estas sustancias extraídas de la fracción húmeda de los residuos urbanos, están constituidas por una mezcla de macromoléculas con un amplio rango de tamaños que va desde 67 a 463 kg·mol⁻¹. Estas macromoléculas contienen largas cadenas alifáticas, anillos aromáticos y gran cantidad de grupos funcionales como carboxilos, aminas y amidas, carbonilos, hidroxilos, fenoles, etc. Estos compuestos han sido empleados en aplicaciones tan diversas como: agentes surfactantes (Quagliotto P. *et al.* 2006), materiales nanoestructurados con aplicaciones químicas (Boffa V. *et al.* 2010), tratamientos de descontaminación de suelos (Montoneri E. *et al.* 2014), emulsionantes (Vargas A. K. N. *et al.* 2014), agricultura (Sortino O. *et al.* 2013; Baglieri A. *et al.* 2014; Sortino O. *et al.* 2014) y suplementos alimenticios en ganadería (Dinuccio E. *et al.* 2013; Montoneri C. *et al.* 2013).

La composición química de los SBO tiene similitudes estructurales con algunas sustancias que se encuentran en la materia natural orgánica (NOM, del inglés Natural Organic Matter), empleadas en procesos fotoquímicos solares para el tratamiento de aguas residuales. Algunos estudios han demostrado que los SBO pueden ser empleados como fotosensibilizadores para la degradación de ácidos sulfónicos aromáticos (Avetta P. *et al.* 2012), fenoles (Bianco Prevot A. *et al.* 2011) , o colorantes (Bianco Prevot A. *et al.* 2010).

Durante la realización de la presente Tesis Doctoral se emplearon tres tipos diferentes de sustancias bio-orgánicas (SBO), proporcionadas por el Departamento de Química de la Universidad de Torino, que se diferencian por la materia prima de partida:

FORSUD: se obtuvo a partir de la fracción húmeda de residuos orgánicos urbanos procedentes de la separación de residuos urbanos, mezclados con el digestato producido en un reactor anaeróbico.

CVT230: obtenido a partir residuos de jardinería que se mantuvieron en pilas de aireación durante 230 días.

CVDF110: obtenido de una mezcla 35/55/10 en peso de FORSUD, residuos de jardinería y fango de depuradora urbana, aireada durante 110 días.

La obtención de los SBO se llevó a cabo en una planta piloto (figura 4.1.10) propiedad de la empresa Studio Chiono & Associati en Rivarolo Canavese, Italia (Montoneri E. *et al.* 2011) a partir de las diferentes materias primas detalladas anteriormente. La planta piloto consiste en un reactor cilíndrico de 500 L (102 cm de longitud y 10,1 cm de diámetro) con agitación mecánica y calentado eléctricamente, una membrana de ultrafiltración y un horno de secado con ventilación forzada.



Figura 4.1.10.- Planta piloto para la obtención de SBO. Imagen incrustada: SBO en polvo y su disolución en agua (Arques A. *et al.* 2015).

En la figura 4.1.11 se muestra el diagrama del proceso de obtención de los SBO. En primer lugar se cargó el reactor de acero inoxidable con 300 L de solución acuosa de KOH y 75 kg de biomasa sólida, manteniendo esta mezcla en agitación a 65 °C a un pH aproximado de 13. Tras 4 horas el reactor se apagó automáticamente y se dejó reposar la mezcla durante toda la noche. El sobrenadante se bombeó a una centrífuga (9000 rpm) para eliminar la pequeña fracción insoluble, principalmente aluminosilicatos, que todavía permanecía en la mezcla. La fase líquida recuperada se hizo pasar con un caudal de 40 L h⁻¹ a través de una membrana de ultrafiltración que opera en flujo tangencial a 7 bar de entrada y 4,5 bar de salida para producir un retenido con un 5-10% de materia húmeda, que más tarde se secó a

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

60 °C. Finalmente se obtuvo el SBO sólido con un rendimiento de 15-30% p/p en relación materia de partida frente a materia seca.

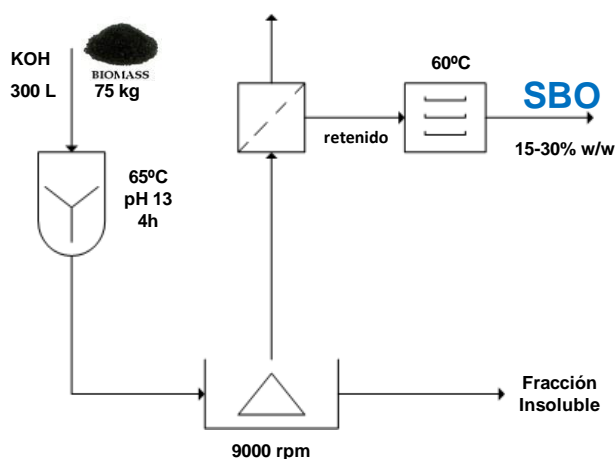


Figura 4.1.11.- Diagrama de procesos de obtención de los SBO

4.1.4. Otros reactivos

Los reactivos y disolventes químicos empleados durante el presente trabajo, se muestran en la siguiente tabla (tabla 4.1.2), indicando su fórmula química, procedencia comercial, grado de pureza y los métodos analíticos en que se han empleado.

Tabla 4.1.2.a- Reactivos generales empleados.

Producto	Fórmula química	Procedencia	Riqueza	Empleo
Disolución estándar de pH 4,01		Crison	Estándar	pH
Disolución estándar de pH 7,00		Crison	Estándar	pH
Disolución estándar de pH 9,21		Crison	Estándar	pH
Acetonitrilo	CH ₃ CN	Panreac	Grado cromatográfico	UHPLC

Tabla 4.1.2.b- Reactivos generales empleados.

Producto	Fórmula química	Procedencia	Riqueza	Empleo
Metanol	CH ₃ OH	Panreac	Grado cromatográfico	UHPLC
Ácido fórmico	HCOOH	Panreac	85%	UHPLC
Sulfato ferroso	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Prolabo	99%	Foto-Fenton
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Panreac	30% (v/v)	Foto-Fenton
Acido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Panreac	85%	Ajuste de pH
Alcohol furfurílico	C ₅ H ₆ O ₂	Aldrich	99%	Interferente orgánico
<i>t</i> -butanol	(CH ₃) ₃ COH	Panreac	99,7%	Interferente orgánico
<i>Trans</i> -estilbena	C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅	Aldrich	96%	Atrapamiento OH•
<i>N</i> -hidroxipiridin-2(1H)-tióna	C ₅ H ₅ NOS	Aldrich	99%	Generación OH•
Sulfato de zinc	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Prolabo	99%	Toxicidad
Cloruro sódico	NaCl	Scharlau	99%	Toxicidad
<i>N</i> -aliltiourea	C ₄ H ₈ N ₂ S	Merck	98%	DBO ₅
D-(+)-glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆	Panreac	Anhidra pura	DBO ₅
Ácido L-glutámico	C ₅ H ₉ NO ₄	Merck	P. A. Bioquímica	DBO ₅
Dihidrogenofosfato potásico	KH ₂ PO ₄	Prolabo	99%	DBO ₅
Monohidrogenofosfato potásico	K ₂ HPO ₄	Prolabo	99%	DBO ₅
Monohidrogenofosfato sódico	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	Prolabo	99%	DBO ₅

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 4.1.2.c- Reactivos generales empleados.

Producto	Fórmula química	Procedencia	Riqueza	Empleo
Cloruro amónico	NH ₄ Cl	Prolabo	99%	DBO ₅
Cloruro de calcio	CaCl ₂	Prolabo	99%	DBO ₅
Sulfato de magnesio	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Prolabo	99%	DBO ₅
Cloruro férrico	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Prolabo	99%	DBO ₅

4.2. Lámparas y reactores

4.2.1. Simulador solar

En los experimentos realizados a escala laboratorio se empleó un simulador solar ABET Sun 2000 de la casa comercial ABET Technologies modelo 11014 Sun 2000 Solar Simulator (figura 4.2.1). Este simulador está equipado con una lámpara de Xenón de 550 W que genera un espectro uniforme que simula el de la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra (figura 4.2.2). El equipo posee un reflector elipsoidal que es capaz de recoger el 70% de la radiación producida por la lámpara para posteriormente focalizarla mediante un integrador óptico. De esta forma se genera un haz de luz divergente que es recogido por las lentes que la unen en un haz de un área de 160x160 mm.



Figura 4.2.1.- Simulador solar ABET Sun 2000.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

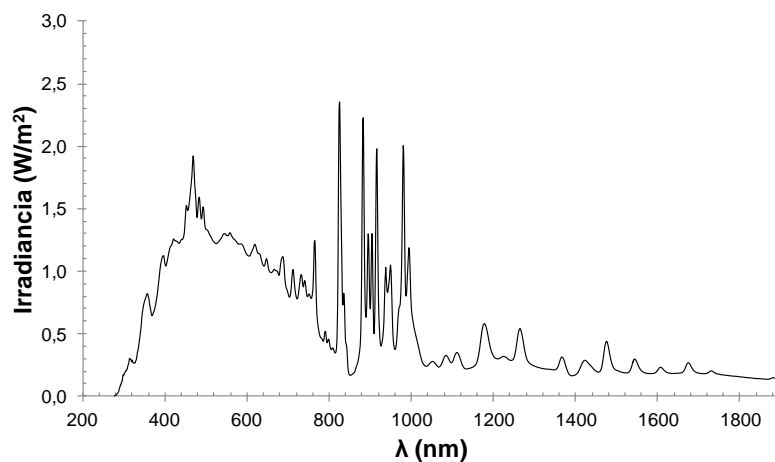


Figura 4.2.2.- Espectro de irradiación del simulador Abet Sun 2000.

4.2.2. Fotorreactores solares CPC

Los captadores parabólicos compuestos (CPC) son dispositivos de concentración de la radiación solar de tipo estático. Están formados por reactores tubulares cilíndricos envueltos por una superficie de aluminio altamente anodizado.

La superficie reflectante de estos reactores posee un rango de concentración con un valor cercano a 1 ($FC = 1$), de forma que son capaces de captar toda la radiación UV que llega al área de apertura del CPC (tanto la radiación directa como la difusa) y reconducirla al reactor (Goswami D. Y. *et al.* 1997; Yi-Zhong W. *et al.* 1998; Bandala E. R. *et al.* 2004). La radiación que llega al CPC se concentra y se dirige hacia la parte trasera del reactor tubular de forma que prácticamente toda la superficie de éste se encuentra iluminada (figura 4.2.3).

La configuración tubular del fotorreactor se debe a que esta disposición facilita el manejo de fluidos, y además se optimiza el camino óptico que ha de recorrer la radiación. En este caso, el diámetro de tubo es uno de los principales parámetros para la eficiencia de este tipo de reactores. Hay que garantizar la adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso catalítico. Los diámetros habituales en estos reactores están comprendidos en un intervalo de entre 25 y 50 mm. Mayores valores favorecen el exceso de volumen sin iluminar lo que provoca una

disminución en la eficiencia del proceso, mientras que valores inferiores provocan un aumento considerable de las pérdidas de carga.

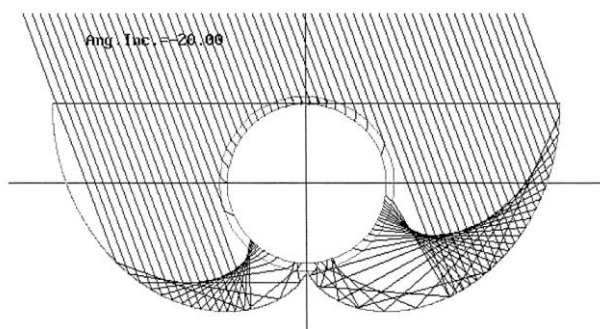


Figura 4.2.3.- Radiación solar directa y reflejada en un CPC (FC = 1). Figura tomada de Blanco J. et al. 1999.

Planta piloto de fotocátalisis solar de 4L

Para la realización de los ensayos en planta piloto se empleó un equipo de la casa comercial ECOSYSTEM modelo SOLARDETOX[®] ACADUS-2005/0,25 (figura 4.2.4). La muestra se impulsa desde un depósito mediante la acción de una bomba centrífuga PanWorld 5PX-Z con rotor cerrado fabricado en polipropileno y fibra de vidrio. La planta requiere un volumen mínimo de muestra de 3,5 L, ya que un volumen menor favorece la formación de burbujas de aire que dificultan el correcto funcionamiento de ésta, pudiendo emplearse hasta un máximo de 5 L. La planta está compuesta por cuatro tubos cilíndricos de borosilicato de 750 mm de longitud y 32 mm de diámetro los cuales proporcionan un volumen irradiado de 1,8 L. Bajo estos tubos se disponen los concentradores tipo CPC de aluminio anodizado con 1 sol de concentración y 30° de inclinación. La planta posee una superficie útil irradiada de 0,257 m² y trabaja a una temperatura máxima de 55 °C. Para medir la radiación recibida, el fotorreactor va equipado con un radiómetro ACADUS 85 que mide la radiación solar instantánea (W·m²) y la integra para indicar la energía acumulada (W·h).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.



Figura 4.2.4.- Planta piloto de fotocatalisis solar de 4 L.

4.2.3. Reactor UV

Éste es un reactor cilíndrico de vidrio de 1 litro de capacidad (figura 4.2.5) en el que la muestra se mantiene en constante agitación magnética. Cuenta con una camisa de refrigeración por la que se hace recircular agua termostatzada, de forma que el sistema se mantiene a una temperatura constante de 25 °C y con burbujeo continuo de aire sintético (calidad analítica). En la parte superior cuenta con dos salidas, una para la salida del aire y otra para la toma de muestra. Asimismo, en la parte superior central posee un orificio donde se sitúa la lámpara. En este caso se empleó una lámpara de mercurio de media presión, modelo Philips HPK 125W (figura 4.2.6). Esta lámpara está equipada con una camisa de vidrio que filtra la radiación de longitudes de onda menores de 300 nm.



Figura 4.2.5.- Reactor UV.

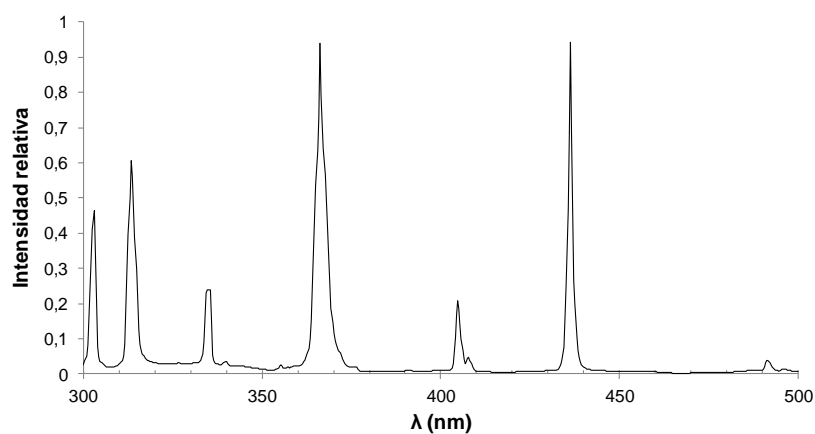


Figura 4.2.6.- Espectro de irradiancia de la lámpara de mercurio media presión, modelo Philips HPK 125W.

Los experimentos realizados en el reactor UV fueron llevados a cabo en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), perteneciente a la Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

4.3. Condiciones de ensayo

4.3.1. Ensayos realizados en simulador solar

La concentración de contaminantes empleada fue de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada uno. La concentración de SBO empleado varió en un intervalo de 5 a $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se empleó Fe (II) (en forma de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La cantidad de H_2O_2 varió en un intervalo de 75 a $230 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Este valor se calculó a partir de la cantidad estequiométrica necesaria para mineralizar completamente los contaminantes teniendo en cuenta su valor inicial de DQO. Para la realización de los ensayos se emplearon como fotorreactores vasos de precipitados de vidrio de 250 mL de capacidad. Antes de iniciar el ensayo se ajustó el pH al valor necesario mediante la adición de ácido sulfúrico (H_2SO_4) o de hidróxido sódico (NaOH). Seguidamente se posicionó el reactor Pyrex en un sistema de refrigeración por agua (temperatura 30 - 35 °C) y se aplicó agitación suave y constante a la muestra mediante el empleo de un agitador magnético. Se empleó un filtro de Pyrex para evitar la radiación residual de la lámpara por debajo de 300 nm. Más tarde todo ello se posicionó bajo el simulador solar, de forma que el haz de luz incidiera sobre todo el reactor Pyrex.

4.3.2. Ensayos realizados en planta piloto

Al igual que en los experimentos llevados a cabo en el simulador solar, se empleó una cantidad de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante. La concentración de SBO fue de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la de Fe (II) fue de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La concentración inicial de H_2O_2 empleada fue de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A lo largo del experimento se controló la concentración de H_2O_2 mediante kits de medición de peróxido (proporcionados por Merck), de forma que cuando la concentración de éste bajaba de $2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se reajustaba su concentración al valor inicial. En el caso de los experimentos en los que se tomaron muestras para realizar ensayos biológicos, se dosificó de forma controlada la cantidad de H_2O_2 para evitar su posible presencia en las muestras.

4.3.3. Estudios fotofísicos

Todos los experimentos fotofísicos se han realizado en acetonitrilo (Aldrich 99,9%) grado cromatográfico. En todos los casos se emplearon cubetas de cuarzo con un paso óptico de 1 cm y las muestras fueron purgadas con nitrógeno, en primer lugar durante 15 minutos y tras cada adición de CE durante 10 minutos.

Espectrofotometría de fluorescencia

Para la realización de las medidas de fluorescencia en estado estacionario y en tiempo resuelto se utilizaron disoluciones de TPP⁺ y TPTP⁺ con un valor de absorbancia de 0,1 a la longitud de onda de sus máximos de excitación. Seguidamente se fueron añadiendo cantidades conocidas de los contaminantes llegando a alcanzar una concentración final de contaminante emergente entre 4 y 7·10⁻³ M.

Fotólisis de destello láser

Para realizar el estudio de la desactivación de los estados triplete del pirilio y del tiopirilio se irradia a una longitud de onda de 355 nm. Las disoluciones empleadas se prepararon para que presentaran una absorción en la zona de trabajo de 0,3. A continuación, a las disoluciones iniciales de TPP⁺ y TPTP⁺, se les añadieron sucesivos volúmenes conocidos de disoluciones 30 - 50·10⁻³ M de los contaminantes mediante una jeringuilla. A continuación, se registraron las trazas de absorción de 470 y 550 nm en el caso del TPP⁺ y de 470 nm en el caso del TPTP⁺.

Para el estudio de la reactividad del radical hidroxilo con los contaminantes emergentes se partió de una disolución de *N*-hidroxipiridin-2-tiona (0,29 mM) y *trans*-estilbeno (7,5 mM). En esta ocasión se emplearon seis cubetas (paso óptico 1 cm) cada una de ellas con una concentración creciente de contaminante (y compuesto patrón) alcanzando una concentración final de 1·10⁻³ M de CE. Seguidamente se registraron las trazas a 390 y 490 nm tras el pulso láser.

Para llevar a cabo los experimentos en los que se estudió la reactividad del oxígeno singlete con los contaminantes emergentes se partió de una disolución de perinaftenona

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

(PN) en acetonitrilo (absorbancia de 0,3 a la longitud de excitación de 355 nm). A continuación se añadieron cantidades crecientes de cada uno de los contaminantes de forma que la concentración de éstos varió en un intervalo entre $0,1 \cdot 10^{-3}$ M y $4,6 \cdot 10^{-3}$ M. Seguidamente, tras el pulso láser, se registraron las trazas de emisión a 1270 nm.

Experimentos de Job's

Para la realización de los experimentos de Job's se utilizaron disoluciones de contaminante + fotocatalizador con una concentración total constante. En este caso se optó por una concentración total de $5 \cdot 10^{-5}$ M partiendo de disoluciones madre de concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M. A continuación se midió la absorbancia a una longitud de onda de 400 nm para el caso del TPP⁺ y 404 nm para el TPTP⁺, de forma que se fue variando la fracción molar de CE y de fotocatalizador.

4.4. Equipos de análisis y técnicas analíticas

4.4.1. Cromatógrafo líquido de ultra alta resolución

La concentración de los CE en las muestras obtenidas en las reacciones ha sido determinada por cromatografía líquida de alta ultra resolución (UHPLC). El cromatógrafo empleado ha sido el modelo Flexar UHPLC FX-10 (figura 4.4.1) de la marca PERKIN-ELMER.

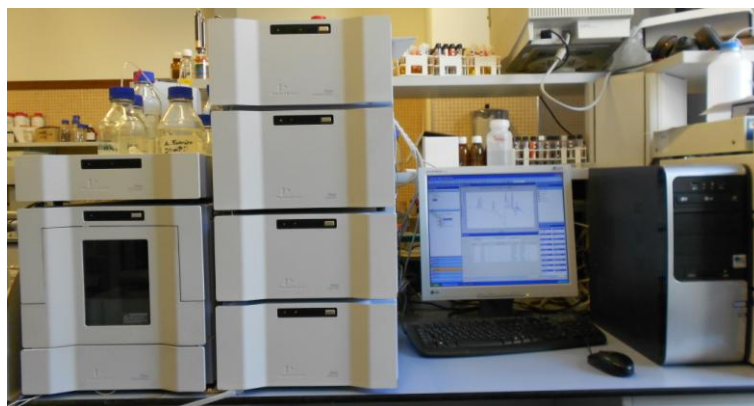


Figura 4.4.1. Equipo de Cromatografía de Ultra Alta Resolución (UHPLC).

El equipo trabaja en fase reversa, siendo la columna Brownlee Analytical DB C18 1,9 μm 30x2,1 mm termostatzada. El cromatógrafo dispone de un automuestreador con control de temperatura (S200 Autosampler Comm KIT-1022 PUS), dos bombas independientes (Flexar FX 10 UHP PUMP), desgasificador de eluyentes (desgasificador de vacío de 3 canales, FL) y detector UV (UV/VIS KIT-UHPLC Detector Tubing).

Las muestras a analizar se filtraron previamente mediante filtros de polipropileno (con tamaño de poro de 0,45 μm) para eliminar los posibles sólidos presentes en la disolución. Además en las muestras de los experimentos realizados en presencia del reactivo Fenton, se adicionó metanol para detener la reacción de degradación de los contaminantes.

Para realizar el seguimiento de la mezcla de contaminantes empleados, se utilizó el programa en gradiente detallado en la tabla 4.4.1. Para la detección se utilizaron las

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

longitudes de onda que se muestran en la tabla 4.4.2, junto con los tiempos de retención de cada compuesto.

Tabla 4.4.1.- Programa gradiente UHPLC.

Etapa	Tipo de etapa	% Acetonitrilo	% Ácido Fórmico (10 mM)	Flujo (mL min ⁻¹)
0	equilibrado	3	97	0,3
1	gradiente	10	70	0,3
2	gradiente	70	30	0,3
3	gradiente	3	97	0,3

Tabla 4.4.2.- Longitud de onda de detección y tiempo de retención de cada compuesto UHPLC.

Contaminante	Longitud de onda (nm)	Tiempo de retención (min)
Acetaminofeno	205	1,79
Amoxicilina	205	1,97
Cafeína	205	3,96
Acetamiprid	245	4,99
Carbamazepina	205	5,67
Ácido clofíbrico	225	6,20

4.4.2. Analizador de Carbono Orgánico Disuelto

Se empleó un equipo de la marca Shimadzu modelo TOC-VCSH (Figura 4.4.2) equipado con un automuestreador modelo ASI-V para cuantificar la materia orgánica presente en las muestras líquidas, y de esta forma evaluar la mineralización de las muestras durante el tratamiento aplicado. Este equipo cuantifica el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico Total (CIT) disueltos en agua. La diferencia entre ambas medidas proporciona el Carbono Orgánico Disuelto (COD).



Figura 4.4.2. Analizador de Carbono Orgánico Total.

Para realizar el análisis del carbono total (CT) este equipo trabaja por combustión de las muestras a elevada temperatura (680 °C) mediante el empleo de un catalizador de platino soportado en esferas de alúmina. De esta forma se produce la combustión del CT dando como resultado CO₂. Posteriormente se mide el CO₂ generado en la combustión de la muestra mediante un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) generando un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra.

Para analizar el carbono inorgánico (IC) la muestra se introduce en un recipiente de reacción en el que hay ácido fosfórico (25% p/v) en el que se burbujea aire. De esta forma la descomposición de los carbonatos y bicarbonatos (CIT) presentes en la muestra genera CO₂, que es procesado en el NDIR, de la misma forma que el CT.

Para realizar el análisis, en primer lugar, se ha de realizar el acondicionamiento de las muestras. Para ello se toma un volumen aproximado de 25 mL de muestra y se eliminan los sólidos en suspensión mediante filtración con filtros de propileno.

4.4.3. Fotólisis de destello láser

Para llevar a cabo los estudios de fotólisis de destello láser se ha empleado un láser Nd:YAG modelo SL404G-10 de la marca Spectron Láser Systems (figura 4.4.3). En cuanto a la fuente de detección de luz se utilizó una lámpara de Xenón Lo255 de la marca Oriel. El conjunto del sistema consiste en un láser pulsado, una lámpara de Xenón, un

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

monocromador modelo 77200 de la marca Oriel, un sistema fotomultiplicador Oriel (PMT) formado por un tubo lateral 77348 PMT, una carcasa 70680 PMT, una fuente de potencia 70705 PMT y un osciloscopio Tektronik TDS-640A. Una vez la señal de salida llega al osciloscopio se envía a un ordenador en el cual se registran los datos.



Figura 4.4.3. Conjunto del sistema del láser.

4.4.4. Fluorímetros

Para realizar los espectros de emisión en estado estacionario se utilizó un instrumento Photon Technology International (PTI) modelo LPS-220B equipado con una lámpara de Xenon de 75 W (figura 4.4.4). El equipo está dotado de detectores de recuento de fotones individuales entre 200 y 900 nm. Para realizar el análisis, las muestras se introdujeron en cubetas de cuarzo.

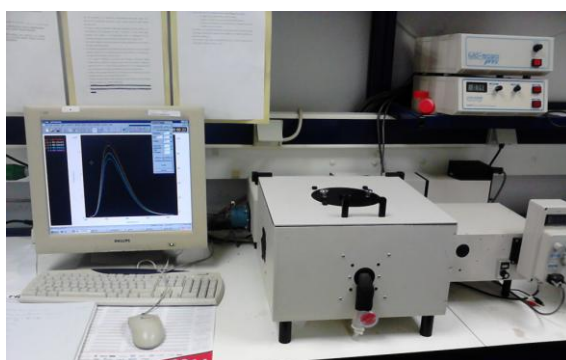


Figura 4.4.4. Fluorímetro para medidas en tiempo estacionario.

Las medidas de fluorescencia en tiempo resuelto se realizaron con un espectrómetro TimeMaster Fluorescence Lifetime spectrometer TM-2/2003 también de la marca PTI (figura 4.4.5). En cuanto a la fuente de excitación, el equipo cuenta con una lámpara de destello (duración del pulso 1,8 ns) convenientemente purgada con una mezcla hidrógeno/nitrógeno al 50:50, y un detector estroboscópico.



Figura 4.4.5. Fluorímetro para medidas en tiempo resuelto.

4.4.5. Demanda Química de Oxígeno

Para realizar el análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se emplearon los kits Spectroquant® de Merck, un termoreactor Spectroquant® TR620 y un fotómetro Spectroquant® Photometer NOVA 60, ambos de la casa Merck (figura 4.4.6).



Figura 4.4.6. Termoreactor Spectroquant® TR620 (izquierda) y fotómetro Spectroquant® Photometer NOVA 60 (derecha).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

La DQO mide la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica en una muestra líquida, sometida a unas determinadas condiciones de agente oxidante, temperatura y tiempo. La metodología empleada para la determinación de la DQO se basa en la oxidación de la muestra mediante una disolución fuertemente ácida con exceso de dicromato de potasio (que actúa como oxidante) en presencia de sulfato de plata (que actúa como catalizador). Tras dos horas de digestión a 148 °C, se determina mediante espectrofotometría la concentración de iones Cr (III), de color verde, generados a partir del dicromato.

A continuación se detalla el procedimiento experimental. En primer lugar se toman 3 mL de muestra filtrada y se añade al tubo de reacción. Una vez adicionada la muestra, se cierra el tubo y se agita, para posteriormente introducirlo en el termoreactor. Finalmente se deja enfriar el tubo y se coloca en el fotómetro, de forma que se obtiene directamente el valor de $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$. El rango del kit de medida empleado para el análisis de DQO fue el de 10-150 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

4.4.6. Demanda Bioquímica de Oxígeno

Para llevar a cabo la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) se empleó un sistema denominado biómetro modelo WTW-OXITOP® (figura 4.4.2).



Figura 4.4.7. Sistema WTW-OXITOP® para la determinación de la DBO.

La DBO mide la concentración en masa de oxígeno disuelto consumido a causa de la oxidación biológica de las sustancias presentes en el agua. En definitiva, la DBO mide la

cantidad de oxígeno que es necesario para degradar la materia orgánica gracias a la actividad de microorganismos. Para realizar la medida de la DBO₅ se registran los datos de cada 24 horas durante cinco días.

Para analizar las muestras, cierta cantidad de éstas se introducen en el biómetro. Éste se compone de un frasco opaco de borosilicato con una capacidad máxima de 510 mL y un cierre hermético dotado de un dispositivo de lectura de la presión parcial. Además los frascos poseen una trampa alcalina (NaOH) que permite que se produzca la depresión en el interior de la botella debido al consumo de oxígeno producido por los microorganismos y la posterior absorción del dióxido de carbono generado en el proceso.

El volumen de muestra necesario para la realización de este ensayo depende del rango de DBO esperado. De esta forma como se puede apreciar en la tabla 4.4.3 a medida que aumenta el rango de medida de la DBO esperada, disminuye el volumen de muestra a tratar, lo que permite que la cantidad de oxígeno que queda disponible para la actividad bacteriana sea mayor.

Tabla 4.4.3. Volumen de muestra necesaria en función del rango de medida esperada de DBO.

Rango de medida (mg O ₂ ·L ⁻¹)	Volumen de muestra (mL)	Factor de corrección
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,7	100

Una vez determinado el volumen de muestra necesario, se añadió 1 mL de fango activo de la EDAR municipal (inóculo), *N*-alitiourea, y sales minerales; el pH de la disolución fue 7,2. Las sales minerales adicionadas están compuestas por una disolución de nutrientes tamponada: 8,5 g de K₂HPO₄, 21,75 g de K₂HPO₄, 33,4 g de Na₂HPO₄·7H₂O, 1,7 g de NH₄Cl, 27,5 g·L⁻¹ de CaCl₂, 22,5 g·L⁻¹ de MgSO₄·7H₂O y 0,25 g·L⁻¹ de FeCl₃·6H₂O. Estos

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

sistemas se situaron en un refrigerador termostataado para mantener la temperatura a 20 °C, y se mantuvieron en agitación mediante un agitador magnético.

4.4.7. Espectrofotometría UV-Visible

Se empleó un espectrofotómetro UV-Visible de la marca Thermo SCIENTIFIC modelo Helios Gamma (figura 4.4.8). El equipo está provisto de una lámpara de wolframio (espectro visible) y otra de deuterio (espectro UV).



Figura 4.4.8. Espectrofotómetro UV-VIS.

4.4.8. Luminómetro

Para la realizar la medida de la bioluminiscencia emitida por las bacterias *Vibrio fischeri* se empleó un luminómetro portátil modelo BioFix[®] Lumi-10 de la marca Macherey-Nagel GMBH & Co. KG (figura 4.4.9). Éste está equipado con un detector Ultra Fast Single Photon Counter (contador ultra rápido de fotones), con un rango espectral de detección de 380 a 630 nm. Para el análisis de las muestras se emplearon cubetas cilíndricas (50x12 mm). La señal registrada puede presentarse en forma de porcentaje de inhibición (%I), porcentaje de estimulación (%E) o en unidades relativas de luz (RLU, en inglés relative Light Units).



Figura 4.4.9. Luminómetro.

4.4.9. Balanza analítica

Para realizar el pesado de los diversos compuestos empleados se utilizó una balanza analítica de la marca SARTORIUS (figura 4.4.10). La sensibilidad del equipo es de 0,1 mg, y su valor máximo de medida es de 200 g.



Figura 4.4.10. Balanza analítica.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

4.4.10. pH-metro

Para realizar las medidas de pH se empleó un pH-metro modelo pH meter BASIC 20+ de la casa comercial Crison (figura 4.4.11).



Figura 4.4.11. pH-metro.

4.4.11. Conductímetro

Para medir la conductividad de las muestras se empleó un Conductímetro modelo conductivitymeter Basic 30 de la marca Crison (figura 4.4.12).



Figura 4.4.12. Conductímetro.

4.5. Otros métodos analíticos y de tratamiento de datos

4.5.1. Relación DBO₅/DQO

Este parámetro, considerado como un buen indicador para medir la biodegradabilidad (Guhl W. *et al.* 2006), se basa en la relación entre la medida de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). De esta forma mide la biodegradabilidad final de compuestos orgánicos a una determinada concentración, relacionando un ensayo biológico con otro de tipo químico. Esta medida de biodegradabilidad se obtiene relacionando los valores de DBO₅ y los de DQO obtenidos para distintas muestras obtenidas durante un determinado ensayo.

4.5.2. EOC y EOM

El parámetro EOC (Estado de Oxidación del Carbono), en inglés COS (Carbon Oxidation State) relaciona la DQO de una muestra con su COD inicial. Este indicador ofrece una idea de cómo avanza el grado de oxidación de los compuestos presentes en la muestra inicial (Arques A. *et al.* 2007a). Éste se calcula mediante la ecuación 4.5.1, en la que COD₀ es el carbono orgánico disuelto presente en la muestra inicial y DQO es la demanda química de oxígeno presente en cada una de las muestras siguientes, ambos expresados en mg·L⁻¹.

$$EOC = 4 - 1,5 \frac{DQO}{COD_0} \quad \text{Ec.- 4.5.1}$$

El parámetro EOM (Estado de Oxidación Media), en inglés AOS (Average Oxidation State) da información acerca de variaciones en la composición de la disolución que podrían traducirse en cambios de la relación biodegradabilidad/toxicidad de ésta (Sarría V. *et al.* 2003). El parámetro se determina mediante la ecuación 4.5.2, similar a la empleada para determinar el EOC, pero con la salvedad de que en esta ocasión el COD es el valor de cada muestra, con lo que en el cálculo se emplea únicamente la materia orgánica que permanece en disolución. En conclusión, en vez de determinar la eficiencia del proceso, el EOM indica las variaciones de la composición de la materia orgánica disuelta.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

$$EOM = 4 - 1,5 \frac{DQO}{COD}$$

Ec.- 4.5.2

4.5.3. Métodos de análisis de la toxicidad

Existen gran variedad de ensayos de toxicidad, cada uno de ellos con distinta sensibilidad. Debido a esto, en cada caso ha de seleccionarse el método idóneo en función del efluente que está siendo objeto de estudio.

Para el caso del estudio de la biocompatibilidad de los SBO, apartado 5.5.2 del presente trabajo, se decidió realizar ensayos de toxicidad frente a diversos organismos: la bacteria luminiscente *Vibrio fischeri*, la microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*, y el crustáceo *Daphnia magna*. Estos ensayos fueron realizados por el Departamento de Biotecnología de la Universitat Politècnica de Valencia. Para la realización de estos ensayos se siguieron las normas ISO 11348-3:2007, ISO 8692:2004 e ISO 6341:1996 respectivamente.

En el caso del estudio de la evolución de la toxicidad de los intermediarios generados durante la fotodegradación de la mezcla de CE (apartado 5.6.4) se realizaron únicamente ensayos de toxicidad basados en la inhibición de la luminiscencia de la bacteria *V. fischeri*. Estos ensayos se realizaron en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, de acuerdo con la norma ISO 11348-1998.

Ensayos según la norma ISO 11348-1998

Para la realización del ensayo basado en la norma ISO 11348-1998, se emplearon kits comerciales BioFix® Lumi Luminiscent Bacteria de la casa comercial Macherey-Nagel GMBH & Co. KG. En este caso, las bacterias *Vibrio fischeri* NRRL B-11177 son suministradas en viales y conservadas liofilizadas a baja temperatura (-18 a -20°C). Los kits comerciales se suministran con una solución salina necesaria para realizar la regeneración de las bacterias (figura 4.5.1).



Figura 4.5.1.- Kit comercial de bacterias *Vibrio fischeri*.

Para iniciar los ensayos, se mezclan volúmenes iguales de la muestra a analizar con la suspensión bacteriana previamente preparada (500 μL de ambas), y posteriormente se realizó la medida de la luminiscencia producida por las bacterias vivas mediante el luminómetro BioFix®. El tiempo de incubación seleccionado en este caso fue de 15 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se midieron de los valores de % de inhibición de las muestras. Dado que en los kits comerciales, las bacterias *V. fischeri* se suministran liofilizadas a baja temperatura (-18 °C), es necesario realizar una regeneración previa al ensayo. Para ello se añaden 6 mL de disolución regeneradora al vial, se agita y se añaden otros 5 mL más de esta disolución. Seguidamente, se mantiene la disolución de bacterias a 3 °C durante un tiempo de 5 minutos, para posteriormente mantenerlas a 15 °C. En el caso de las muestras a estudiar, se realizó un tratamiento previo, añadiendo un 2% de NaCl y ajustando su pH entre 6 y 8,5. Para iniciar el ensayo, primero se añaden 500 μL de suspensión bacteriana en cada vial de medida y se mide su bioluminiscencia inicial. Posteriormente se añaden 500 μL de las sucesivas muestras a cada vial. Tras 15 minutos se vuelve a medir la bioluminiscencia de las muestras de forma que se obtiene directamente el porcentaje de inhibición. Como muestra control se emplea una disolución de 2,2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que tiene un valor teórico de 31,29 % de inhibición.

4.5.4. Método para la medición de la radiación solar

Para poder realizar la medición de la radiación UV en los ensayos realizados en la planta solar piloto de 4 L, se empleó un radiómetro modelo ACADUS 85. Este dispositivo permite cuantificar la radiación tanto directa como difusa que incide en los fotorreactores de la planta. Para ello mediante el cuadro de mandos, el radiómetro nos proporciona el valor de radiación instantánea (R_{inst} , $W \cdot m^{-2}$) y el de la radiación acumulada (R_{ac} , $W \cdot h$).

Dado que existe una variabilidad intrínseca en la radiación solar, se hace indispensable el empleo de un parámetro capaz de corregir este fenómeno. Para ello se empleó el parámetro t_{30W} , que se define como el tiempo necesario para alcanzar la radiación acumulada en la zona de muestreo en el caso de que la radiación tuviera un valor constante de $30 W \cdot m^{-2}$. A continuación se muestra la ecuación necesaria para el cálculo de dicho parámetro (ec.4.5.3):

$$t_{30W}(min) = \frac{R_{ac} \times 60(min/h) \times V_i}{R_m \times A \times V_T} \quad \text{Ec.- 4.5.3}$$

Donde R_{ac} es la radiación acumulada en $W \cdot h$; V_i es el volumen irradiado en L; R_m es la radiación media considerada, en nuestro caso $30 W \cdot m^{-2}$; A es el área irradiada en m^2 ; y V_T es el volumen total tratado en la planta en L.

4.5.5. Método para la determinación de las constantes cinéticas de reacción del radical hidroxilo usando reactivo Fenton

Para llevar a cabo la determinación de las cinéticas de segundo orden entre los contaminantes emergentes seleccionados y el radical hidroxilo ($k_{OH^{\bullet}, CE}$) se empleó un método de análisis de competencia utilizando reactivo Fenton (Haag W. R. *et al.* 1992). Como compuesto modelo se empleó el ácido 4-clorobenzoico (pCBA) cuya constante cinética de reacción con el radical OH^{\bullet} es conocida ($k_{OH^{\bullet}, pCBA} = 5 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$) (Buxton G. V. *et al.* 1988). Los experimentos se llevaron a cabo en vasos de precipitados en ausencia de luz. En primer lugar se preparó una disolución que contenía 0,35 mM de Fe (II) (en forma de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) y 0,1 mM tanto de pCBA como del correspondiente CE, y se ajustó el pH de la disolución a un valor de 2,8. A continuación se inició la reacción mediante la adición de

H₂O₂ (5 mM). Una vez iniciada la reacción se tomaron muestras (1,5 mL) a distintos tiempos de reacción. Se añadió 0,5 mL de metanol a las muestras para evitar que la reacción siguiera teniendo lugar durante el tiempo transcurrido desde la toma de muestras hasta el análisis de las mismas. Seguidamente se cuantificó la concentración tanto de pCBA como de CE presente en las muestras tomadas en los diferentes tiempos de muestreo. Se empleó la siguiente ecuación (ec. 4.5.4) para calcular el valor de la constante cinética de reacción entre los CEs y el radical OH•:

$$k_{OH\cdot,CE} = \left(\frac{\ln([CE]/[CE]_0)}{\ln([pCBA]/[pCBA]_0)} \right) \times k_{OH\cdot,pCBA} \quad \text{Ec.- 4.5.4}$$

Donde $[CE]_0$ es la concentración inicial de contaminante emergente, $[CE]$ es la concentración de contaminante al tiempo de muestreo; $[pCBA]_0$ es la concentración inicial de ácido 4-clorobenzoico y $[pCBA]$ es su correspondiente concentración al tiempo de muestreo.

4.5.6. Metodología de superficie de respuesta

Matrices Doehlert

Durante las últimas décadas los métodos estadísticos han mostrado ser una herramienta útil en la optimización de procesos industriales. Entre éstos, destacan los métodos de superficie de respuesta ya que permiten estudiar el efecto de distintas variables y sus interacciones con relativamente pocos experimentos. En el caso del presente trabajo, para realizar el estudio de superficies de respuesta, se seleccionó un diseño experimental propuesto por Doehlert (Doehlert D. H. 1970).

El método de Doehlert es un diseño de superficie de respuesta en el que los puntos experimentales se eligen de forma tal que queden equidistantes de un punto central. El número de experimentos requeridos (N) se determina mediante la siguiente ecuación:

$$N = k^2 + k + 1 \quad \text{Ec.- 4.5.5}$$

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Donde k es el número de variables analizadas. De esta forma si se estudia el efecto de tres variables, como en el caso del presente trabajo, se obtiene un total de 13 experimentos. Cabe destacar la importancia de realizar réplicas del experimento central, en este caso dos, para poder calcular la varianza de la respuesta. De esta forma el número total de experimentos a realizar en este caso fue de 15. Esta distribución espacial de los experimentos forma una figura denominada cuboetaedro. Esta figura es un sólido con ocho vértices simétricamente truncados de forma que se producen ocho triángulos equiláteros cuyos bordes son iguales a los de los cuadrados restantes. La figura 4.5.2 muestra la proyección en el plano del diseño experimental empleado en este trabajo.

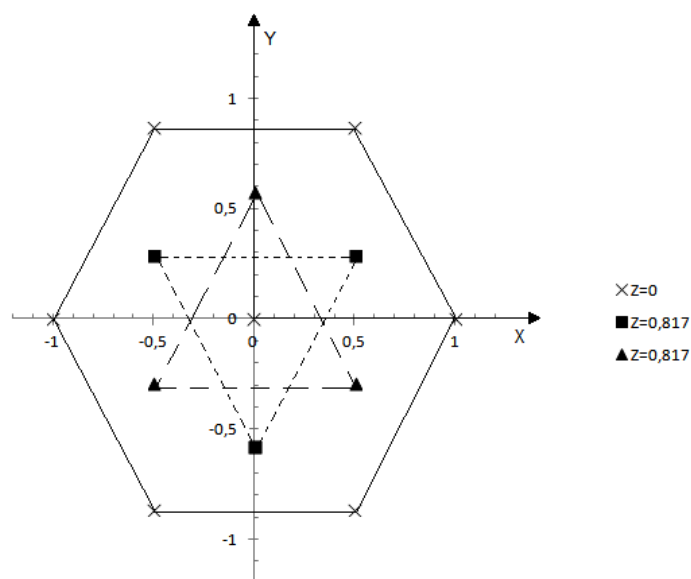


Figura 4.5.2.- Proyección en el plano XY del diseño experimental Doehlert.

Los niveles de las variables a estudiar se establecen de acuerdo con la geometría del diseño y del posible rango de aplicación de cada variable. En general se asigna el mayor número de niveles a la variable con el mayor efecto.

Las coordenadas de la figura definida en el diseño experimental se denominan variables codificadas (tabla 4.5.1) y a partir de ellas se calculan los valores reales de las distintas variables seleccionadas mediante la ecuación 4.5.6:

$$X_i = U_{i0} + \Delta U \times X \quad \text{Ec.- 4.5.6}$$

Donde X_i es el valor real para el nivel del factor i ; U_{i0} (ec. 4.5.7) es el valor de U_i en el centro de la región experimental; ΔU_i (ec. 4.5.8) es el incremento del valor real y X es el valor codificado para cada factor.

$$U_{i0} = \frac{(U_{i,max} + U_{i,min})}{2} \quad \text{Ec.- 4.5.7}$$

$$\Delta U_i = \frac{(U_{i,max} - U_{i,min})}{2} \quad \text{Ec.- 4.5.8}$$

Tabla 4.5.1.- Matriz Doehlert para 3 variables. Valores codificados para cada factor.

Nº Experimento	Variables		
	X_X	X_Y	X_Z
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0,5	0,866	0
4	0,5	0,289	0,817
5	-1	0	0
6	-0,5	-0,866	0
7	-0,5	-0,289	-0,817
8	0,5	-0,866	0
9	0,5	-0,289	-0,817
10	-0,5	0,866	0
11	0	0,577	-0,817
12	-0,5	0,289	0,817
13	0	-0,577	0,817

Análisis de las superficies de respuesta

En un proceso analítico donde varias variables independientes (A, B, ...) influyen en la respuesta experimental, la respuesta observada (R) es una cierta función de los niveles de las variables, $R = f(A, B, \dots)$. La superficie que se representa a partir de esta función se denomina superficie de respuesta, y es una superficie n-dimensional en el (n + 1)-espacio dimensional. Con el fin de obtener una información más útil, a partir de un gráfico 3D

habitualmente se obtiene una representación 2D también llamada superficie de contorno. Si la función depende de tres o más variables, este tipo de visualización únicamente es posible fijando un valor constante a una o más variables. Cuando es posible obtener una superficie de respuesta, el análisis de la superficie 2D o del correspondiente diagrama de contorno nos permite determinar la naturaleza geométrica de la superficie. Por ejemplo, puede tener una cresta estacionaria, una cresta ascendente, un máximo simple, un mínimo simple o un punto de ensilladura (minimax) (Ferreira S. L. C. *et al.* 2004). El modelado de las superficies de respuesta, en el caso de la presente Tesis Doctoral, se realizó empleando el software Statgraphics Centurion XVI mediante el ajuste por el método de mínimos cuadrados.

4.5.7. Resolución Multivariante de Curvas-Mínimos Cuadrados Alternos

La resolución Multivariable de Curvas-Mínimos Cuadrados Alternos (MCR-ALS, del inglés Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Square) se ha empleado con éxito en el estudio de equilibrios de sistemas, en los que no había información previa ni del número de especies involucradas ni de la identidad de estas (Safavi A. *et al.* 2008; Rashidi-Alavijeh M. *et al.* 2011). Este método nos permite obtener una visión semi-cuantitativa de nuestro sistema de estudio sin necesidad de conocer las leyes por las que se rige. El método MCR-ALS se basa en la resolución de la matriz de datos experimentales $A(m \times w)$, en dos matrices $C(m \times n)$ y $S^T(n \times w)$, mediante la resolución por medio de un algoritmo de mínimos cuadrados alternos (ALS, Alternating Least Squares) de la siguiente ecuación (ec. 4.5.9).

$$A = CS^T + E$$

Ec.- 4.5.9

Donde $C(m \times n)$ es la matriz de perfiles de concentración; $S^T(n \times w)$ es la matriz que contiene los espectros puros de las especies químicas involucradas, y $E(m \times w)$ representa la matriz de residuales. Los símbolos m , n y w denotan la concentración de SBO para cada espectro, el número de especies y las longitudes de onda respectivamente. El valor de n habitualmente es desconocido por lo que se emplea la Descomposición de Valores Singulares (SVD, del inglés Singular Valor Decomposition) para su estimación (Safavi A. *et al.* 2008). Los estudios basados en la metodología MCR-ALS fueron llevados a cabo por el

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), de la Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

4.5.8. Representación de Stern-Volmer

La representación de Stern-Volmer es una herramienta útil para el análisis de la desactivación por fluorescencia de los estados excitados de un fotocatalizador. En el caso del estado excitado singlete, mediante esta representación, se puede comprobar si los contaminantes están reaccionando desde el estado fundamental o desde el estado excitado. Para ello se procede a calcular la constante bimolecular de desactivación (k_q) de cada contaminante mediante experimentos en estado estacionario y se compara con la constante de difusión en el disolvente empleado (k_{diff}). De esta forma, si el valor de la constante bimolecular de desactivación es mayor que la constante de difusión del disolvente, podemos concluir que existe un proceso de formación de complejos desde el estado fundamental y no desde el estado excitado.

La ecuación de Stern-Volmer, relaciona la intensidad de fluorescencia en ausencia de agente desactivante y la intensidad de fluorescencia a distintas concentraciones de desactivante (ecuación 4.5.10):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} \cdot [Q] \quad \text{Ec.- 4.5.10}$$

Donde I es la intensidad de fluorescencia a la concentración $[Q]$, I_0 es la intensidad de fluorescencia inicial en ausencia de desactivante, K_{SV} es el valor de la constante de desactivación de Stern-Volmer y $[Q]$ es la concentración de desactivante.

De este modo tras representar los datos anteriores, a partir del valor de la pendiente (K_{SV}) obtenido tras el ajuste lineal de Stern-Volmer y utilizando el dato conocido del tiempo de vida del estado excitado singlete, podemos obtener el valor de la constante de desactivación (k_q).

$$K_{SV} = k_q \cdot \tau_s \quad \text{Ec.- 4.5.11}$$

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

En donde k_q es la constante bimolecular de desactivación y τ_0 es el tiempo de vida de fluorescencia en ausencia de desactivante.

Para corroborar si existe participación del estado excitado singlete en la fotodegradación de un contaminante dado se debe verificar la disminución del tiempo de vida del singlete del fotocatalizador frente a concentraciones crecientes de dicho contaminante. Los datos se ajustarían a la siguiente ecuación (ec. 4.5.12):

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_0} + k_q[Q] \quad \text{Ec.- 4.5.12}$$

De esta forma, si el singlete participa en la fotodegradación y no existe formación de complejo, la k_q determinada a partir de los experimentos en estado estacionario y resuelto han de coincidir.

4.5.9. Representación de Job's

En el caso que se demuestre que el fotocatalizador reacciona con los contaminantes desde su estado fundamental mediante el estudio de la emisión, se pueden emplear las representaciones de Job para conocer la estequiometría del complejo formado. Esta metodología se basa en el análisis de los cambios de absorbancia frente a la fracción molar de contaminante manteniendo la concentración total [Catalizador+Contaminante] constante.

Dado que la estequiometría de la reacción (empleando como catalizador TPP⁺) no se conoce, su expresión vendría dada como:



Por lo que la constante de la reacción vendrá dada por:

$$K = \frac{([\text{TPP}_0] - [\text{TPP} \cdots Q_n])([Q_0] - n[\text{TPP} \cdots Q_n])^n}{[\text{TPP} \cdots Q_n]} \quad \text{Ec.- 4.5.13}$$

Donde TPP_0 es la concentración inicial de TPP^+ ; Q_0 es la concentración inicial de contaminante; y $TPP \cdots Q_n$ es la concentración de complejo formado en equilibrio.

Para llevar a cabo el experimento se impone siempre que la concentración total de fotocatalizador y contaminante sea constante, es decir:

$$Q_0 + TPP_0 = C \rightarrow \frac{Q_0}{c} + \frac{TPP_0}{c} = 1 \quad \text{Ec.- 4.5.14}$$

De este modo si:

$$X = \frac{Q_0}{c} \rightarrow C \cdot X = Q_0 \quad \text{Ec.- 4.5.15}$$

$$Y = \frac{TPP_0}{c} \rightarrow C \cdot Y = TPP_0 \rightarrow C \cdot (1 - X) = TPP_0 \quad \text{Ec.- 4.5.16}$$

Así, sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K \cdot [TPP \cdots Q_n] = (C \cdot (1 - X) - [TPP \cdots Q_n]) \cdot (C \cdot X - n[TPP \cdots Q_n])^n \quad \text{Ec.- 4.5.17}$$

Para analizar la variación de la concentración de complejo formado en función de la fracción molar de contaminante se deriva la expresión anterior:

$$K \cdot \frac{d([TPP \cdots Q_n])}{dX} = (C \cdot (1 - X) - [TPP \cdots Q_n]) \cdot (C \cdot X - n[TPP \cdots Q_n])^{n-1} \cdot$$

$$\left(C - n \frac{d([TPP \cdots Q_n])}{dX} \right) + (C \cdot X - n[TPP \cdots Q_n])^n \cdot \left[-C - \frac{d([TPP \cdots Q_n])}{dX} \right] \quad \text{Ec.- 4.5.18}$$

Dada esta expresión, cuando se representa la diferencia de complejo formado en función de la fracción molar del contaminante, se obtiene un máximo en el que la derivada presentará un valor de 0. En el punto máximo, se puede determinar tanto la fracción molar de fotocatalizador como la de contaminante (a partir del eje de abscisas). Estos valores corresponderán a la estequiometría del complejo.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

4.5.10. Representación de Benesi Hildebrand

Mediante el ajuste de Benesi Hildebrand se puede determinar el valor de la constante de equilibrio de la reacción entre el fotocatalizador y el contaminante desde el estado fundamental. Para ello, es necesario que la estequiometría de la reacción sea 1:1. Debido a esto, se ha de comprobar la estequiometría mediante la representación de Job (apartado 4.5.9) antes de realizar este ajuste.

Cuando la estequiometría de la reacción es 1:1, el equilibrio viene dado por:



Por lo que la constante:

$$K = \frac{[\text{TPP} \cdots \text{Q}]_{eq}}{[\text{TPP}]_{eq} \cdot [\text{Q}]_{eq}} = \frac{[\text{TPP} \cdots \text{Q}]}{([\text{TPP}]_0 - [\text{TPP} \cdots \text{Q}]) \cdot ([\text{Q}]_0 - [\text{TPP} \cdots \text{Q}])} \quad \text{Ec.- 4.5.19}$$

Donde Q es la concentración de cada uno de los contaminantes.

Dado que la concentración inicial de contaminante es mucho mayor que la de complejo ($[\text{Q}]_0 \gg [\text{TPP} \cdots \text{Q}]$):

$$K = \frac{[\text{TPP} \cdots \text{Q}]}{([\text{TPP}]_0 - [\text{TPP} \cdots \text{Q}]) \cdot [\text{Q}]_0} \quad \text{Ec.- 4.5.20}$$

Y desarrollando la expresión tenemos:

$$[\text{TPP} \cdots \text{Q}] = K \cdot [\text{TPP}]_0 \cdot [\text{Q}]_0 - K \cdot [\text{TPP} \cdots \text{Q}] \cdot [\text{Q}]_0 \quad \text{Ec.- 4.5.21}$$

$$[\text{TPP} \cdots \text{Q}] \cdot (1 + K \cdot [\text{Q}]_0) = K \cdot [\text{TPP}]_0 \cdot [\text{Q}]_0 \quad \text{Ec.- 4.5.22}$$

$$\frac{[\text{TPP} \cdots \text{Q}]}{[\text{TPP}]_0} = \frac{K \cdot [\text{Q}]_0}{(1 + K \cdot [\text{Q}]_0)} \quad \text{Ec.- 4.5.23}$$

A continuación, aplicando la ley de Lambert Beer, esta expresión equivaldría a:

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{K \cdot [Q]_0}{(1 + K \cdot [Q]_0)} \quad \text{Ec.- 4.5.24}$$

Donde I_0 es el máximo de emisión del TPP⁺ en ausencia de desactivante; I es la emisión con las sucesivas adiciones de contaminante y $[Q]_0$ es la concentración de contaminante en la cubeta tras cada adición.

Desarrollando de la expresión anterior:

$$\frac{I_0}{I_0 - I} = \frac{(1 + K \cdot [Q]_0)}{K \cdot [Q]_0} \quad \text{Ec.- 4.5.25}$$

$$\frac{I_0}{I_0 - I} = \frac{1}{K \cdot [Q]_0} + \frac{K \cdot [Q]_0}{K \cdot [Q]_0} \quad \text{Ec.- 4.5.26}$$

$$\frac{1}{I_0 - I} = \frac{1}{K \cdot [Q]_0 \cdot I_0} + \frac{1}{I_0} \quad \text{Ec.- 4.5.27}$$

Así, si se representan los valores de $\frac{1}{I_0 - I}$ frente a $\frac{1}{[Q]_0}$ se podrá obtener el valor de la constante a partir de la pendiente de la recta del ajuste lineal

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Estudio de la implicación del radical hidroxilo en la fotodegradación de contaminantes emergentes

5.1.1. Introducción

A pesar de que los procesos de oxidación avanzada se han empleado ampliamente en la eliminación de un gran número de CE, todavía existe una gran controversia sobre las especies oxidantes responsables de la oxidación y el papel que juegan en estos procesos. Particularmente, en el caso del proceso foto-Fenton algunas publicaciones recientes apuntan al radical hidroxilo (OH•) como la especie que juega el papel principal (Pignatello J. J. *et al.* 2006; Marin M. L. *et al.* 2012; Wang J. L. *et al.* 2012; Wols B. A. *et al.* 2012). Sin embargo, otros estudios sugieren que el radical OH• tiene un papel marginal (Canonica S. *et al.* 2001; Packer J. L. *et al.* 2003; Khetan S. K. *et al.* 2007; Jacobs L. E. *et al.* 2011; Xu H. *et al.* 2011; Dong M. M. *et al.* 2012; Wols B. A. *et al.* 2012; Zeng T. *et al.* 2013). De hecho, todavía está pendiente un estudio riguroso de la implicación directa del radical OH• en la oxidación de los CE, debido al corto tiempo de vida de este radical (en el rango de ns- μ s) (Sies H. 1993; Pignatello J. J. *et al.* 2006) y a su baja concentración en el estado estacionario (se asume que oscila entre 10^{-18} y 10^{-15} M) (Chen J. *et al.* 2003; Luo Y. *et al.* 2009).

Existen algunas técnicas como la radiólisis pulsada o la fotólisis de destello láser, que han demostrado ser unas herramientas eficientes para el estudio de reacciones cinéticas que se producen a velocidades elevadas. En consecuencia, estas técnicas son especialmente apropiadas para investigar la interacción directa entre especies oxidantes que poseen un tiempo de vida corto con moléculas de contaminantes (Aveline B. M. *et al.* 1996; DeMatteo M. P. *et al.* 2005; Poole J. S. *et al.* 2005; Pignatello J. J. *et al.* 2006; Marin M. L. *et al.* 2011; Rodríguez-Muñiz G. M. *et al.* 2012). En este contexto, existen diversos estudios que han permitido determinar las constantes cinéticas de reacción entre el radical OH• y distintos contaminantes (Razavi B. *et al.* 2009; Wols B. A. *et al.* 2012; Wojnárovits L. *et al.* 2014) obteniendo unos resultados que están en el rango de entre $2 \cdot 10^9$ a $1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Con estos antecedentes, parece interesante estudiar en mayor profundidad el papel del radical $\text{OH}\cdot$ en la oxidación de diversos CE. Para ello, se ha seleccionado una mezcla de seis contaminantes emergentes comúnmente presentes en aguas residuales compuesta por: ibuprofeno (IBUP), acetaminofeno (ACF), acetamiprid (ACP), cafeína (CAF), ácido clofibrico (CLOF) y carbamazepina (CBZ), con el fin de evaluar su reactividad en un proceso foto-Fenton, determinando las constantes cinéticas de reacción con el radical $\text{OH}\cdot$ por medio de métodos resueltos en el tiempo.

5.1.2. Tratamiento foto-Fenton

En primer lugar se estudió la eficiencia de un proceso foto-Fenton con la mezcla de 6 CE anteriormente descrita ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada uno) irradiando en simulador solar. El proceso se llevó a cabo en un reactor Pyrex (250 mL) con una concentración inicial de Fe (II) de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la mitad de la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno necesaria para mineralizar los CE ($75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y se ajustó el pH inicial de la disolución de 2,8.

En la figura 5.1.1 se muestran los resultados obtenidos para la concentración relativa de cada CE frente al tiempo de tratamiento. Se puede observar que el proceso foto-Fenton muestra una elevada eficiencia en la degradación de esta mezcla de CE, ya que tras 10 minutos de irradiación se consiguen eliminar completamente todos los contaminantes.

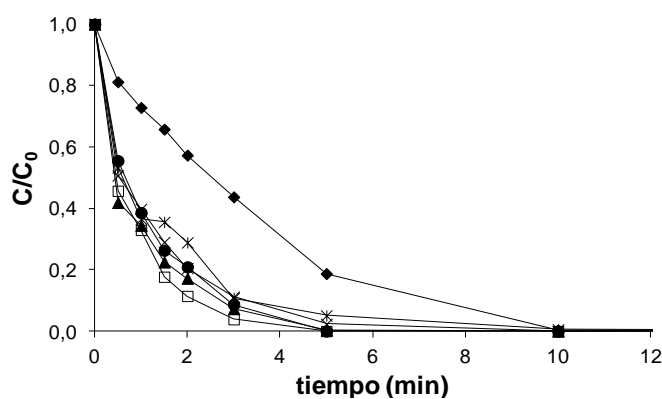


Figura 5.1.1.- Fotodegradación de la mezcla de 6 CE mediante un proceso foto-Fenton a pH 2,8. Gráfica de concentración relativa frente a tiempo: IBUP (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[\text{CE}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe (II)}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$.

A continuación, para facilitar la comparación de la reactividad de los CE estudiados, se ajustaron los resultados obtenidos a una representación semi-logarítmica (figura 5.1.2) y se calcularon las constantes cinéticas de pseudo-primer orden, k . Como se muestra en la tabla 5.1.1 el orden de reactividad obtenido fue: IBUP \geq CBZ $>$ CLOF \geq CAF $>$ ACF $>$ ACP.

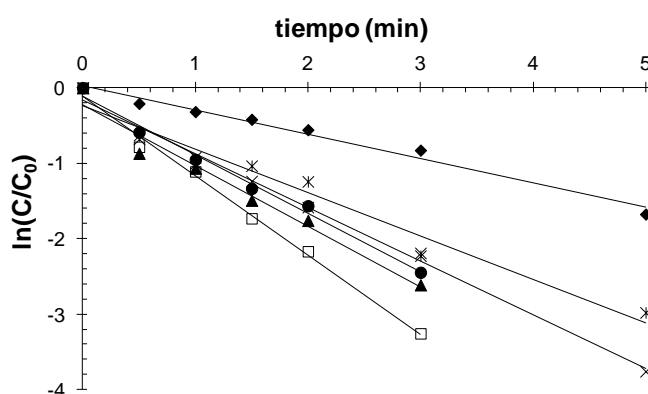


Figura 5.1.2.- Fotodegradación de una mezcla de 6 CE mediante un proceso foto-Fenton a pH 2,8. Gráfica de $\ln(C/C_0)$ frente a tiempo: IBUP (\square), ACF (*), ACP (\blacklozenge), CAF (x), CLOF (\bullet) y CBZ (\blacktriangle).
 $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabla 5.1.1.- Constantes cinéticas de pseudo-primer orden obtenidas en la degradación de los CE mediante un proceso foto-Fenton.

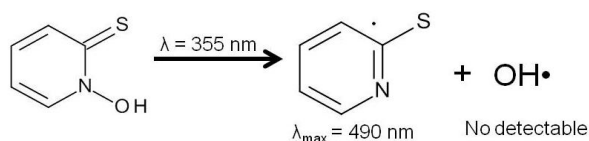
CE	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Ibuprofeno	0,99
Acetaminofeno	0,50
Acetamiprid	0,30
Cafeína	0,69
Ácido clofíbrico	0,73
Carbamazepina	0,95

5.1.3. Espectroscopía de absorción transitoria

Se llevaron a cabo experimentos fotofísicos mediante fotólisis de destello láser, para determinar la constante de velocidad entre el radical OH^\bullet y los diferentes CE seleccionados. Para ello se generó fotoquímicamente el radical hidroxilo a partir de *N*-hidroxipiridin-2(1H)-tiona (NPT) en medio orgánico (acetonitrilo). La irradiación a 355 nm de este precursor

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

(DeMatteo M. P. *et al.* 2005) provoca la ruptura homolítica del enlace nitrógeno-oxígeno dando lugar a los radicales hidroxilo y piridintiilo (esquema 5.1.1). Este último muestra un espectro de absorción en la región visible con un máximo a 490 nm (figura 5.1.3) y constituye una prueba de que la ruptura ha tenido lugar.



Esquema 5.1.1.- Esquema de generación del radical $\text{OH}\cdot$ y piridintiilo a partir de la *N*-hidroxipiridín-2(1H)-tiona.

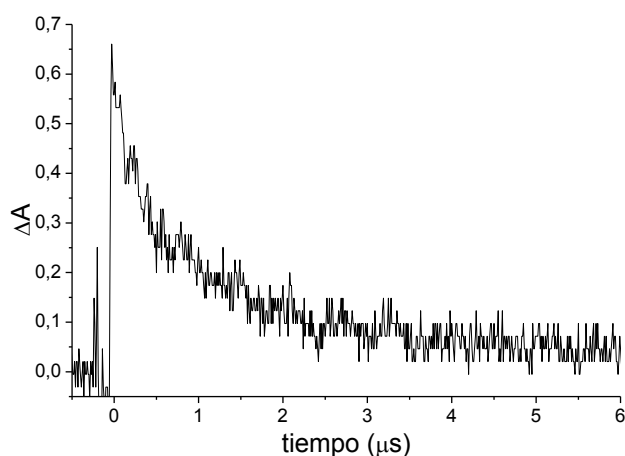


Figura 5.1.3.- Señal de absorción del radical piridintiilo a 490 nm.

Como el radical hidroxilo es invisible en la región UV-visible útil (300-700 nm), para su detección hay que recurrir al empleo de un método indirecto, en este caso basado en el *trans*-estilbena (TS). La fotólisis de destello láser de la *N*-hidroxipiridín-2(1H)-tiona en presencia de *trans*-estilbena genera una señal con una absorbancia característica a 390 nm que se puede asignar al aducto resultante de la reacción del radical hidroxilo con el *trans*-estilbena ($\text{TS-OH}\cdot$) (figura 5.1.4).

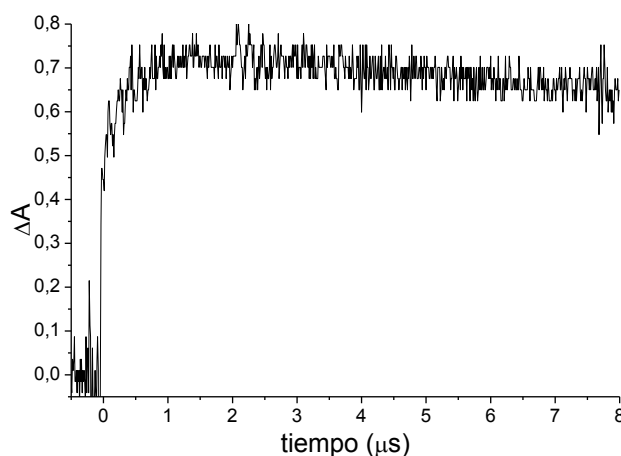
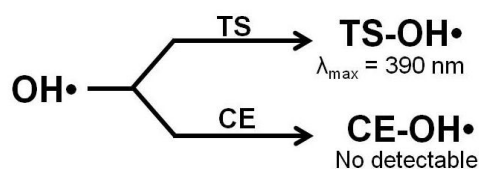


Figura 5.1.4.- Señal de absorción del aducto formado entre el trans-estilbeno y el radical OH• a 390 nm.

De esta forma, cuando esté presente en el medio una especie capaz de competir con el TS, en este caso el contaminante, provocará una disminución de su señal a 390 nm. Así, mediante el análisis de competencia entre la reacción del radical hidroxilo con el TS y la reacción con el CE, se calcula la constante de velocidad correspondiente (esquema 5.1.2).



Esquema 5.1.2.- Esquema de determinación competitiva de la constante de reacción del radical OH• con el CE.

En la figura 5.1.5 se observa la evolución de la señal de absorción a 390 nm frente al tiempo para una disolución de un compuesto patrón (naftaleno, NAFT). La señal de TS-OH• obtenida en presencia de naftaleno disminuye a medida que aumenta la concentración del patrón.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

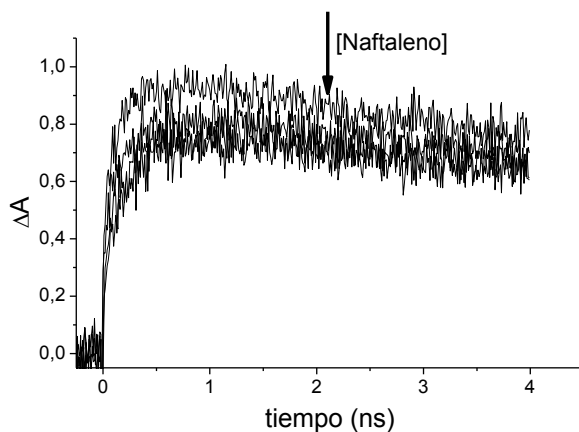


Figura 5.1.5.- Desactivación de la señal de absorción del aducto TS-OH• a 390 nm, con cantidades crecientes de patrón (NAFT).

Se realizaron experimentos análogos para cada uno de los contaminantes por separado. Las figuras 5.1.6.a - 5.1.6.f muestran los resultados obtenidos de la señal de absorción a 390 nm frente al tiempo en ausencia y en presencia de cantidades crecientes de cada uno de los contaminantes. La concentración de los contaminantes varió en un intervalo de 10^{-6} M hasta 10^{-2} M.

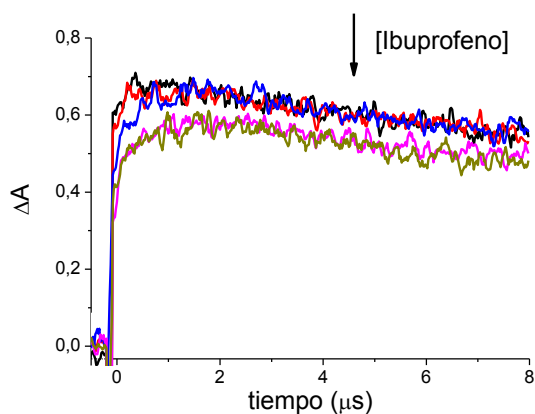


Figura 5.1.6.a.- Desactivación de la señal de absorción a 390 nm en presencia de cantidades crecientes de ibuprofeno. [NPT] = 0,29 mM; [TS] = 7,5 mM; [IBUP] = 10^{-6} - 10^{-2} M.

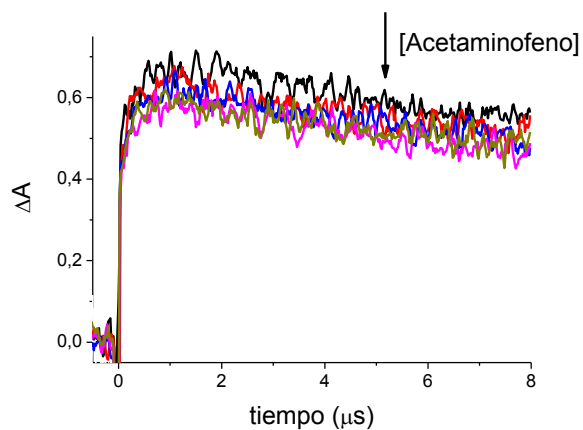


Figura 5.1.6.b.- Desactivación de la señal de absorción a 390 nm en presencia de cantidades crecientes de acetaminofeno. [NPT] = 0,29 mM; [TS] = 7,5 mM; [ACF] = 10^{-6} - 10^{-2} M.

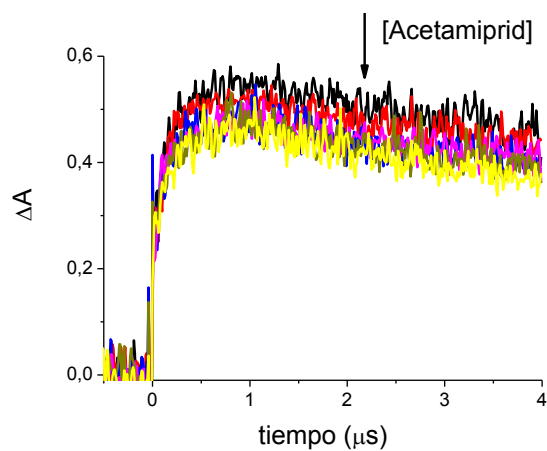


Figura 5.1.6.c.- Desactivación de la señal de absorción a 390 nm en presencia de cantidades crecientes de acetamiprid. [NPT] = 0,29 mM; [TS] = 7,5 mM; [ACP] = 10^{-6} - 10^{-2} M.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

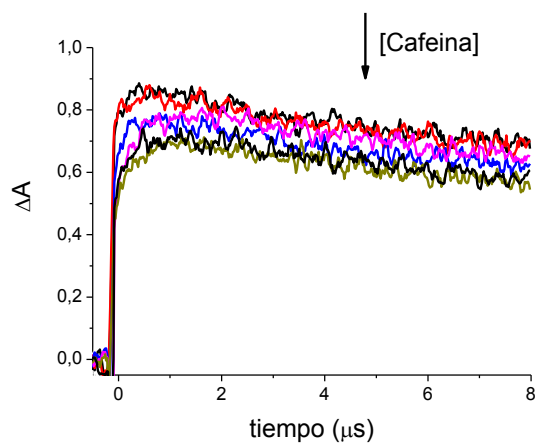


Figura 5.1.6.d.- Desactivación de la señal de absorción a 390 nm en presencia de cantidades crecientes de cafeína. $[NPT] = 0,29 \text{ mM}$; $[TS] = 7,5 \text{ mM}$; $[CAF] = 10^{-6}-10^{-2} \text{ M}$.

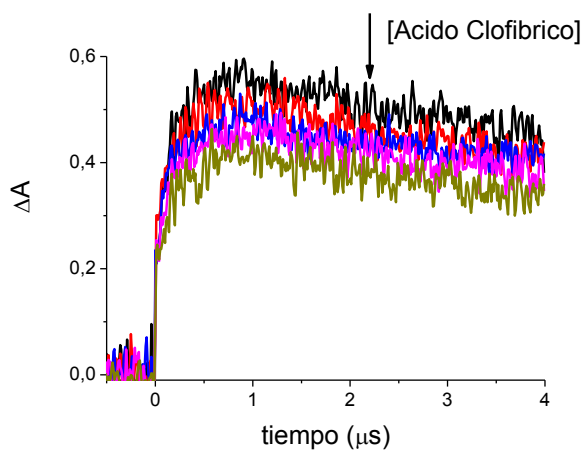


Figura 5.1.6.e.- Desactivación de la señal de absorción a 390 nm en presencia de cantidades crecientes de ácido clofibrico. $[NPT] = 0,29 \text{ mM}$; $[TS] = 7,5 \text{ mM}$; $[CLOF] = 10^{-6}-10^{-2} \text{ mM}$.

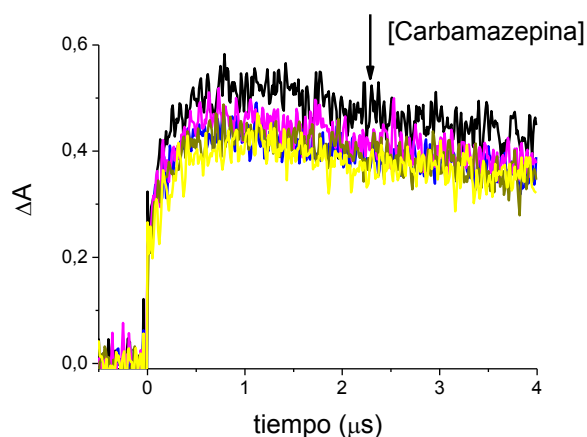


Figura 5.1.6.f.- Desactivación de la señal de absorción a 390 nm en presencia de cantidades crecientes de carbamazepina. [NPT] = 0,29 mM; [TS] = 7,5 mM; [CBZ] = 10^{-6} - 10^{-2} M.

A partir los datos obtenidos, se empleó la representación de Stern-Volmer (A/A_0 frente a la concentración de contaminante [CE]) mediante la cual se calcularon las cinéticas de reacción entre radical hidroxilo y los seis CE seleccionados (figura 5.1.7).

A partir de este análisis y utilizando el naftaleno como compuesto patrón, dado que el valor de su constante de reacción con el radical $\text{OH}\cdot$ es conocida ($k_q = 1,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Poole J. S. *et al.* 2005)), se procedió a calcular las constantes de velocidad absoluta de la reacción del $\text{OH}\cdot$ con los CE obteniendo unos valores (tabla 5.1.2) que oscilan entre $2,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $4,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, cerca del límite de difusión en acetonitrilo ($k_{\text{diff}} = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Murov S. L. *et al.* 2009)).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

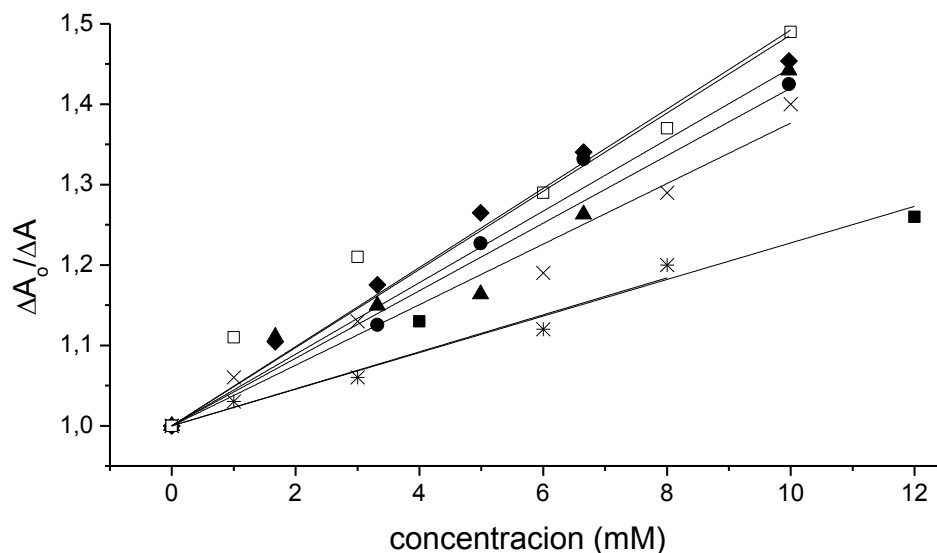


Figura 5.1.7.- Relaciones de Stern-Volmer obtenidas a partir de la relación $\Delta A_0 / \Delta A$ de la señal medida a 390 nm frente a la concentración de CE: IBUP (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●), CBZ (▲) y NAFT (■) empleado como patrón.

Tabla 5.1.2.- Constantes cinéticas de velocidad de reacción del radical $\text{OH}\cdot$ con cada CE.

CE	$k_{\text{OH}\cdot} \times 10^{-9} \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
Ibuprofeno	4,0
Acetaminofeno	2,0
Acetamiprid	4,1
Cafeína	3,1
Ácido clofíbrico	4,2
Carbamazepina	3,4

Tal y como podemos observar en la tabla 5.1.2 las constantes cinéticas de velocidad de reacción del radical $\text{OH}\cdot$ con los CE siguen la siguiente tendencia: $\text{CLOF} \geq \text{ACP} \geq \text{IBUP} > \text{CBZ} > \text{CAF} > \text{ACF}$. Si comparamos esta tendencia con la obtenida para el proceso foto-Fenton (tabla 5.1.1) podemos observar que no coincide el orden de reactividad.

5.1.4. Propuesta mecanística

A continuación se evaluó el papel del radical OH• en la fotodegradación de los CE aplicando un razonamiento cinético.

En primer lugar tenemos que la velocidad de desactivación del radical OH• teniendo en cuenta todos los caminos para su desaparición en ausencia de CE se puede calcular mediante la ecuación 5.1.1.

$$v_D = k_D[OH \bullet] \quad \text{Ec.- 5.1.1}$$

Asimismo, la velocidad de desactivación del radical OH• debida a la colisión con los CE puede obtenerse mediante la ecuación 5.1.2.

$$v_Q = k_Q[CE][OH \bullet] \quad \text{Ec.- 5.1.2}$$

De esta forma tenemos que la desaparición del radical OH• con el tiempo puede expresarse como (ecuación 5.1.3):

$$v = k_D[OH \bullet] + k_Q[CE][OH \bullet] \quad \text{Ec.- 5.1.3}$$

Por otra parte, el rendimiento cuántico para cualquier proceso primario se define como el número de eventos fotofísicos o fotoquímicos que producen un resultado determinado dividido por el número de fotones absorbidos por esa especie en el mismo tiempo (ecuación 5.1.4):

$$\Phi_i = \frac{\text{número de } i \text{ eventos}}{\text{número de fotones absorbidos}} = \frac{\text{velocidad del proceso considerado}}{\text{intensidad de la luz absorbida}} = \frac{v_i}{I_{abs}} \quad \text{Ec.- 5.1.4}$$

Así que el rendimiento cuántico para la desactivación del OH• por un CE se puede expresar como (ecuación 5.1.5):

$$\Phi_Q = \frac{k_Q[CE][OH \bullet]}{I_{abs}} \quad \text{Ec.- 5.1.5}$$

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Mientras que el rendimiento cuántico de desaparición global del radical OH• se expresaría como (ecuación 5.1.6):

$$\Phi = \frac{k_D[\text{OH}\cdot] + k_Q[\text{CE}][\text{OH}\cdot]}{I_{abs}} \quad \text{Ec.- 5.1.6}$$

La eficiencia (E) del proceso, de desactivación del OH• por reacción con un CE se puede expresar como el rendimiento cuántico de desaparición del radical OH• en ese proceso dividido por el rendimiento cuántico de desaparición por el conjunto de todos los procesos (ecuación 5.1.7).

$$E = \frac{\Phi_Q}{\Phi} = \frac{k_Q[\text{CE}][\text{OH}\cdot]}{k_D[\text{OH}\cdot] + k_Q[\text{CE}][\text{OH}\cdot]} = \frac{k_Q[\text{CE}]}{k_D + k_Q[\text{CE}]} \quad \text{Ec.- 5.1.7}$$

Los valores determinados experimentalmente para las constantes k_Q para los distintos CE empleados se sitúan en el orden de $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (tabla 5.1.2) muy cerca del límite de difusión. La constante de desactivación del OH• (k_D) se puede determinar mediante el recíproco de su tiempo de vida (valores desde 1 ns a 1 μs) en ausencia de CE.

De esta forma, la eficiencia del proceso de desaparición del radical OH• por reacción con los CE puede calcularse a partir de la ecuación 5.1.7. Así, si se considera el límite superior asumido para el tiempo de vida del OH• (1 μs), un valor aproximado de k_Q de $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, una concentración de CE de 1 μM (un valor incluso irreal en tratamientos de agua, ya que el rango de valores reales va de pocos $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), y aplicando la ecuación 5.1.7 se obtiene una eficiencia de $E = 0,001$, es decir 0,1%. Por otro lado, si el tiempo de vida del OH• se toma cerca del límite inferior (1 ns), el valor de E sería de 10^{-6} .

5.1.5. Conclusión

Tal como puede observarse en la tabla 5.1.1, a pesar de que se obtiene elevados valores de degradación de los CE, la tendencia de los resultados llevados a cabo en condiciones fotoquímicas no se corresponde con la tendencia obtenida para la reactividad del radical OH• con los CE medida en condiciones fotofísicas (tabla 5.1.2). Estos resultados junto con el análisis cinético parecen indicar que en el proceso foto-Fenton, el radical OH• no está

reaccionando exclusivamente de forma directa con los CE sino que posiblemente tras la reacción del radical OH• con otras especies presentes en la matriz acuosa, se estén generando radicales de larga vida o produciendo reacciones en cadena, que contribuyen a la degradación de los CE.

5.2. Estudio de la implicación del oxígeno singlete en la fotodegradación de contaminantes emergentes

5.2.1. Introducción

Entre las especies reactivas oxidantes que son generadas en los procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes está el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$). Esta especie es una forma del oxígeno molecular altamente reactiva. El $^1\text{O}_2$ se genera mediante un proceso de transferencia de energía empleando un fotocatalizador. De esta forma cuando un fotocatalizador (P) absorbe luz de la longitud de onda apropiada se excita alcanzando el primer estado excitado singlete ($^1P^*$). Desde este estado $^1P^*$ pasa a el estado excitado triplete ($^3P^*$) mediante un proceso de cruce intersistemas. A continuación, desde el estado triplete reacciona con el oxígeno presente en el medio generando oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$).

Uno de los fotocatalizadores empleado en este tipo de procesos, capaz de generar oxígeno singlete, es el rosa de bengala (RB). Este fotocatalizador se caracteriza por poseer una elevada eficiencia en la generación de esta especie reactiva (DeRosa M. C. *et al.* 2002; Shimizu O. *et al.* 2006). Por esta razón se ha escogido el RB para tratar de evaluar la implicación del oxígeno singlete en la fotodegradación de una mezcla de contaminantes emergentes. Asimismo, se calcularon las constantes cinéticas de reacción del $^1\text{O}_2$ con cada uno de los CE mediante métodos resueltos en el tiempo.

5.2.2. Empleo del rosa de bengala como fotocatalizador

Para estudiar la eliminación de contaminantes por medio del oxígeno singlete se irradió en el simulador solar una mezcla de 6 CE (ACF, AMOX, CAF, CBZ, ACP y CLOF) con una concentración inicial de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada uno, en presencia de rosa de bengala (concentración $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); el pH de la disolución fue de 7. Los experimentos se llevaron a cabo en un recipiente cilíndrico de Pyrex, con un volumen de muestra de 250 mL, a una temperatura de entre 30 y 35 °C y bajo agitación continua. Seguidamente se muestra (figura 5.2.1) la concentración relativa de cada CE frente al tiempo de irradiación.

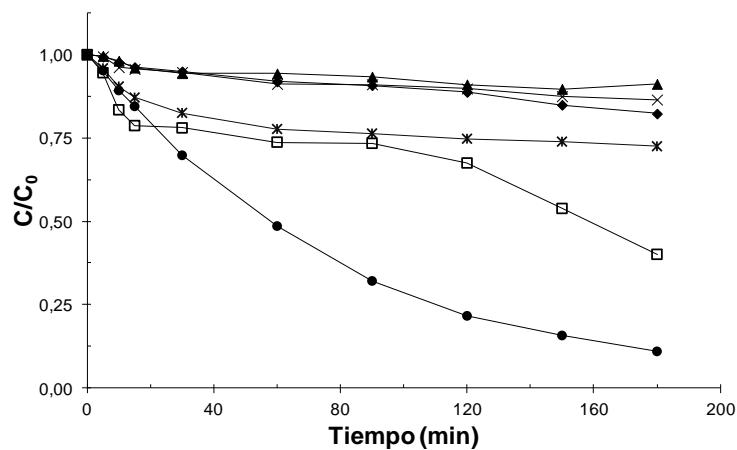


Figura 5.2.1.- Fotodegradación de una mezcla de 6 CE empleando RB como fotocatalizador a pH 7. Gráfica de concentración relativa frente a tiempo: AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[RB]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

Sin embargo, gran parte de la degradación se debe a la fotólisis directa. En la figura 5.2.2 se observan los resultados para un tiempo de tratamiento de 180 minutos en presencia y ausencia de RB y se puede comprobar que los porcentajes de degradación son semejantes en ambos casos.

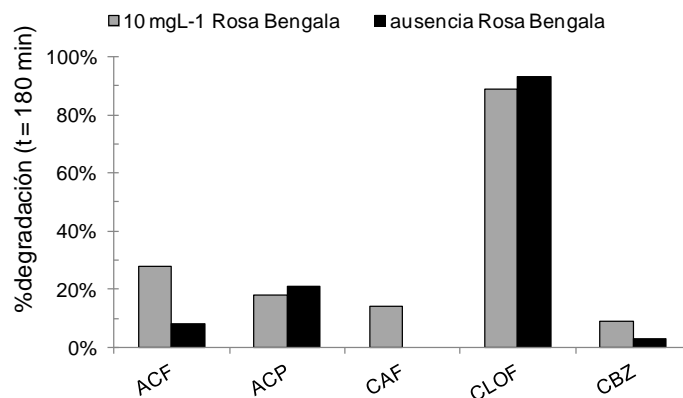
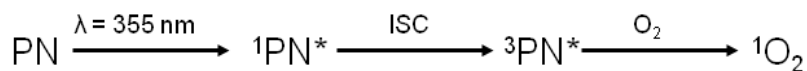


Figura 5.2.2.- Gráfica de porcentaje de degradación alcanzada para un tiempo de tratamiento de 180 minutos en ausencia y en presencia ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) de RB a pH 7.

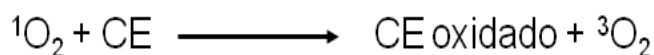
El RB solo provoca un ligero aumento de la degradación del ACF, CAF y CBZ. Este resultado parece indicar que el oxígeno singlete presenta una reactividad muy baja con los contaminantes empleados.

5.2.3. Espectroscopía de absorción transitoria

Para tratar de determinar la constante de velocidad de reacción del oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) con los CE estudiados, se llevaron a cabo una serie de experimentos fotofísicos mediante fotólisis de destello láser. Con este objetivo se generó fotoquímicamente el $^1\text{O}_2$ a partir de la irradiación de perinaftenona (PN) (esquema 5.2.1). En primer lugar, tras la irradiación a 355 nm de PN se genera el estado excitado singlete ($^1\text{PN}^*$), el cual, mediante un proceso de cruce entre sistemas, genera el estado excitado triplete ($^3\text{PN}^*$). Este estado triplete reacciona con el oxígeno molecular ($^3\text{O}_2$) disuelto en el medio mediante un proceso de transferencia de energía generando oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$). Seguidamente el $^1\text{O}_2$ generado se puede desactivar de forma natural emitiendo fosforescencia (1270 nm) con un tiempo de vida que depende del disolvente empleado (Ogilby P. R. *et al.* 1983), o por el contrario, si hay presente un compuesto en el medio (en nuestro caso cada uno de los CE) puede reaccionar a través de un proceso bimolecular (esquema 5.2.2).



Esquema 5.2.1.- Esquema de generación del oxígeno singlete a partir de la perinaftenona.



Esquema 5.2.2.- Reacción del oxígeno singlete con los CE.

De esta forma, a medida que aumenta la concentración de contaminante presente en el medio, se provoca una disminución del tiempo de vida de la señal característica de emisión del oxígeno singlete a 1270 nm (figura 5.2.3).

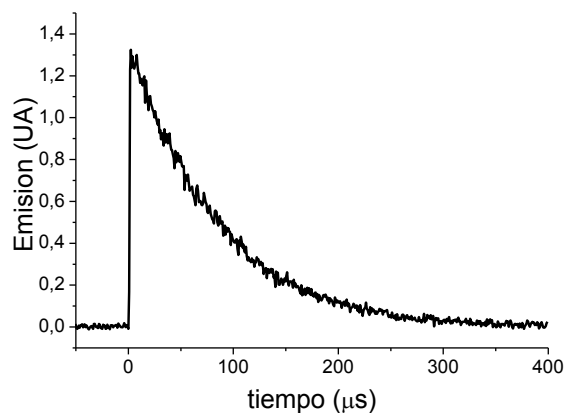


Figura 5.2.3.- Señal de emisión del oxígeno singlete a 1270 nm.

En las figuras 5.2.4.a a 5.2.4.e se observa la evolución de la señal de emisión a 1270 nm frente al tiempo para una disolución saturada de PN en acetonitrilo (absorbancia de 0,3 a la longitud de excitación de 355 nm) en presencia de cantidades crecientes de cada uno de los contaminantes. La concentración de los contaminantes varió de $0,1 \cdot 10^{-3}$ M hasta $4,6 \cdot 10^{-3}$ M.

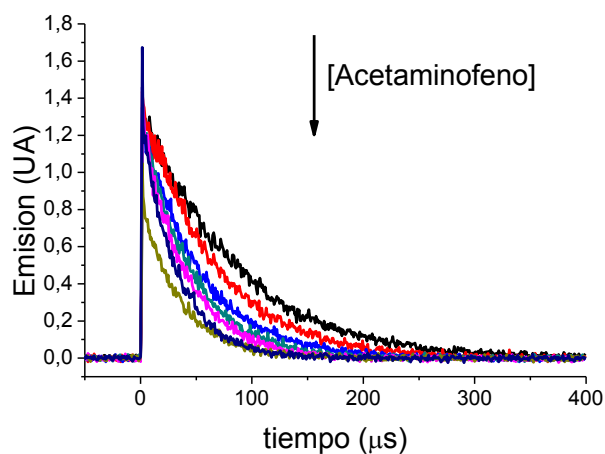


Figura 5.2.4.a.- Desactivación de la señal de emisión a 1270 nm en presencia de cantidades crecientes de acetaminofeno.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

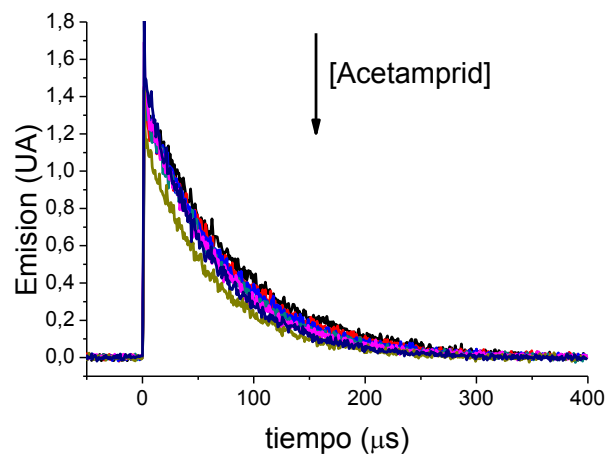


Figura 5.2.4.b.- Desactivación de la señal de emisión a 1270 nm en presencia de cantidades crecientes de acetamprid.

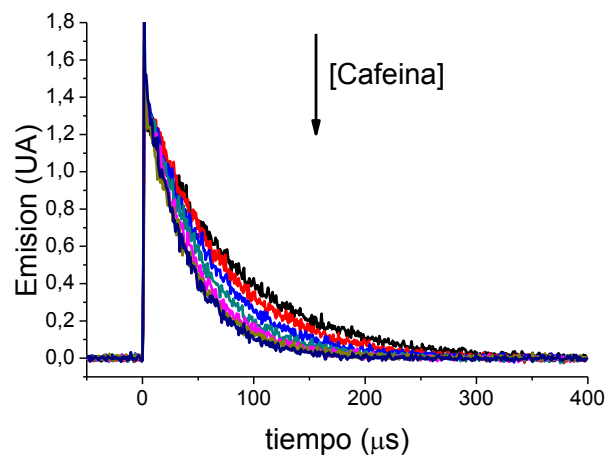


Figura 5.2.4.c.- Desactivación de la señal de emisión a 1270 nm en presencia de cantidades crecientes de cafeína.

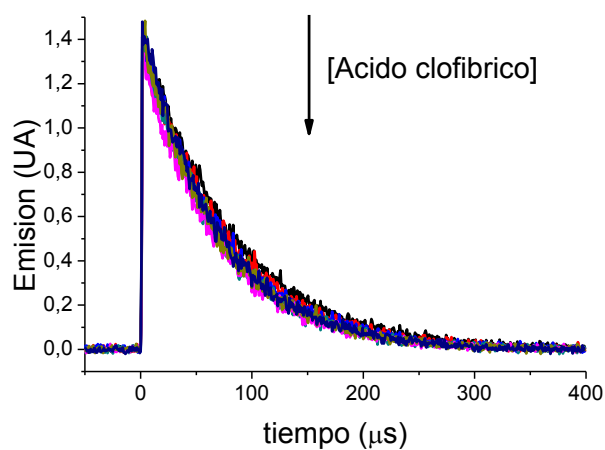


Figura 5.2.4.d.- Desactivación de la señal de emisión a 1270 nm en presencia de cantidades crecientes de ácido clofibrico.

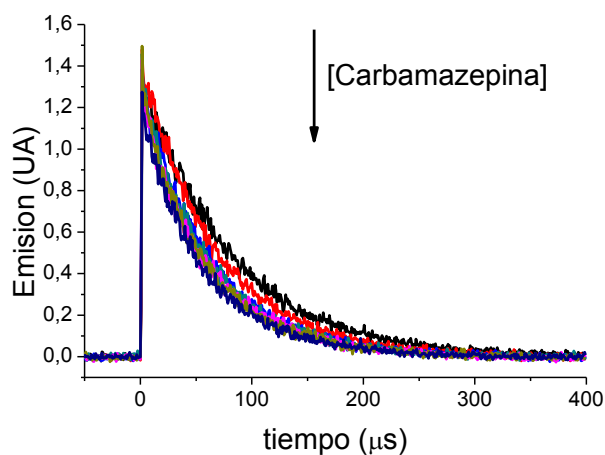


Figura 5.2.4.e.- Desactivación de la señal de emisión a 1270 nm en presencia de cantidades crecientes de carbamazepina.

A continuación, (figuras 5.2.5.a a 5.2.5.e) se representó la inversa del tiempo de vida de cada traza frente a la concentración de CE, de acuerdo con las relación de Stern-Volmer (apartado 4.5.8), de forma que el valor de la pendiente se corresponde con la constante

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

cinética de velocidad absoluta ($k_{^1O_2}$) de la reacción del oxígeno singlete con cada uno de los CE.

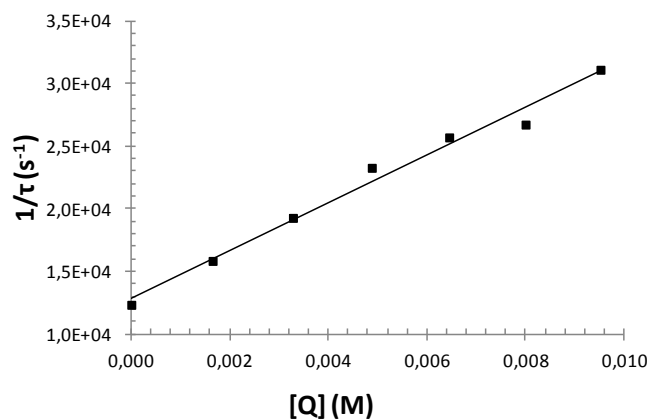


Figura 5.2.5.a.- Inversa del tiempo de vida del 1O_2 frente a concentración de acetaminofeno.

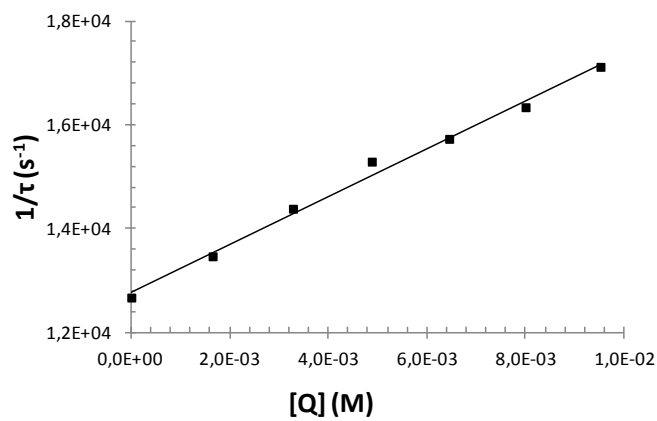


Figura 5.2.5.b.- Inversa del tiempo de vida del 1O_2 frente a concentración de acetamiprid.

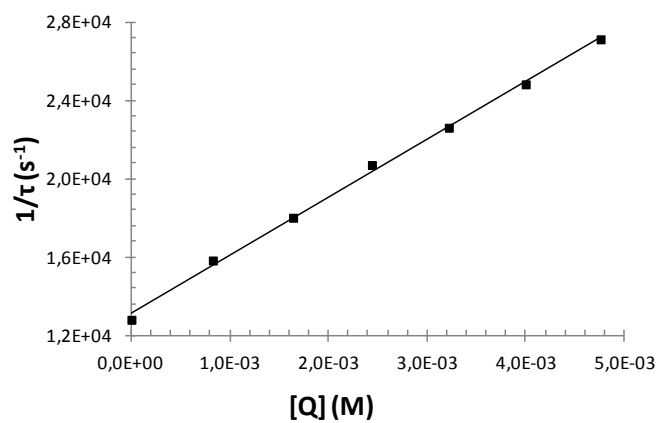


Figura 5.2.5.c.- Inversa del tiempo de vida del $^1\text{O}_2$ frente a concentración de cafeína.

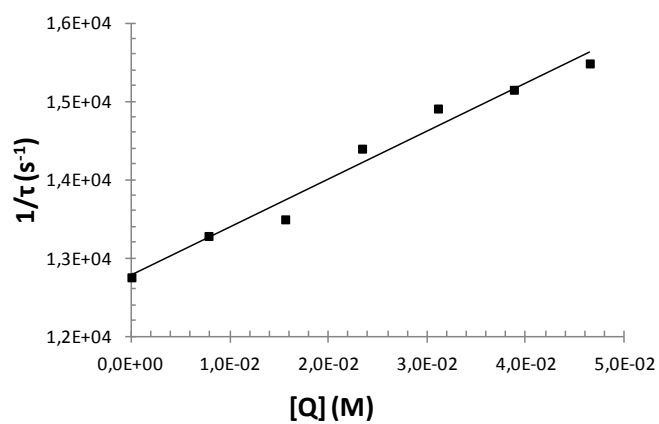


Figura 5.2.5.d.- Inversa del tiempo de vida del $^1\text{O}_2$ frente a concentración de ácido clofibrico.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

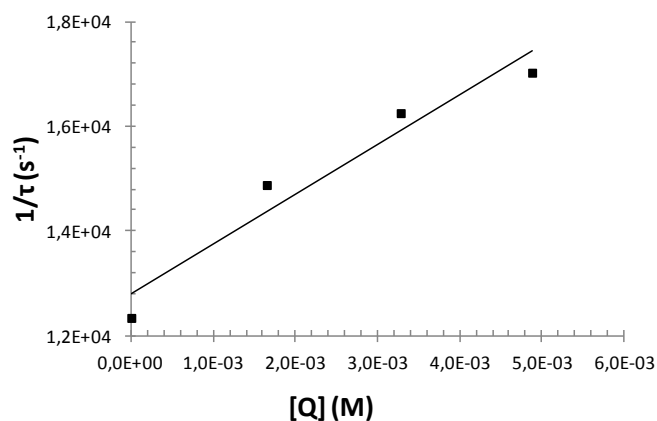


Figura 5.2.5.e.- Inversa del tiempo de vida del 1O_2 frente a concentración de carbamazepina.

Tabla 5.2.1.- Constantes cinéticas de velocidad de la reacción del 1O_2 con cada CE.

CE	$k_{^1O_2}$ (M ⁻¹ s ⁻¹)
Acetaminofeno	$1,9 \cdot 10^6$
Acetamiprid	$4,6 \cdot 10^5$
Cafeína	$2,9 \cdot 10^6$
Ácido clofibrico	$6,2 \cdot 10^4$
Carbamazepina	$9,5 \cdot 10^5$

Según los resultados obtenidos para las constantes cinéticas absolutas ($k_{^1O_2}$), el orden de reactividad es: CAF \geq ACF > ACP > CLOF > CBZ. Si comparamos las constantes cinéticas de reacción del oxígeno singlete con los CE con las que se obtuvieron en el caso del radical hidroxilo (apartado 5.1) observamos que en este caso los valores se sitúan entre tres y cinco órdenes de magnitud por debajo de éstas.

5.2.4. Propuesta mecanística

Aplicando el mismo razonamiento cinético que se empleó en el apartado anterior para el caso del radical OH• (apartado 5.1.4 de la presente Tesis Doctoral), se puede evaluar el papel del oxígeno singlete en la fotodegradación de los contaminantes.

Tal y como se explicó en el apartado 5.1.4, podemos calcular la eficiencia (E) del proceso de desactivación del $^1\text{O}_2$ por reacción con un CE como el rendimiento cuántico de desaparición del $^1\text{O}_2$ en ese proceso dividido por el conjunto de todos los procesos de desactivación (ecuación 5.2.1).

$$E = \frac{\Phi_Q}{\Phi} = \frac{k_{^1\text{O}_2}[\text{CE}][^1\text{O}_2]}{k_D[^1\text{O}_2] + k_{^1\text{O}_2}[\text{CE}][^1\text{O}_2]} = \frac{k_{^1\text{O}_2}[\text{CE}]}{k_D + k_{^1\text{O}_2}[\text{CE}]} \quad \text{Ec.- 5.2.1}$$

Los valores determinados experimentalmente para las constantes de desactivación del oxígeno singlete ($k_{^1\text{O}_2}$) para los distintos CE empleados se sitúan en el orden entre 10^6 y $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (tabla 5.2.1). La constante de desactivación del $^1\text{O}_2$ (k_D) se puede determinar mediante el recíproco de su tiempo de vida en ausencia de CE. Los valores observados en bibliografía para el tiempo de vida del oxígeno singlete en acetonitrilo varían en un intervalo desde 61 a 68 μs (Ogilby P. R. *et al.* 1983).

De esta forma se puede calcular la eficiencia del proceso de desaparición del oxígeno singlete por reacción con los CE. Así, aplicando la ecuación 5.2.1 y considerando el límite superior asumido para el tiempo de vida del $^1\text{O}_2$ (68 μs), un valor aproximado de $k_{^1\text{O}_2}$ de $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, una concentración de CE de 1 μM (considerando el valor más favorable, ya que el rango de valores reales va de pocos $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), se obtiene una eficiencia valor de $E = 0,00007$, es decir 0,07%.

5.2.5. Conclusión

La poca reactividad mostrada por el rosa de bengala frente a los CE observada en los experimentos fotoquímicos (figura 5.2.2), unido a los bajos valores obtenidos para las constantes de reactividad del oxígeno singlete obtenidas mediante los experimentos fotofísicos (tabla 5.2.1) y a la baja eficiencia del proceso mostrada mediante el análisis cinético nos indica que la degradación de estos contaminantes mediante reacción con oxígeno singlete a estas concentraciones es muy ineficiente.

5.3. Fotodegradación utilizando TPP⁺ como fotocatalizador de transferencia electrónica

5.3.1. Introducción

Otro de los posibles mecanismos de actuación de los procesos de oxidación avanzada es la transferencia electrónica. Entre los AOP que actúan a través este mecanismo destaca el empleo de sales de 2,4,6-trifenilpirilio (TPP⁺) (Miranda M. A. *et al.* 1994). Estos fotocatalizadores orgánicos han demostrado ser efectivos en la fotooxidación de diversos compuestos actuando en fase homogénea (Miranda M. A. *et al.* 2000; Marin M. L. *et al.* 2012; Miró P. *et al.* 2013), así como soportados en distintos materiales como zeolitas (Alvaro M. *et al.* 2004; Cojocarú B. *et al.* 2008), gel de sílice (Miranda M. A. *et al.* 2002) o sepiolitas (Arques A. *et al.* 2007b; Marin M. L. *et al.* 2011).

Con estos antecedentes, se pretende elucidar la posible implicación del proceso de transferencia electrónica en la fotodegradación de la mezcla de CE (ACF, AMOX, CAF, ACP, CBZ y CLOF) empleando TPP⁺ como fotocatalizador. Además se estudiará la implicación de los estados excitados singlete y triplete del TPP⁺ así como la posible formación de complejos con los CE.

5.3.2. Irradiación en presencia de TPP⁺

En primer lugar se irradió en simulador solar una disolución de 6 CE (ACF, AMOX, CAF, ACP, CBZ y CLOF) a una concentración de 5 mg·L⁻¹, en presencia de 10 mg·L⁻¹ de TPP⁺, a un pH de 3. En la figura 5.3.1 se muestran la variación de concentración relativa obtenida frente al tiempo de tratamiento. Tal como puede observarse, tras 90 minutos de tratamiento se logran degradar tanto el acetaminofeno como el clofibrico, y se alcanza un 50% de degradación para la amoxicilina.

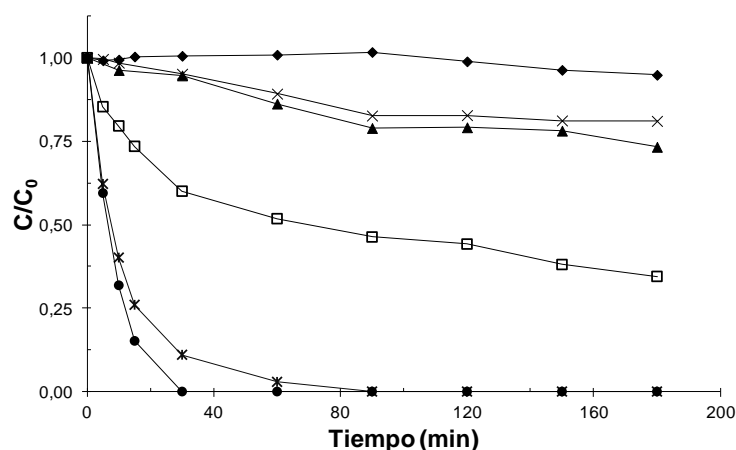


Figura 5.3.1.- Concentración relativa frente a tiempo para la degradación de AMOX (□), ACF (✱), ACP (♠), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲) en presencia de TPP⁺ a pH 3. [CE]₀ = 5 mg L⁻¹; [TPP⁺]₀ = 10 mg L⁻¹.

5.3.3. Participación del estado excitado singlete del TPP⁺ en el mecanismo de transferencia electrónica

En primer lugar se evaluó la posible participación del estado excitado singlete del TPP⁺ en la fotodegradación. Para ello se estudió la desactivación de la emisión de fluorescencia en presencia de cada uno de los 5 CE. En estos ensayos se descartó el empleo de la amoxicilina, debido a que este compuesto no podía ser disuelto en acetonitrilo a las concentraciones necesarias para realizar los experimentos. Se registró el espectro de emisión de fluorescencia del TPP⁺ disuelto en acetonitrilo en condiciones anaeróbicas en presencia de cantidades crecientes de contaminante. En las figuras 5.3.2.a - 5.3.2.e, podemos observar como a medida que aumenta la cantidad de contaminante se produce una disminución de la señal de fluorescencia del TPP⁺. Este efecto puede atribuirse a la interacción entre el estado excitado singlete del TPP⁺ y el contaminante que despuebla el estado excitado singlete y como resultado inhibe su fluorescencia a medida que aumenta la concentración de contaminante. Otro fenómeno que podría explicar este efecto es una interacción entre el TPP⁺ en el estado fundamental y el contaminante de forma que se

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

produce una disminución de la intensidad de la emisión dado que un menor número de moléculas de TPP⁺ llegan al estado excitado singlete.

A continuación se realizó el ajuste de los resultados experimentales aplicando la relación de Stern-Volmer, tal y como se describió anteriormente en el apartado 4.5.8. A partir del valor de la pendiente (K_{SV}) obtenido tras el ajuste lineal de Stern-Volmer y utilizando el dato conocido del tiempo de vida del estado excitado singlete τ_s (4,4 ns (Marin M. L. *et al.* 2012)), podemos obtener el valor de la constante bimolecular de desactivación entre el estado excitado del TPP⁺ y el CE (k_q). La constante bimolecular de desactivación es un parámetro que indica la eficiencia con la que se está produciendo la transferencia electrónica entre el estado excitado del fotocatalizador y el sustrato.

Seguidamente se muestran los resultados obtenidos en el caso del ACF, ACP, CAF, CLOF y CBZ (figuras 5.3.3.a a 5.3.3.e).

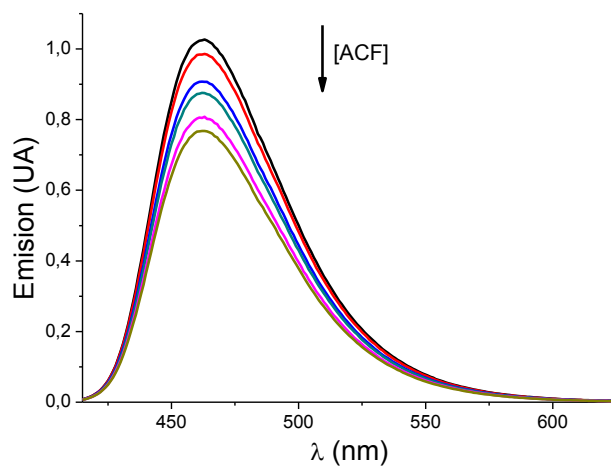


Figura 5.3.2.a.- Espectro de fluorescencia del TPP⁺ en acetonitrilo con cantidades crecientes de acetaminofeno en condiciones anaeróbicas.

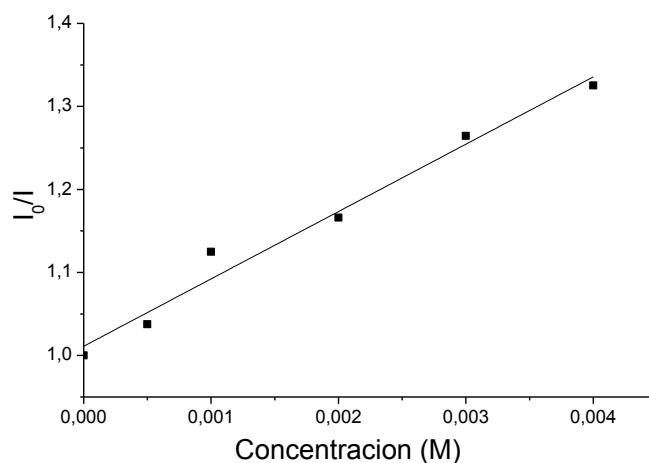


Figura 5.3.3.a.- Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia de TPP⁺ en acetonitrilo con acetaminofeno.

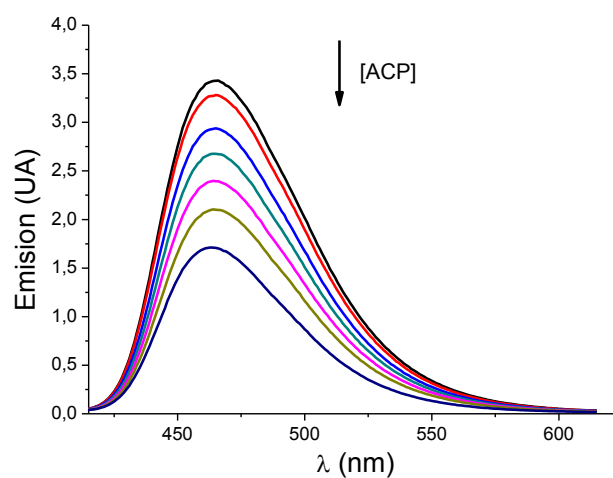


Figura 5.3.2.b.- Espectro de fluorescencia del TPP⁺ en acetonitrilo con cantidades crecientes de acetamiprid en condiciones anaeróbicas.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

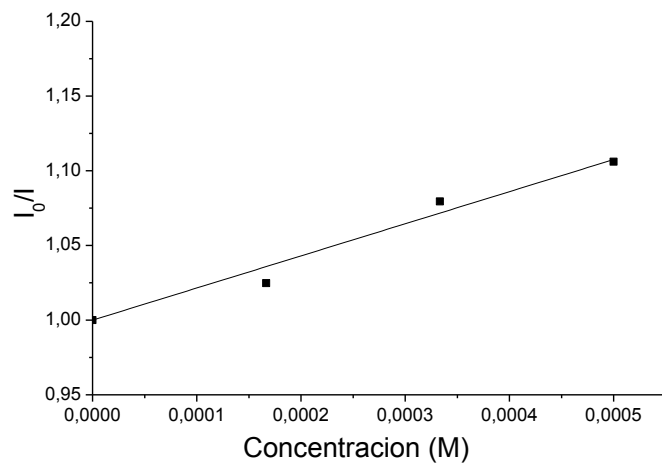


Figura 5.3.3.b.- Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia de TPP⁺ en acetonitrilo con acetamiprid.

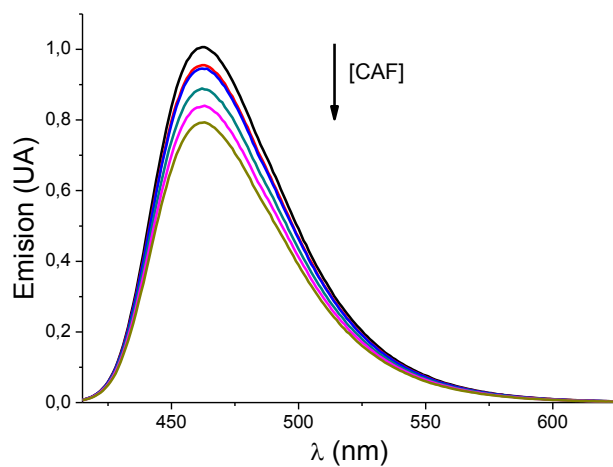


Figura 5.3.2.c.- Espectro de fluorescencia del TPP⁺ en acetonitrilo con cantidades crecientes de cafeína en condiciones anaeróbicas.

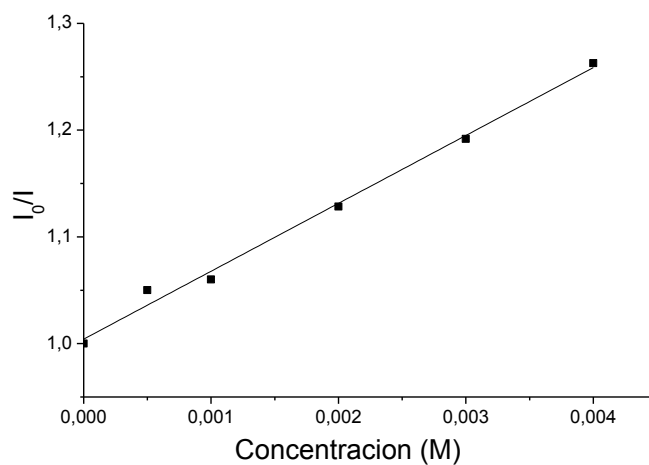


Figura 5.3.3.c.- Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia de TPP⁺ en acetonitrilo con cafeína.

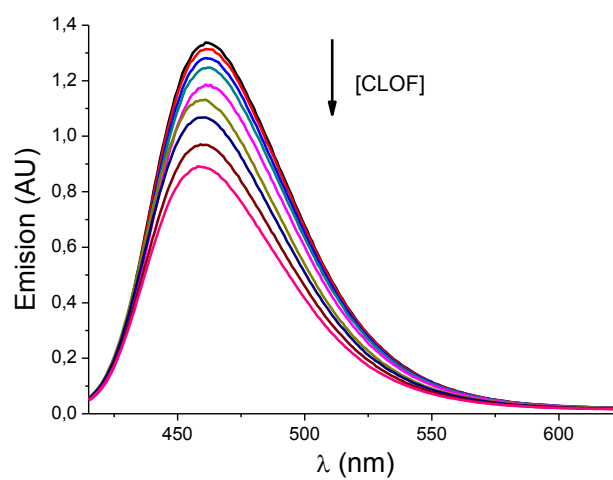


Figura 5.3.2.d.- Espectro de fluorescencia del TPP⁺ en acetonitrilo con cantidades crecientes de ácido clofibrico en condiciones anaeróbicas.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

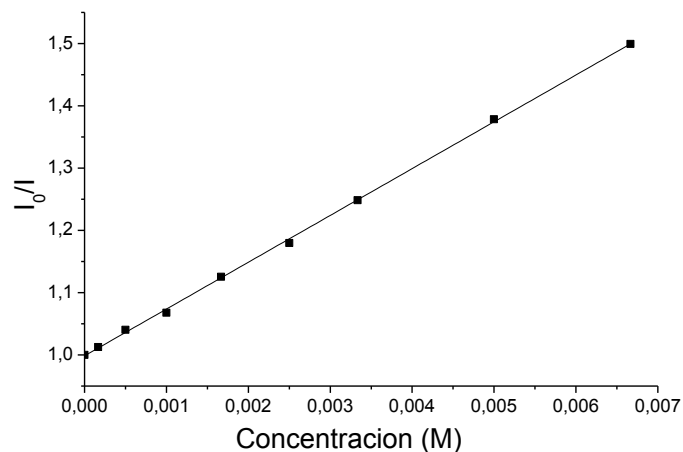


Figura 5.3.3.d.- Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia de TPP⁺ en acetonitrilo con ácido clofibrico.

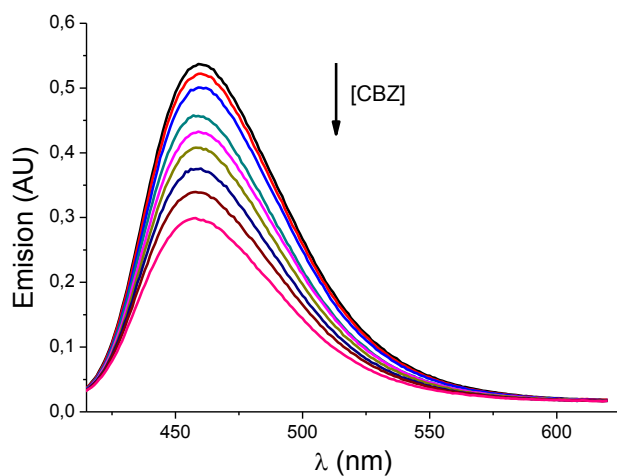


Figura 5.3.2.e.- Espectro de fluorescencia del TPP⁺ en acetonitrilo con cantidades crecientes de carbamazepina en condiciones anaeróbicas.

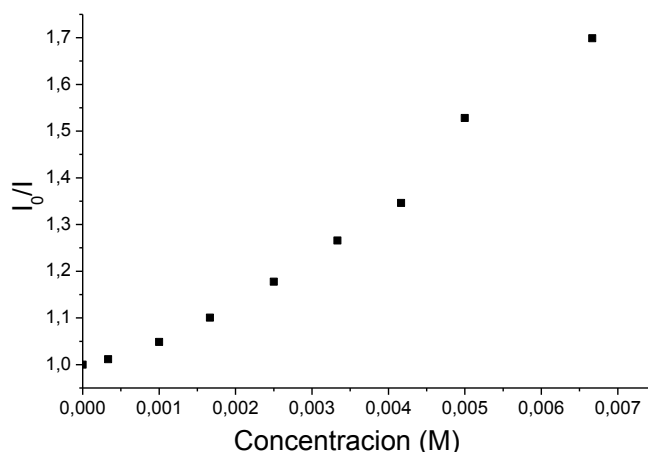


Figura 5.3.3.e.- Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia de TPP⁺ en acetonitrilo con carbamazepina.

En la tabla 5.3.1 se muestran los valores de las k_q obtenidas para cada uno de los contaminantes. Como se puede observar, en todos los casos la desactivación fue muy eficiente con valores cercanos a $1,9 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que es el valor de la constante de difusión en acetonitrilo (Murov S. L. *et al.* 2009).

Tabla 5.3.1.- Tabla de valores de las constantes de desactivación de fluorescencia de TPP⁺ K_{SV} (M^{-1}) y k_q ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) obtenidas a partir de los experimentos realizados en estado estacionario para cada uno de los contaminantes empleados.

Contaminante	Constantes de Stern-Volmer (K_{SV} , M^{-1})	Constantes de desactivación (k_q , $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Acetaminofeno	85,0	$1,9 \cdot 10^{10}$
Acetamiprid	215,0	$4,8 \cdot 10^{10}$
Cafeína	65,1	$1,5 \cdot 10^{10}$
Acido clofíbrico	78,8	$1,8 \cdot 10^{10}$
Carbamazepina	-	-

Puesto que se observó una disminución en la intensidad de emisión de fluorescencia del TPP⁺ con concentraciones crecientes de contaminantes se procedió a investigar la desactivación de la fluorescencia mediante espectroscopía en tiempo resuelto (figuras

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

5.3.4.a a 5.3.4.e). Si el estado excitado singlete es el responsable de la disminución de la emisión se debe observar, además, que el tiempo de vida del estado singlete del TPP⁺ disminuye cuando realizamos las adiciones crecientes de contaminante. Si representamos la inversa del tiempo de vida observado frente a la concentración de contaminante, de la pendiente de su ajuste lineal se extrae directamente la constante bimolecular de desactivación, k_{qS} (tabla 5.3.2).

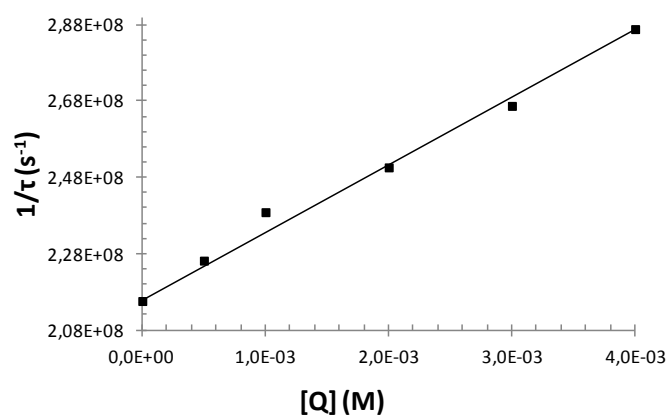


Figura 5.3.4.a.- Inversa del tiempo de vida del singlete de TPP⁺ frente a concentración de acetaminofeno.

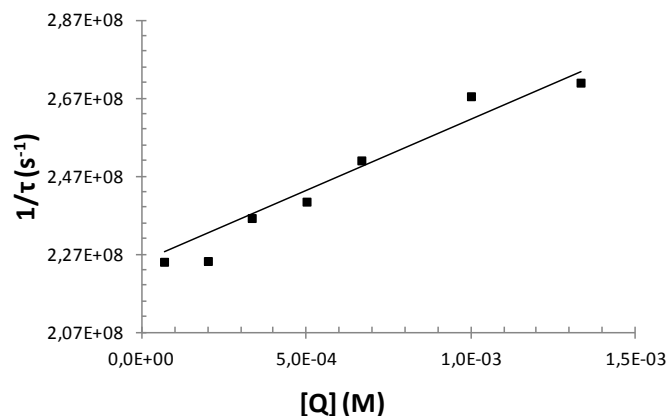


Figura 5.3.4.b.- Inversa del tiempo de vida del singlete de TPP⁺ frente a concentración de acetamiprid.

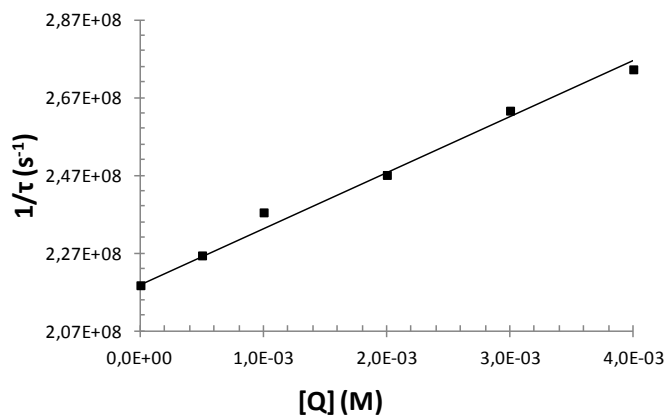


Figura 5.3.4.c.- Inversa del tiempo de vida del singlete de TPP* frente a concentración de cafeína.

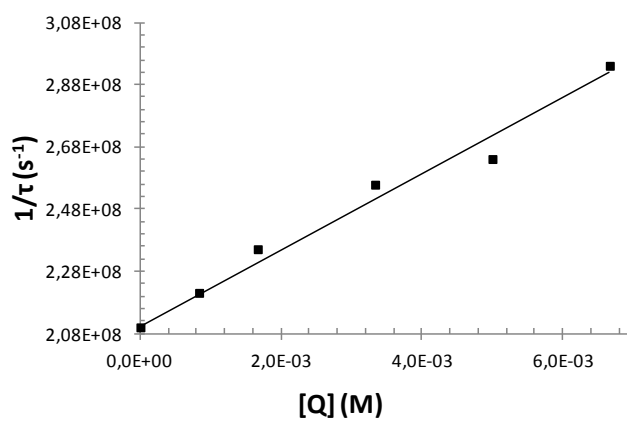


Figura 5.3.4.d.- Inversa del tiempo de vida del singlete de TPP* frente a concentración de ácido clorídrico.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

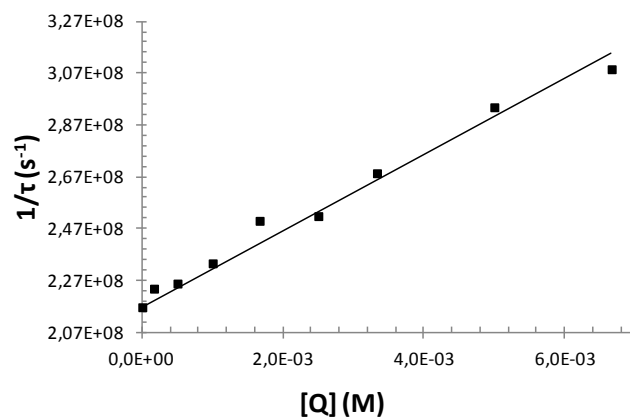


Figura 5.3.4.e.- Inversa del tiempo de vida del singlete de TPP⁺ frente a concentración de carbamazepina.

Tabla 5.3.2.- Tabla de valores de las constantes de desactivación de fluorescencia de TPP⁺ (k_{qS}) obtenidos a partir de los experimentos en tiempo resuelto para cada uno de los contaminantes empleados.

Contaminante	Constantes de desactivación (k_{qS} , M ⁻¹ s ⁻¹)
Acetaminofeno	$1,8 \cdot 10^{10}$
Acetamiprid	$3,6 \cdot 10^{10}$
Cafeína	$1,4 \cdot 10^{10}$
Acido clofibrico	$1,2 \cdot 10^{10}$
Carbamazepina	$1,5 \cdot 10^{10}$

Este hecho nos permite decir que la desactivación del estado excitado singlete del TPP⁺ observada en los experimentos en estado estacionario es fundamentalmente dinámica. Finalmente, el hecho de que la carbamazepina en estado estacionario presente una relación no lineal, nos indica que posiblemente haya formación de complejos en estado fundamental, los cuales serían los responsables parcialmente de la desactivación observada.

5.3.4. Posible formación de complejos entre TPP⁺ y CE

A continuación se emplearon las representaciones de Job's para comprobar la formación de complejos entre la carbamazepina y el TPP⁺. Para ello, tal como se detalla en el apartado 4.5.9, se analizaron los cambios de absorbancia frente a la fracción molar de contaminante manteniendo la concentración total [TPP⁺+Contaminante] constante a un valor inferior al que hipotéticamente tendría la constante (en este caso se eligió 50 μM) (figura 5.3.5). De esta forma, mediante la obtención del punto de inflexión de la grafica obtenida podemos obtener la estequiometría del complejo (MacCarthy P. 1978; Huang C. Y. 1982). Como podemos observar en la gráfica de Job's obtenida, el punto de inflexión se sitúa sobre 0,5 por lo que se puede decir que la estequiometría del complejo es 1:1.

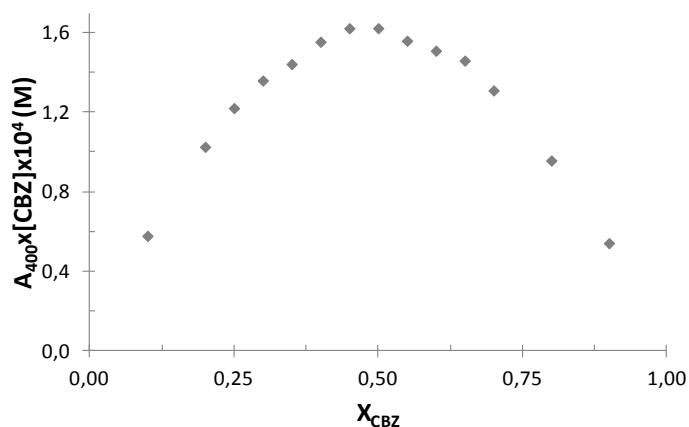


Figura 5.3.5.- Gráfico de Job's para carbamazepina a una concentración total ([TPP⁺+Contaminante]) de 50 μM.

Seguidamente, se determinó la constante de equilibrio de formación de complejos entre la carbamazepina y el TPP⁺ en base a la relación de Benesi-Hildebrand (Benesi H. A. *et al.* 1949; Nigam S. *et al.* 1996) tal y como se detalla en el apartado 4.5.10 (ecuación 5.3.5).

$$\frac{1}{I_0 - I} = \frac{1}{I_0} + \frac{1}{I_0 K [Q]}$$

Ec.-5.3.5

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Donde I_0 , y I son las intensidades de emisión en ausencia y tras cada adición de contaminante, respectivamente.

Se representó $1/(I_0-I)$ frente a $1/[Q]$ y se obtuvo el valor de la constante de complejación K mediante la relación entre la pendiente y la ordenada en el origen, de los ajustes lineales de la gráfica de Benesi-Hildebrand (figura 5.3.6) que resultó ser de 71 M^{-1} .

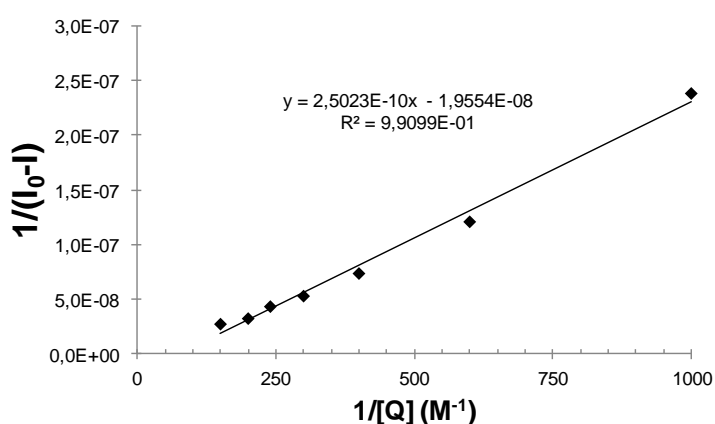


Figura 5.3.6.- Gráfica de Benesi-Hildebrand para la carbamazepina.

5.3.5. Participación del estado excitado triplete del TPP⁺ en el mecanismo de transferencia electrónica

Seguidamente pasamos a investigar la posible participación del estado excitado triplete del TPP⁺ mediante experimentos de fotólisis de destello láser. Para ello partimos de una disolución de TPP⁺ en acetonitrilo en condiciones anaeróbicas. Esta disolución se excitó a 355 nm de forma que se obtuvo el espectro de absorción transitorio entre 400 y 800 nm que puede ser atribuido a la banda de absorción triplete-triplete (Miranda M. A. *et al.* 1994) (figura 5.3.7).

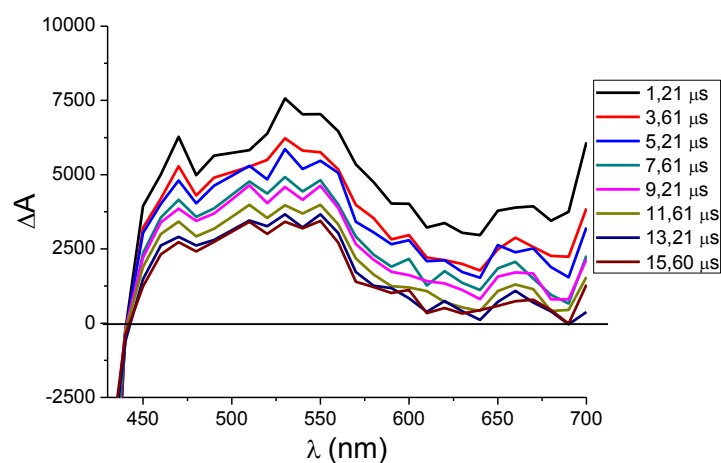


Figura 5.3.7.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una solución anaeróbica de TPP* en acetonitrilo.

A continuación, con objeto de investigar la participación del estado triplete del pirilio en la fotodegradación de los contaminantes, se siguió la evolución de la señal debida a la desactivación del estado triplete (en esta ocasión se registró la desactivación a $\lambda = 470$ nm) y en paralelo la aparición del radical piranilo ($\lambda = 550$ nm) en presencia de concentraciones crecientes de cada uno de los contaminantes mencionados con anterioridad, en acetonitrilo en condiciones anaeróbicas.

Como se aprecia en las figuras 5.3.8.a a 5.3.8.e, se produce una disminución del tiempo de vida de la señal correspondiente al estado excitado triplete, en todos los casos. Asimismo, paralelamente se produjo un aumento de la señal de 550 nm correspondiente al radical piranilo (figuras 5.3.9.a a 5.3.9.e).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

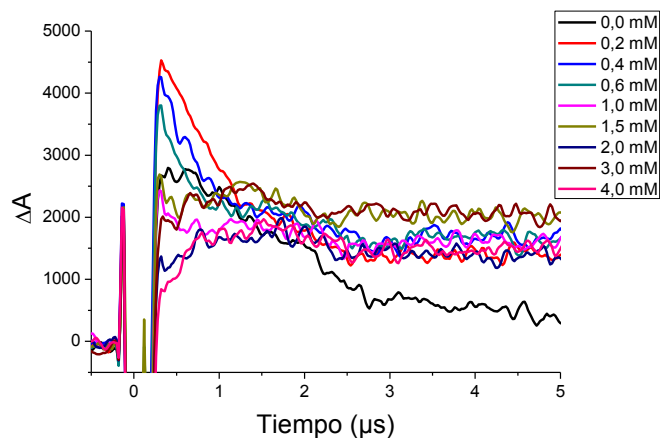


Figura 5.3.8.a.- Gráfica de evolución del triplete de TPP⁺ (monitorizado a $\lambda = 470$ nm) con concentraciones crecientes de acetaminofeno.

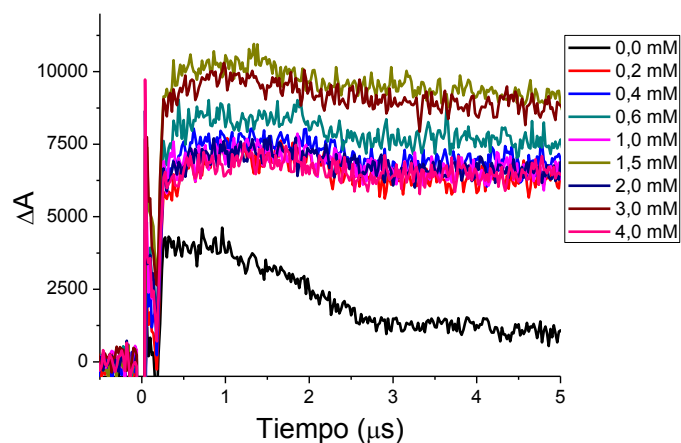


Figura 5.3.9.a.- Gráficas de evolución de la señal correspondiente al radical piranilo ($\lambda = 550$ nm) con concentraciones crecientes de acetaminofeno.

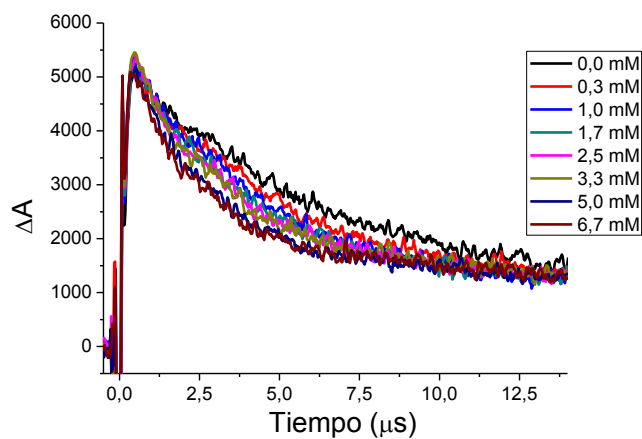


Figura 5.3.8.b.- Gráfica de evolución del triplete de TPP⁺ (monitorizado a $\lambda = 470 \text{ nm}$) con concentraciones crecientes de acetamiprid.

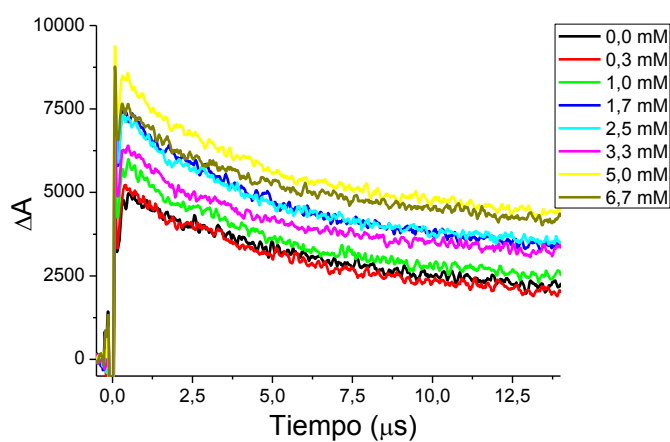


Figura 5.3.9.b.- Gráficas de evolución de la señal correspondiente al radical piranilo ($\lambda = 550 \text{ nm}$) con concentraciones crecientes de acetamiprid.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

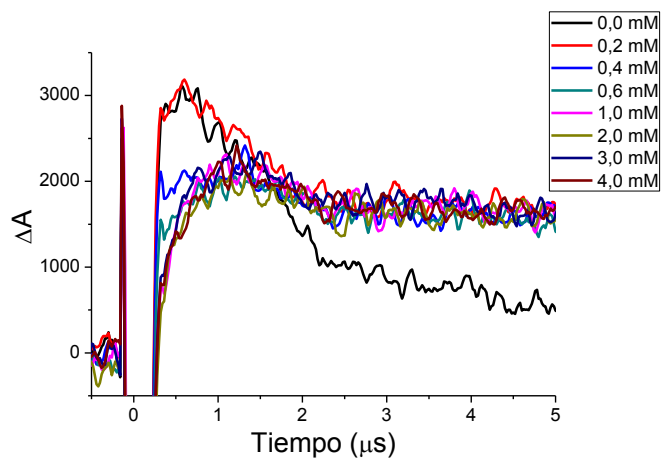


Figura 5.3.8.c.- Gráfica de evolución del triplete de TPP⁺ (monitoreado a $\lambda = 470$ nm) con concentraciones crecientes de cafeína.

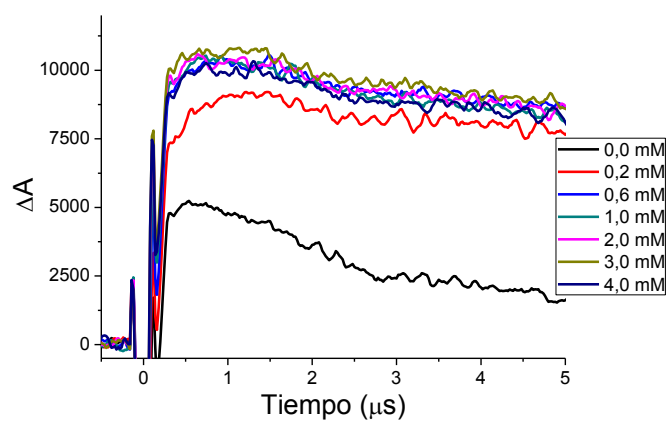


Figura 5.3.9.c.- Gráficas de evolución de la señal correspondiente al radical piranilo ($\lambda = 550$ nm) con concentraciones crecientes de cafeína.

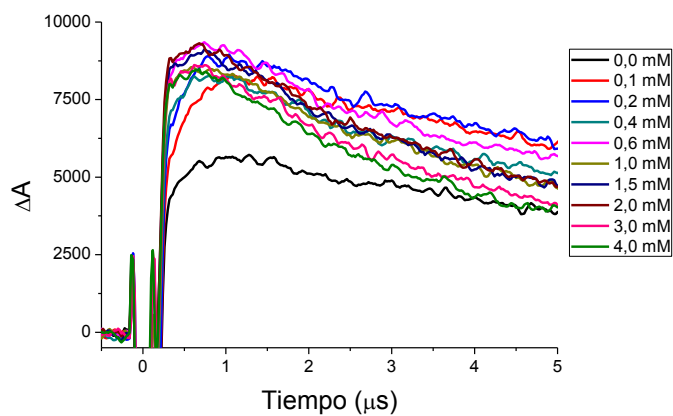


Figura 5.3.8.d.- Gráfica de evolución del triplete de TPP⁺ (monitorizado a $\lambda = 470$ nm) con concentraciones crecientes de ácido clofíbrico.

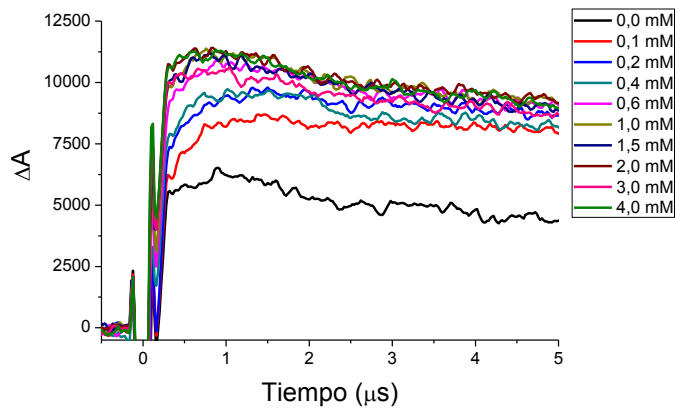


Figura 5.3.9.d.- Gráfica de evolución de la señal correspondiente al radical piranilo ($\lambda = 550$ nm) con concentraciones crecientes de ácido clofíbrico.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

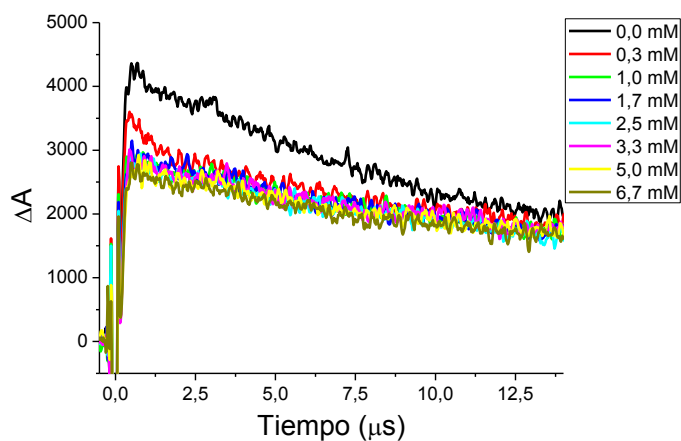


Figura 5.3.8.e.- Gráficas de evolución del triplete de TPP⁺ (monitorizado a $\lambda = 470$ nm) con concentraciones crecientes de carbamazepina.

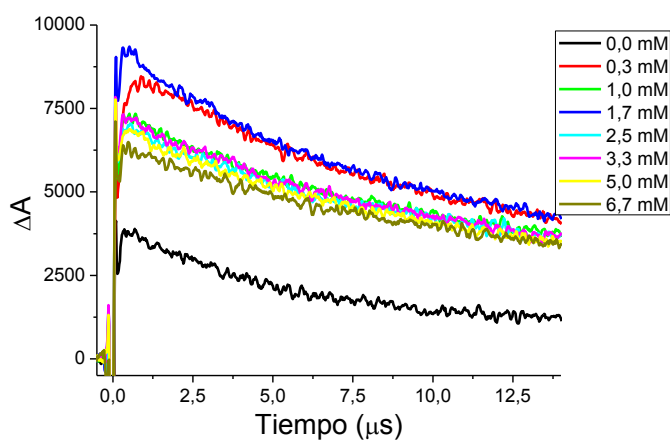


Figura 5.3.9.e.- Gráficas de evolución de la señal correspondiente al radical piranilo ($\lambda = 550$ nm) con concentraciones crecientes de carbamazepina.

Seguidamente se ajustó el decrecimiento del tiempo de vida del triplete con las relaciones de Stern-Volmer (apartado 4.5.8) y se obtuvieron las constantes de desactivación (tabla 5.3.3). Los elevados valores obtenidos para las constantes indican que los CE reaccionan con el TPP⁺ desde su estado excitado triplete.

Tabla 5.3.3.- Tabla de valores de las constantes de desactivación k_{qT} del triplete de TPP⁺ para cada uno de los contaminantes empleados.

Contaminantes	Constantes de desactivación del triplete	
	$(k_{qT}, M^{-1}\cdot s^{-1})$	
Acetaminofeno	$2,2\cdot 10^8$	
Acetamiprid	$5,6\cdot 10^7$	
Cafeína	$1,9\cdot 10^9$	
Ácido clofibrico	$4,5\cdot 10^7$	
Carbamazepina	$1,9\cdot 10^9$	

A continuación se tomó el espectro de absorción transitorio entre 400 y 800 nm del TPP⁺ en presencia de la concentración máxima empleada para cada uno de los CE (ACF, ACP, CAF, CLOF y CBZ). Tras la desactivación del triplete, se observa la banda característica del radical piranilo ($\lambda_{max} = 550$) como puede observarse en las figuras siguientes (figuras 5.3.10.a a 5.3.10.e) lo cual demuestra que la transferencia electrónica ha tenido lugar.

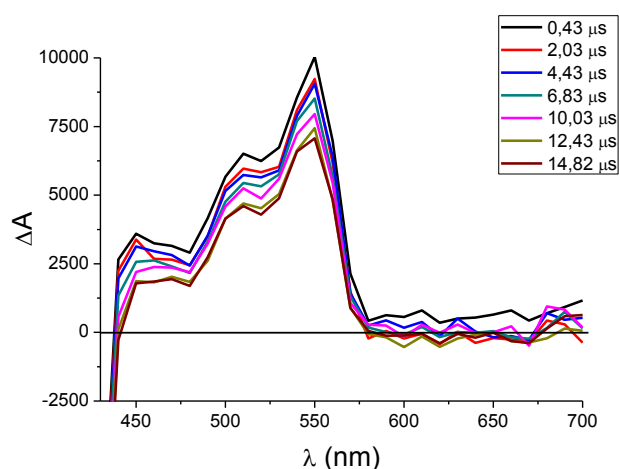


Figura 5.3.10.a.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una solución anaeróbica de TPP⁺ en acetonitrilo en presencia de acetaminofeno. $[ACF] = 4,0\cdot 10^{-3}$ M.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

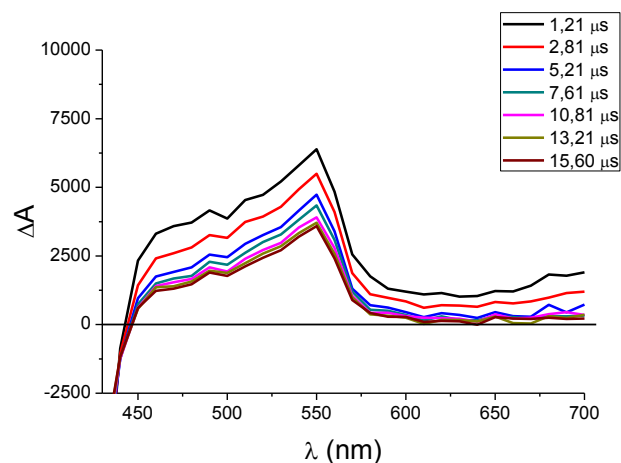


Figura 5.3.10.b.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una solución anaeróbica de TPP⁺ en acetonitrilo en presencia de acetamiprid. [ACP] = $6,7 \cdot 10^{-3}$ M.

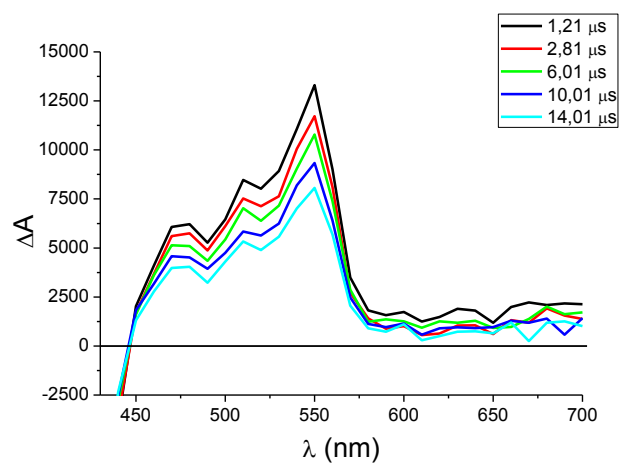


Figura 5.3.10.c.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una solución anaeróbica de TPP⁺ en acetonitrilo en presencia de cafeína. [CAF] = $4,0 \cdot 10^{-3}$ M.

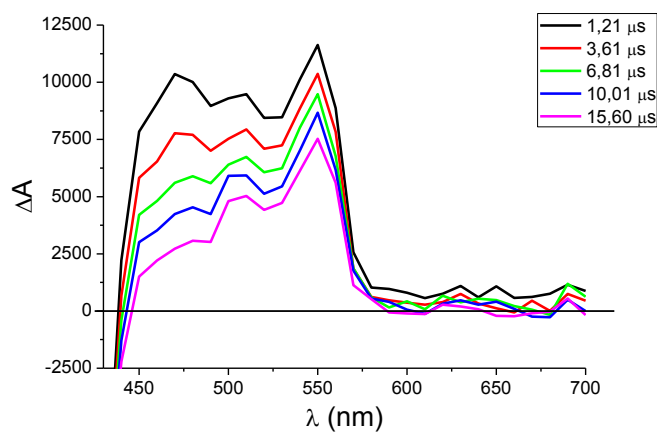


Figura 5.3.10.d.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una solución anaeróbica de TPP⁺ en acetonitrilo en presencia de ácido clofíbrico. [CLOF] = $4,0 \cdot 10^{-3}$ M.

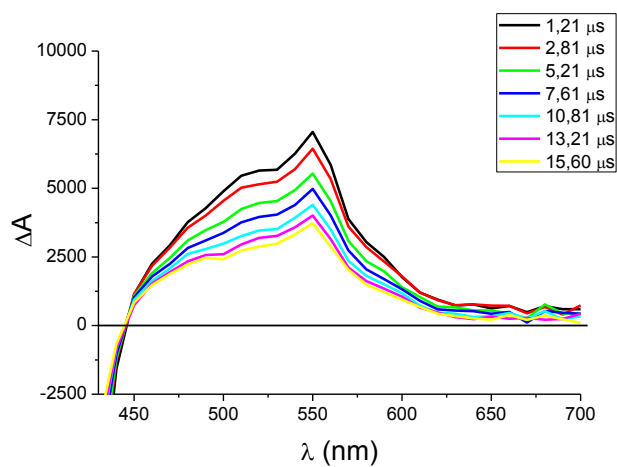
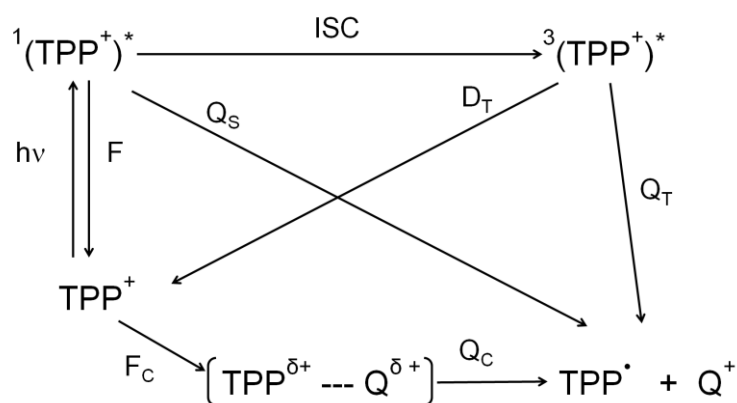


Figura 5.3.10.e.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una solución anaeróbica de TPP⁺ en acetonitrilo en presencia de carbamazepina. [CBZ] = $6,7 \cdot 10^{-3}$ M.

5.3.6. Cálculo de las contribuciones de cada uno de los caminos de desactivación

Los resultados observados en los experimentos de fluorescencia, los experimentos de Job's junto con los ajustes acorde a la relación de Benesi-Hildebrand, y los experimentos de fotólisis de destello láser indican que tanto los estados excitados singlete y triplete, como un posible complejo en el estado fundamental (en el caso de la CBZ), pueden ser los responsables de la transferencia electrónica fotoinducida. Por ello, se procedió a calcular las contribuciones de cada uno de los posibles caminos de desactivación tanto para los experimentos realizados en condiciones fotofísicas, como para los realizados en condiciones fotoquímicas. En el siguiente esquema (esquema 5.3.1) se muestran todos los posibles caminos de desactivación:



Esquema 5.3.1.- Posibles caminos para la desactivación del TPP*.

Mediante las ecuaciones 5.3.6 - 5.3.9, se calcularon los porcentajes de las distintas contribuciones para la desactivación del singlete:

$$k_d(S) = k_F + k_{ISC} + k_{qS}[Q] \quad \text{Ec.-5.3.6}$$

Donde k_F es la contribución de la desactivación del singlete por fluorescencia; k_{ISC} es la contribución de la desactivación del singlete a través de cruce intersistemas; y k_{qS} es la contribución de la desactivación del singlete debido al contaminante y $[Q]$ es la concentración de contaminante.

$$k_d(S) = \frac{\Phi_F}{\tau_S} + \frac{\Phi_{ISC}}{\tau_S} + k_{qS}[Q] \quad \text{Ec.-5.3.6}$$

Donde Φ_F es el rendimiento cuántico de fluorescencia, con un valor de 0,47 y 0,30 en acetonitrilo y agua respectivamente; Φ_{ISC} es el rendimiento cuántico del cruce intersistemas, con un valor de 0,53 y 0,70 en acetonitrilo y agua respectivamente (Marin M. L. *et al.* 2012); y τ_S es el tiempo de vida del singlete del TPP⁺ (4,4 ns (Marin M. L. *et al.* 2012)).

Seguidamente se calcularon los porcentajes de las distintas contribuciones para la desactivación del triplete ($k_d(T)$).

$$k_d(T) = \frac{1}{\tau_T} + k_{qT}[Q] \quad \text{Ec.- 5.3.8}$$

Donde τ_T es el tiempo de vida del triplete del TPP⁺; y k_{qT} es la contribución de la desactivación del triplete debido al contaminante.

Asimismo, en el caso de los compuestos en los que se intuye la formación de un complejo debido a la curvatura del quenching estático de la fluorescencia (CBZ y ACP), utilizaremos la ecuación siguiente para la formación del complejo (K).

$$K = \frac{(TPP-Q)}{(TPP-x)(Q-x)} \quad \text{Ec.- 5.3.9}$$

De esta forma aplicando las ecuaciones anteriormente mostradas, se procedió a calcular las contribuciones de cada uno de los caminos posibles en la fotodegradación en cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 5.3.4.- Condiciones experimentales para los experimentos fotoquímicos.

Compuesto	Concentración máxima (M)
TPP ⁺	$2,11 \cdot 10^{-5}$
ACF	$3,31 \cdot 10^{-5}$
ACP	$2,24 \cdot 10^{-5}$
CAF	$2,57 \cdot 10^{-5}$
CLOF	$2,22 \cdot 10^{-5}$
CBZ	$2,11 \cdot 10^{-5}$

Tabla 5.3.5.- Valores de las contribuciones de los distintos caminos de fotodegradación en condiciones fotoquímicas.

CE	F _C	F	Q _S	D _T	Q _T
ACF	-	46,9%	0,3%	52,0%	1,0%
ACP	-	46,8%	0,4%	52,4%	0,0%
CAF	-	46,9%	0,2%	49,4%	3,0%
CLOF	-	46,9%	0,1%	52,3%	1,0%
CBZ	0,5%	46,8%	0,1%	36,7%	15,5%

Tabla 5.3.6.- Condiciones experimentales para los experimentos de fluorescencia.

Compuesto	Concentración máxima (M)
TPP ⁺	$3,60 \cdot 10^{-6}$
ACF	$4,00 \cdot 10^{-3}$
ACP	$1,33 \cdot 10^{-3}$
CAF	$4,00 \cdot 10^{-3}$
CLOF	$6,67 \cdot 10^{-3}$
CBZ	$6,67 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5.3.7.- Valores de las contribuciones de los distintos caminos de fotodegradación en condiciones de fluorescencia.

CE	F _C	F	Q _S	D _T	Q _T
ACF	-	35,8%	23,9%	13,6%	27,0%
ACP	-	37,2%	20,9%	27,0%	15,0%
CAF	-	37,5%	20,2%	3,5%	39,0%
CLOF	-	34,5%	26,5%	8,3%	31,0%
CBZ	51,2%	16,0%	14,7%	0,1%	18,0%

Tabla 5.3.8.- Condiciones experimentales para los experimentos de láser.

Compuesto	Concentración máxima (M)
TPP ⁺	$7,00 \cdot 10^{-5}$
ACF	$4,00 \cdot 10^{-3}$
ACP	$6,70 \cdot 10^{-3}$
CAF	$4,00 \cdot 10^{-3}$
CLOF	$4,00 \cdot 10^{-3}$
CBZ	$6,70 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5.3.9.- Valores de las contribuciones de los distintos caminos de fotodegradación en condiciones de láser.

CE	F _C	F	Q _S	D _T	Q _T
ACF	-	35,8%	23,9%	13,6%	27,0%
ACP	-	22,8%	51,5%	8,0%	18,0%
CAF	-	37,5%	20,2%	3,5%	39,0%
CLOF	-	38,6%	17,8%	13,6%	30,0%
CBZ	50,0%	16,4%	15,1%	0,1%	18,0%

5.3.7. Conclusión

Los resultados obtenidos mediante la combinación de experimentos fotoquímicos y fotofísicos nos proporcionan gran información sobre los posibles caminos que sigue la degradación en presencia de TPP⁺ de los distintos compuestos.

En el caso de las condiciones fotoquímicas, donde la concentración de TPP⁺ y de los CE se sitúa en el mismo orden de magnitud, la reacción de los CE tanto con el singlete (Q_S) como con el triplete (Q_T) es muy pobre. Únicamente se observa un valor más elevado (15%) en el caso de la reacción de la CBZ con el triplete. En estas condiciones la formación de complejo (F_C) es inexistente para todos los CE salvo para la CBZ para la que es muy pobre.

Tanto en condiciones de fluorescencia como en condiciones de láser, donde la concentración de TPP⁺ es varias órdenes de magnitud inferior a la de los CE, se observa que en todos los casos existe reacción de los CE tanto con el singlete como con el triplete del TPP⁺ y además en ambos casos con valores similares. En el caso de la CBZ se observa una elevada contribución de la formación de complejo.

5.4. Fotodegradación utilizando TPTP⁺ como catalizador de transferencia electrónica

5.4.1. Introducción

El 2,4,6-trifenilpirilio (TPTP⁺) es un fotocatalizador orgánico muy similar al trifenilpirilio (estudiado en el capítulo anterior 5.3 del presente trabajo) ya que únicamente se diferencia estructuralmente de él, en la sustitución del átomo de oxígeno del anillo central por un átomo de azufre. Este compuesto actúa a través de un proceso de transferencia electrónica (Marin M. L. *et al.* 2012) y ha mostrado ser efectivo en la fotodegradación de diversos compuestos siendo empleado tanto en fase homogénea (Miranda M. A. *et al.* 2000; Gomis J. *et al.* 2012) como soportado en diversos materiales (Arques A. *et al.* 2007b; Cojocarú B. *et al.* 2008; Marin M. L. *et al.* 2011).

Por tanto, resulta interesante, para completar el capítulo anterior, estudiar la degradación de los distintos CE (ACF, AMOX, CAF, ACP, CBZ y CLOF) con el TPTP⁺ e investigar posibles variaciones en los mecanismos de reacción.

5.4.2. Irradiación en presencia de TPTP⁺

Se realizó la irradiación mediante simulador solar de una disolución de los 6 CE (ACF, AMOX, CAF, ACP, CBZ y CLOF) con una concentración de 5 mg·L⁻¹ de cada uno, en presencia de 10 mg·L⁻¹ de TPTP⁺, ajustando previamente el pH de la disolución a un valor de 3. En la figura 5.4.1 se muestra como varía la concentración relativa de cada CE frente al tiempo de irradiación.

Si comparamos los resultados obtenidos para la degradación de la mezcla de 6 CE en presencia de TPTP⁺ con los resultados obtenidos en el apartado 5.3.2 (figura 5.3.1) donde se empleó TPP⁺ como fotocatalizador, vemos que para el mismo tiempo de tratamiento, se mejoran ligeramente los rendimientos de degradación de los CE.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

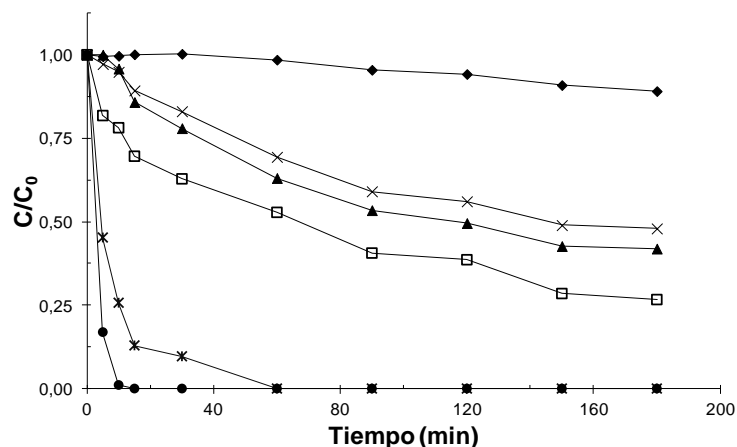


Figura 5.4.1.- Concentración relativa frente a tiempo para la degradación de AMOX (□), ACF (*), ACP (◆), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲) en presencia de TPTP⁺ a pH 3. [CE]₀ = 5 mg L⁻¹; [TPTP⁺]₀ = 10 mg L⁻¹.

5.4.3. Participación del estado excitado singlete del TPTP⁺ en el mecanismo de transferencia electrónica

Para evaluar la posible participación del estado excitado singlete del TPTP⁺ en la fotodegradación, se estudió la desactivación de la emisión de fluorescencia en presencia de cada uno de los CE. Tal y como se comentó en el capítulo anterior de la presente Tesis Doctoral (apartado 5.3.3) se descartó el empleo de la amoxicilina durante los ensayos fotofísicos debido a su baja solubilidad en medio orgánico. Se registraron los espectros de emisión de fluorescencia de TPTP⁺ disuelto en acetonitrilo y en condiciones anaeróbicas en presencia de cantidades crecientes de contaminante obteniendo los resultados mostrados en las figuras 5.4.2.a a 5.4.2.e. Las gráficas muestran como a medida que aumenta la concentración de contaminante se produce una disminución de la señal de emisión de fluorescencia del TPTP⁺. Este efecto puede deberse a que se despuebla el estado excitado singlete debido a la interacción entre el TPTP⁺ y el CE; o a que un menor número de moléculas de TPTP⁺ llegan al estado excitado singlete debido a una posible interacción entre el TPTP⁺ en estado fundamental y el contaminante.

Seguidamente, empleando la metodología descrita en el apartado 4.5.8, se realizó el ajuste de los resultados según la ecuación de Stern-Volmer (I_0/I) frente a concentración de contaminante (figuras 5.4.3.a a 5.4.3.e). De esta forma, a partir del valor de la pendiente (K_{SV}) obtenido tras el ajuste lineal de Stern-Volmer y utilizando el dato conocido del tiempo de vida del estado excitado singlete ($\tau_s = 4,4$ ns (Marin M. L. *et al.* 2012)), obtuvimos el valor de la constante de desactivación (k_q) para cada CE.

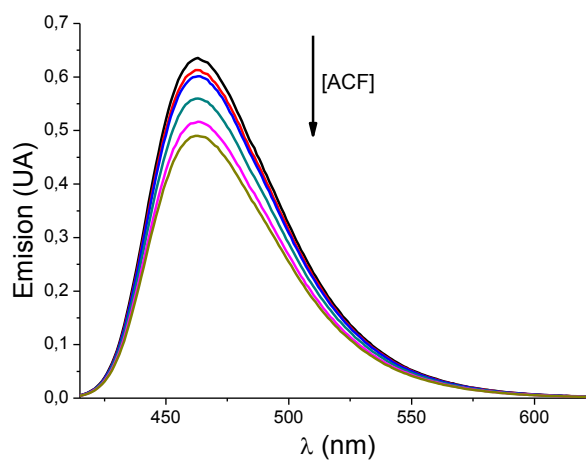


Figura 5.4.2.a.- Espectro de fluorescencia del TPTP⁺ en acetonitrilo con cantidades crecientes de acetaminofeno en condiciones anaeróbicas.

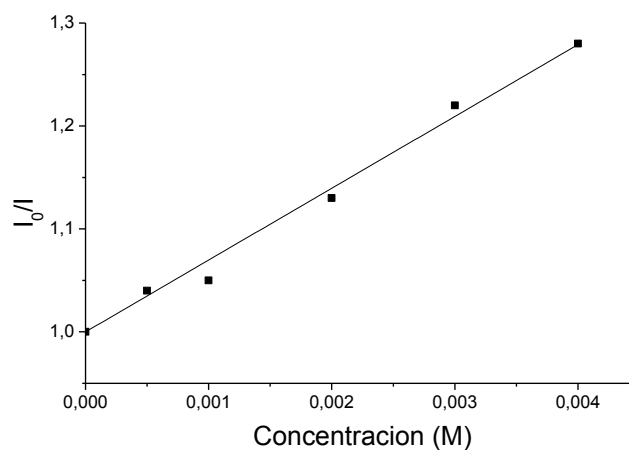


Figura 5.4.3.a.- Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia de TPTP⁺ en acetonitrilo con acetaminofeno.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

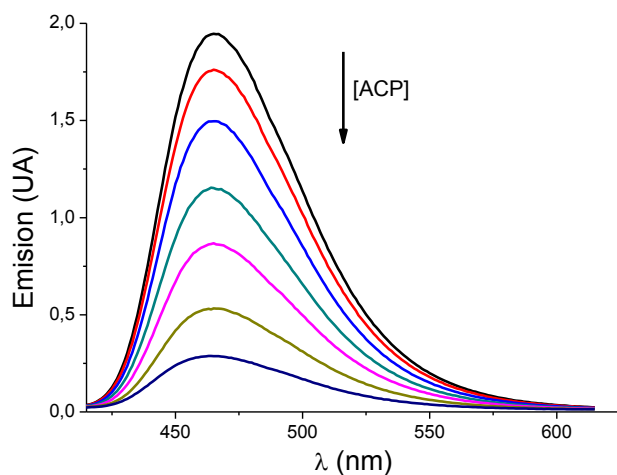


Figura 5.4.2.b.- Espectro de fluorescencia del TPTP⁺ en acetonitrilo con cantidades crecientes de acetamiprid en condiciones anaeróbicas.

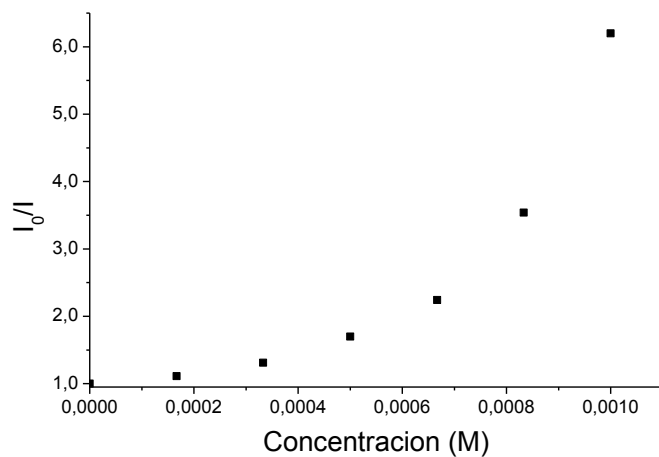


Figura 5.4.3.b.- Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia de TPTP⁺ en acetonitrilo con acetamiprid.

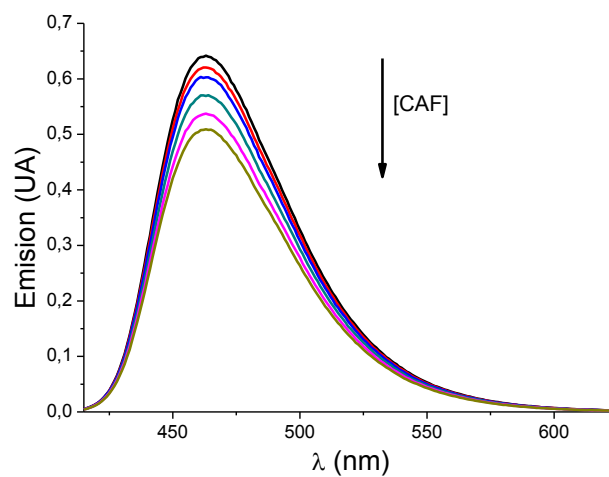


Figura 5.4.2.c.- Espectro de fluorescencia del TPTP⁺ en acetonitrilo con cantidades crecientes de cafeína en condiciones anaeróbicas.

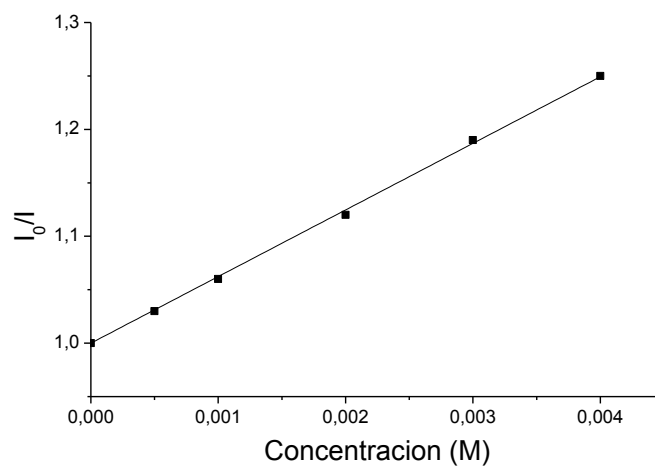


Figura 5.4.3.c.- Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia de TPTP⁺ en acetonitrilo con cafeína.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

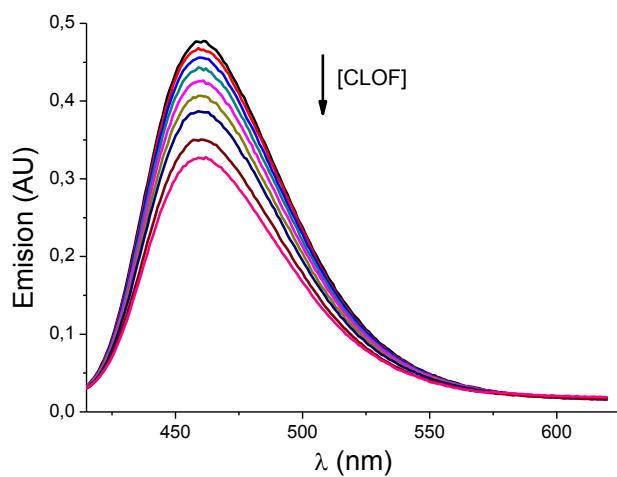


Figura 5.4.2.d.- Espectro de fluorescencia del TPTP⁺ en acetonitrilo con cantidades crecientes de ácido clofibrico en condiciones anaeróbicas.

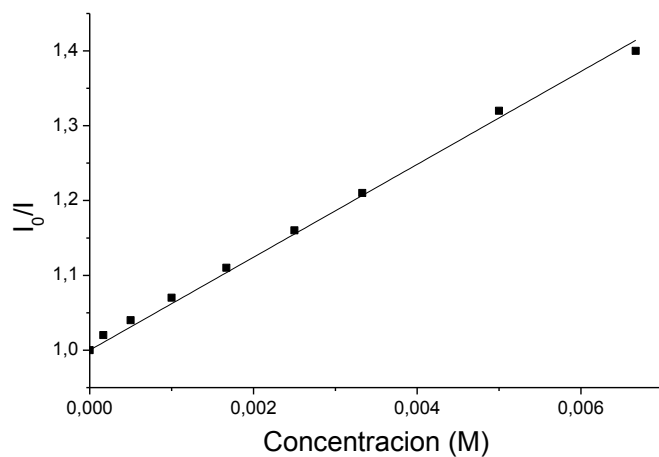


Figura 5.4.3.d.- Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia de TPTP⁺ en acetonitrilo con ácido clofibrico.

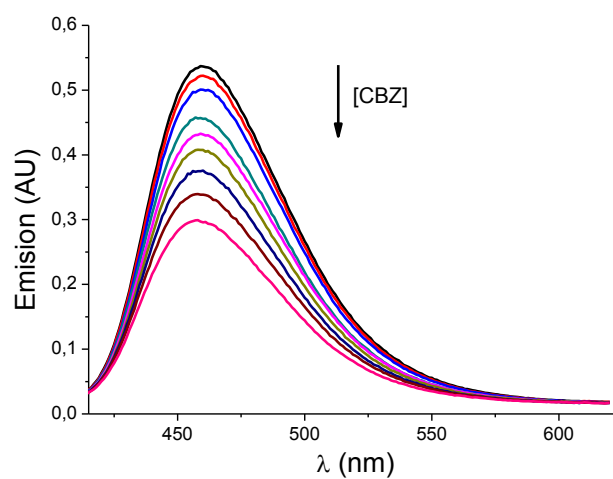


Figura 5.4.2.e.- Espectro de fluorescencia del TPTP⁺ en acetonitrilo con cantidades crecientes de carbamazepina en condiciones anaeróbicas.

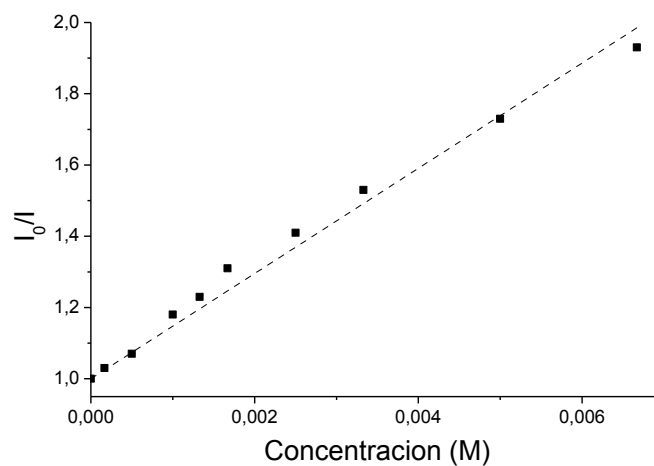


Figura 5.4.3.e.- Gráfico de Stern-Volmer para la desactivación de fluorescencia de TPTP⁺ en acetonitrilo con carbamazepina.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

A continuación se muestran los valores de las k_q obtenidas para cada uno de los contaminantes (tabla 5.4.1). En el caso del ACP la variación relativa de la intensidad de fluorescencia frente a la concentración no mostró una tendencia lineal por lo que no se pudo calcular una constante. Este hecho apunta a la formación de un complejo desde el estado fundamental. Como se puede observar, tal como ocurría en el caso del estudio de la fluorescencia del TPP⁺ (apartado 5.3.2) para el resto de los CE se obtienen valores de desactivación cercanos al valor de la constante de velocidad de difusión en acetonitrilo (cuyo valor es $1,9 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Murov S. L. *et al.* 2009)).

Tabla 5.4.1.- Tabla de valores de las constantes de desactivación K_{SV} (M^{-1}) y k_q ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) de fluorescencia de TPTP⁺ obtenidas a partir de los experimentos realizados en estado estacionario para cada uno de los contaminantes empleados.

Contaminante	Constantes de Stern-Volmer (K_{SV} , M^{-1})	Constantes de desactivación (k_q , $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Acetaminofeno	69,8	$1,6 \cdot 10^{10}$
Acetamiprid	-	-
Cafeína	62,3	$1,4 \cdot 10^{10}$
Acido clofibrico	62,1	$1,4 \cdot 10^{10}$
Carbamazepina	147,7	$3,3 \cdot 10^{10}$

Seguidamente se estudió la desactivación de la fluorescencia mediante espectroscopía en tiempo resuelto para tratar de determinar desde que estado (excitado o fundamental) está reaccionando el TPTP⁺. Para ello, se representó (figuras 5.4.4.a a 5.4.4.e) la inversa del tiempo de vida observado frente a la concentración de cada CE y se calculó el valor de la constante de desactivación (k_{qs}), a partir del valor de la pendiente de los correspondientes ajustes lineales.

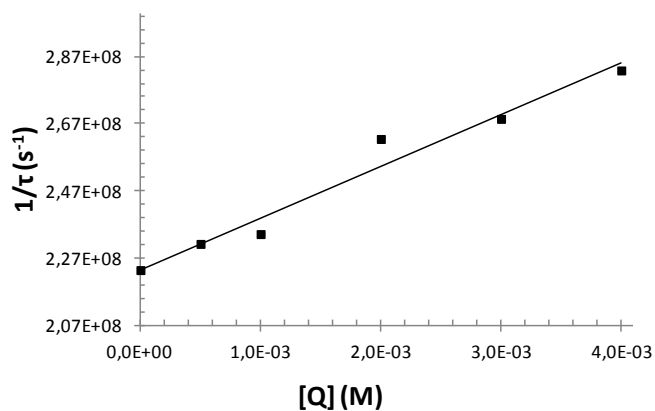


Figura 5.4.4.a.- Inversa del tiempo de vida del singlete de TPTP^{*} frente a concentración de acetaminofeno.

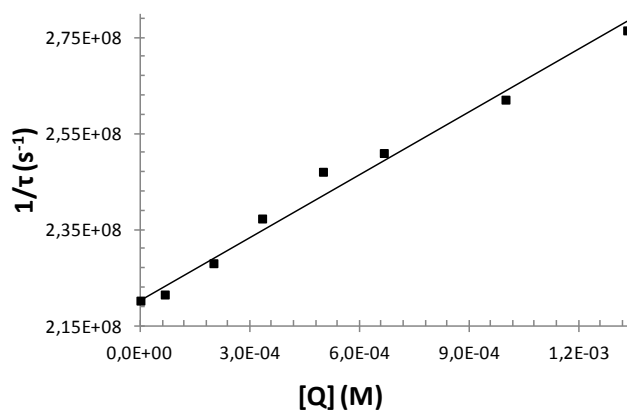


Figura 5.4.4.b.- Inversa del tiempo de vida del singlete de TPTP^{*} frente a concentración de acetamiprid.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

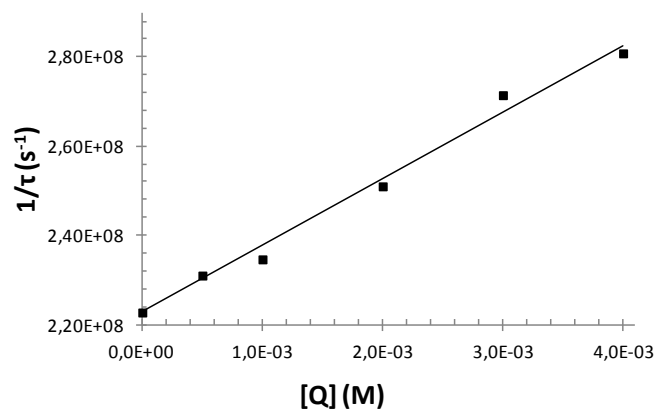


Figura 5.4.4.c.- Inversa del tiempo de vida del singlete de TPTP* frente a concentración de cafeína.

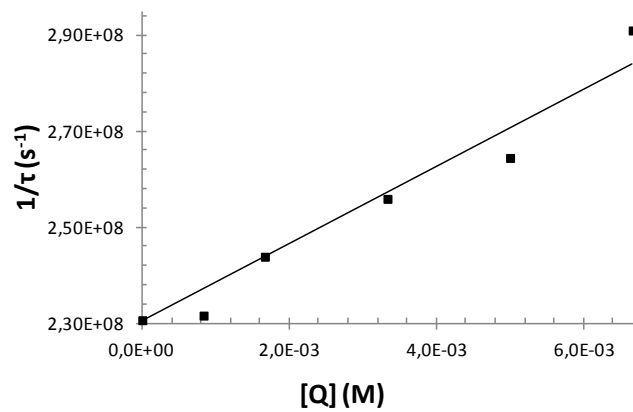


Figura 5.4.4.d.- Inversa del tiempo de vida del singlete de TPTP* frente a concentración de ácido clofíbrico.

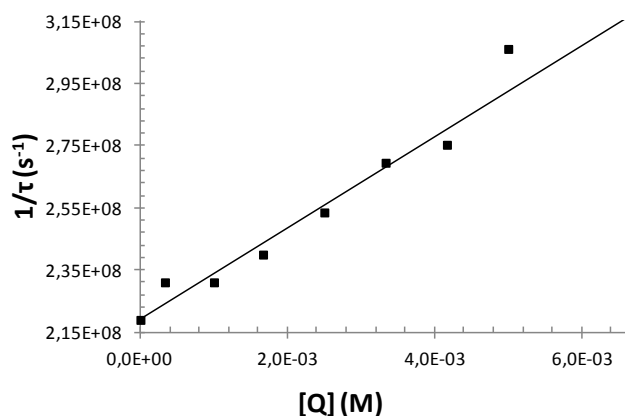


Figura 5.4.4.e.- Inversa del tiempo de vida del singlete de TPTP⁺ frente a concentración de carbamazepina.

Tabla 5.4.2.- Tabla de valores de las constantes de desactivación k_{qs} de fluorescencia de TPTP⁺ obtenidos a partir de los experimentos en tiempo resuelto para cada uno de los contaminantes empleados.

Contaminante	Constantes de desactivación (k_{qs} , $M^{-1}s^{-1}$)
Acetaminofeno	$1,5 \cdot 10^{10}$
Acetamiprid	$4,4 \cdot 10^{10}$
Cafeína	$1,5 \cdot 10^{10}$
Ácido clofibrico	$8,0 \cdot 10^9$
Carbamazepina	$1,5 \cdot 10^{10}$

Como se observa en las figuras, en todos los casos el tiempo de vida del singlete varía a medida que aumenta la concentración de contaminante, con valores de la constante del orden de la difusión por lo que podemos decir que la desactivación del estado excitado singlete del TPTP⁺ observada en los experimentos en estado estacionario es fundamentalmente debida a un quenching dinámico.

Finalmente, el hecho de que las constantes de desactivación tengan un valor tan elevado, unido a que en estado estacionario el acetamiprid no presenten una relación lineal o que el

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

valor obtenidos para las k_{qs} en el caso de ácido clofibrico y carbamazepina sean inferiores a los obtenidos a partir de los experimentos en estado estacionario, nos indica que para estos casos podría existir una formación de complejos en el estado fundamental. Estos complejos, serían responsables parcialmente de la desactivación observada.

5.4.4. Posible formación de complejos TPTP⁺ y CE

Para comprobar la posible formación de complejos entre los CE y el TPTP⁺, se realizaron las representaciones de Job's (metodología detallada en el apartado 4.5.9) para el ACP, CLOF y CBZ. Tal y como podemos observar en las gráficas de Job's obtenidas (figuras 5.4.5.a a 5.4.5.c), la estequiometría de los complejos obtenidos en todos los casos es 1:1, ya que el punto de inflexión se sitúa sobre 0,5.

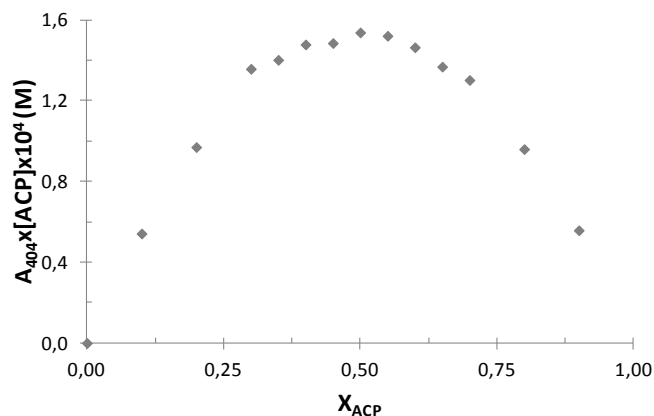


Figura 5.4.5.a.- Gráfico de Job's para el acetamiprid a una concentración total ([TPTP⁺+Contaminante]) de 50 µM.

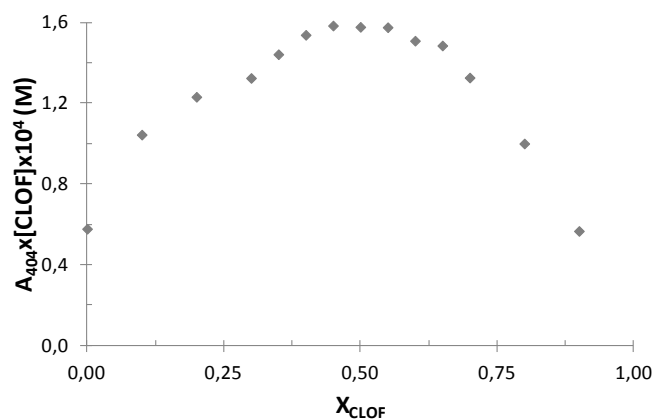


Figura 5.4.5.b.- Gráfico de Job's para ácido clofíbrico a una concentración total ([TPTP⁺+Contaminante]) de 50 μM .

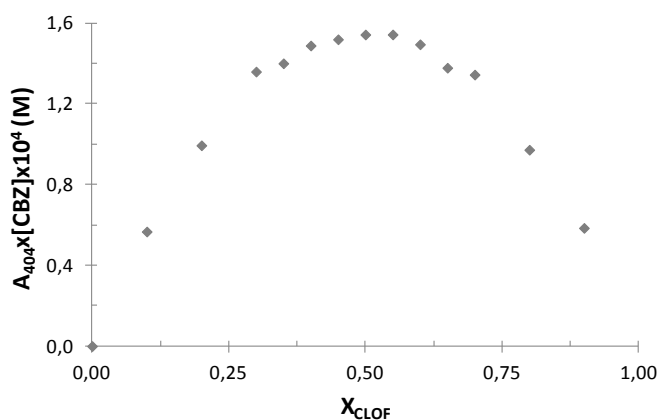


Figura 5.4.5.c.- Gráfico de Job's para carbamazepina a una concentración total ([TPTP⁺+Contaminante]) de 50 μM .

A continuación se calcularon las constantes de equilibrio de formación de complejos entre los contaminantes y el TPTP⁺ mediante la relación de Benesi-Hildebrand (Benesi H. A. *et al.* 1949; Nigam S. *et al.* 1996) tal y como se detalla en el apartado 4.5.10. Se representó $l/(l_0-l)$ frente a $1/[Q]$ obteniendo los valores de la constante de complejación K (Tabla 5.4.3) mediante la relación entre la pendiente y la ordenada en el origen de los ajustes lineales de las gráficas de Benesi-Hildebrand (figuras 5.4.6.a a 5.4.6.c).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

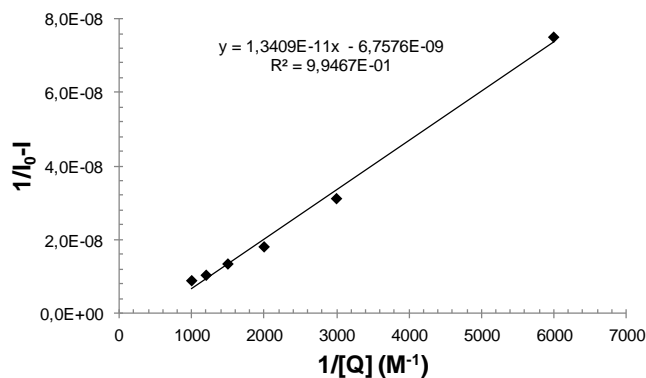


Figura 5.4.6.a.- Gráfica de Benesi-Hildebrand para el acetamiprid.

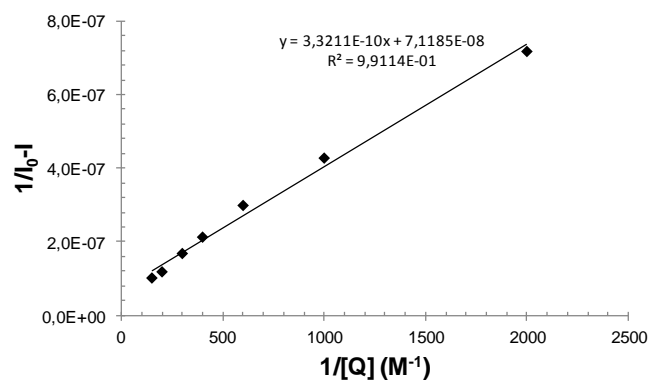


Figura 5.4.6.b.- Gráfica de Benesi-Hildebrand para el ácido clofíbrico.

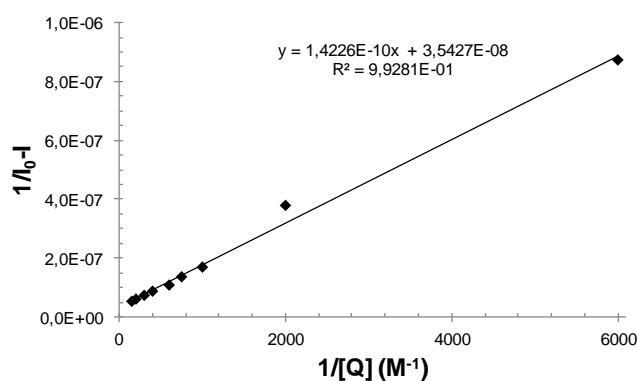


Figura 5.4.6.c.- Gráfica de Benesi-Hildebrand para la carbamazepina.

Tabla 5.4.3.- Tabla de valores de las constantes de complejación entre el TPTP⁺ y cada uno de los contaminantes empleados.

Contaminantes	Constantes de complejación (K, M ⁻¹)
Acetamiprid	503
Acido clofíbrico	214
Carbamazepina	249

5.4.5. Participación del estado excitado triplete del TPTP⁺ en el mecanismo de transferencia electrónica

Para realizar el estudio de la posible participación del estado excitado triplete del TPTP⁺ se empleó la técnica de fotólisis de destello láser. Para ello, se excitó a 355 nm una disolución de TPTP⁺ en acetonitrilo en condiciones anaeróbicas. Tras la excitación apareció un espectro de absorción transitorio entre 400 y 800 nm que se atribuyó a la banda de absorción triplete-triplete (Marin M. L. *et al.* 2007) (figura 5.4.7).

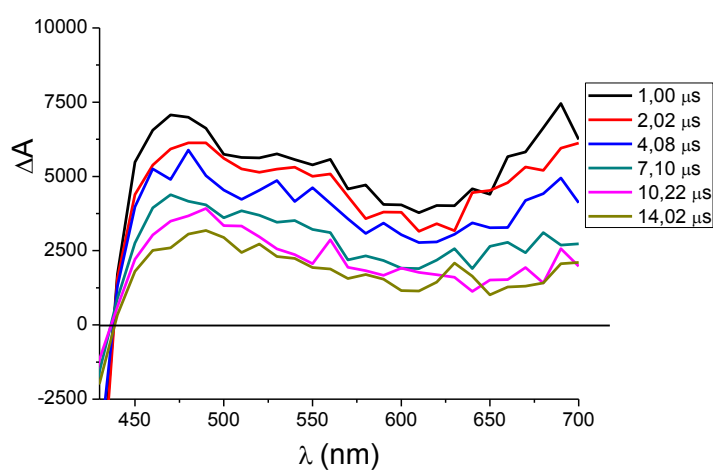


Figura 5.4.7.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una solución anaeróbica de TPTP⁺ en acetonitrilo.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Seguidamente se monitorizó la evolución de la señal debida a la desactivación del estado triplete (registrando la desactivación a $\lambda = 470$ nm) en presencia de cantidades crecientes de cada uno de los contaminantes, tras excitación por pulso láser a 355 nm (5.4.8.a a 5.4.8.e).

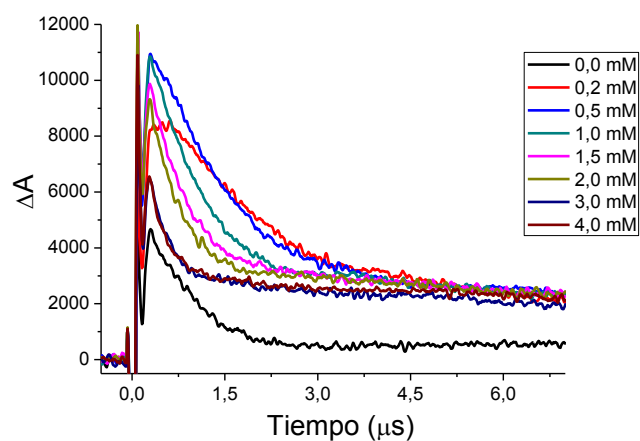


Figura 5.4.8.a.- Gráfica de evolución del triplete de TPT* (monitorizado a $\lambda = 470$ nm) con concentraciones crecientes de acetaminofeno.

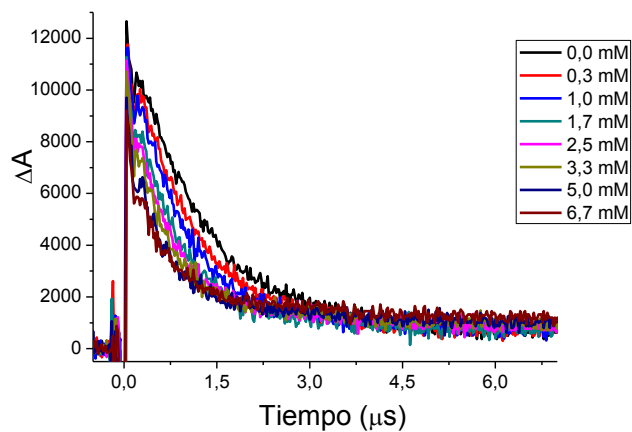


Figura 5.4.8.b.- Gráfica de evolución del triplete de TPT* (monitorizado a $\lambda = 470$ nm) con concentraciones crecientes de acetamiprid.

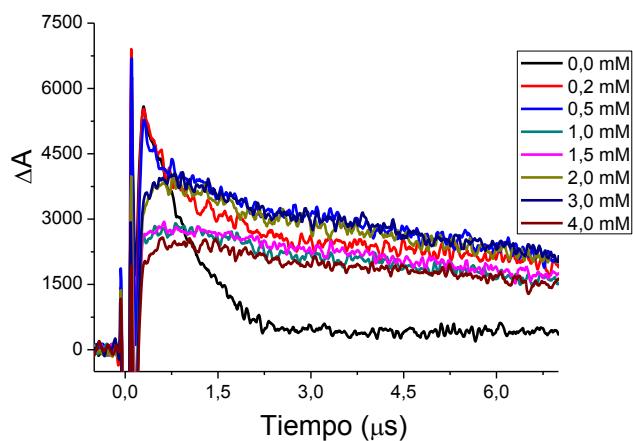


Figura 5.4.8.c.- Gráfica de evolución del triplete de TPTP* (monitorizado a $\lambda = 470 \text{ nm}$) con concentraciones crecientes de cafeína.

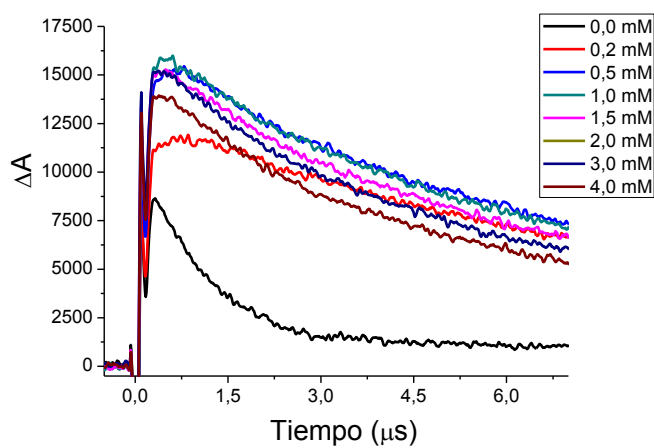


Figura 5.4.8.d.- Gráfica de evolución del triplete de TPTP* (monitorizado a $\lambda = 620 \text{ nm}$) con concentraciones crecientes de ácido clofíbrico.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

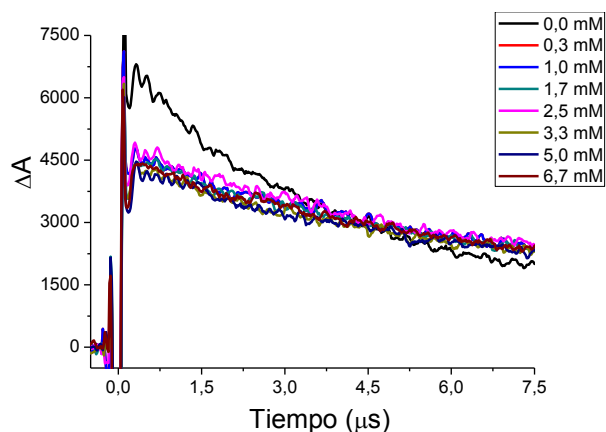


Figura 5.4.8.e.- Gráficas de evolución del triplete de TPTP⁺ (monitorizado a $\lambda = 620$ nm) con concentraciones crecientes de carbamazepina.

Tal y como muestran los resultados obtenidos para la señal monitorizada a 470 nm en el caso de ACF y ACP se produjo una disminución del tiempo de vida del triplete, sin embargo, en el caso de CAF, CLOF y CBZ, en lugar de la desactivación del triplete tras la adición de CE, se apreció la aparición de una nueva señal. Para tratar de evitar la interferencia de esta nueva señal, se registró la desactivación a $\lambda = 620$ nm con cantidades crecientes de CAF, CLOF y CBZ (figuras 5.4.9.a a 5.4.9.c). Estos resultados parecen indicar que estos tres compuestos provocan además una desactivación muy eficiente del precursor del triplete, es decir del singlete tal como ya hemos visto en los experimentos de fluorescencia en estado estacionario y resuelto.

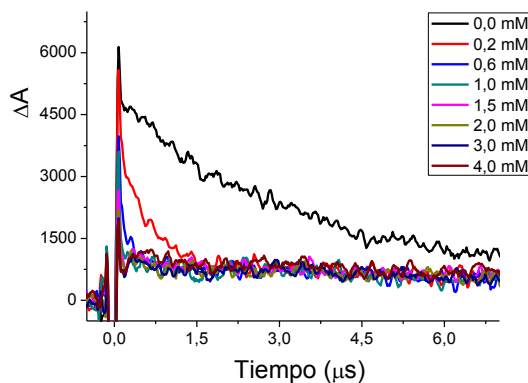


Figura 5.4.9.a.- Gráfica de evolución del triplete de TPTP⁺ (monitorizado a $\lambda = 620$ nm) con concentraciones crecientes de cafeína.

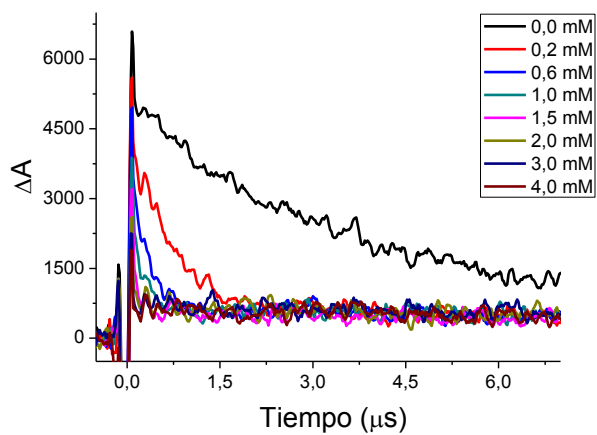


Figura 5.4.9.b.- Gráfica de evolución del triplete de TPTP⁺ (monitoreado a $\lambda = 620$ nm) con concentraciones crecientes de ácido clofíbrico.

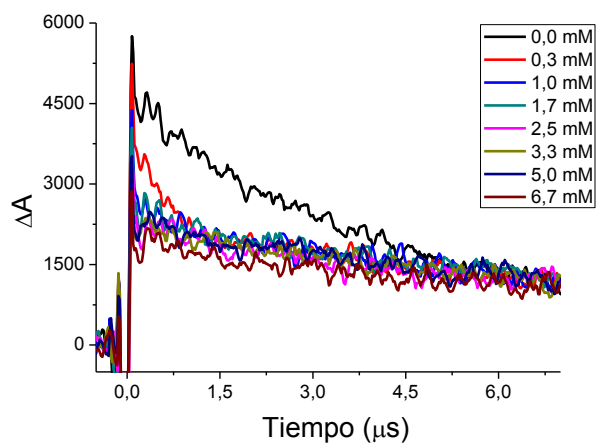


Figura 5.4.9.c.- Gráficas de evolución del triplete de TPTP⁺ (monitoreado a $\lambda = 620$ nm) con concentraciones crecientes de carbamazepina.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

A continuación se realizó el ajuste de la disminución del tiempo de vida del triplete mediante las relaciones de Stern-Volmer (apartado 4.5.8), obteniendo los valores de las constantes de desactivación que se muestran en la tabla 5.4.4.

Tabla 5.4.4.- Tabla de valores de las constantes de desactivación k_{qT} del triplete de TPTP⁺ para cada uno de los contaminantes empleados.

Contaminantes	Constantes de desactivación del triplete (k_{qT} , M ⁻¹ ·s ⁻¹)
Acetaminofeno	$7,4 \cdot 10^8$
Acetamiprid	$2,1 \cdot 10^8$
Cafeína	$1,3 \cdot 10^{10}$
Ácido clofibrico	$7,5 \cdot 10^9$
Carbamazepina	$3,5 \cdot 10^9$

Seguidamente se tomó el espectro de absorción transitorio entre 400 y 700 nm del TPTP⁺ en presencia de la concentración máxima empleada para cada uno de los contaminantes (acetaminofeno, acetamiprid, cafeína, ácido clofibrico y carbamazepina) con objeto de comprobar la desaparición del triplete tras la transferencia electrónica (figuras 5.4.10.a a 5.4.10.e).

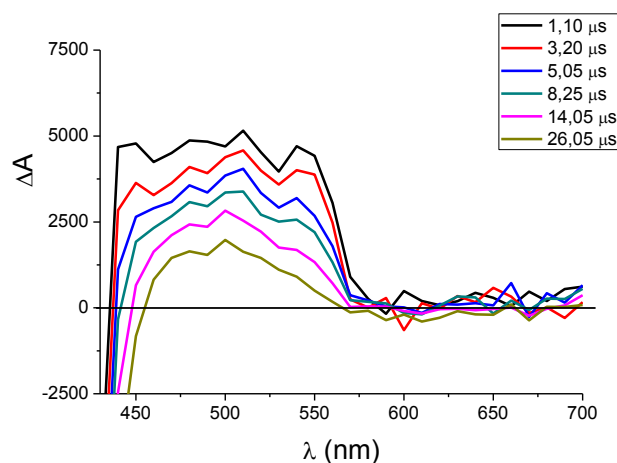


Figura 5.4.10.a.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una disolución anaeróbica de TPTP⁺ en acetonitrilo en presencia de acetaminofeno.

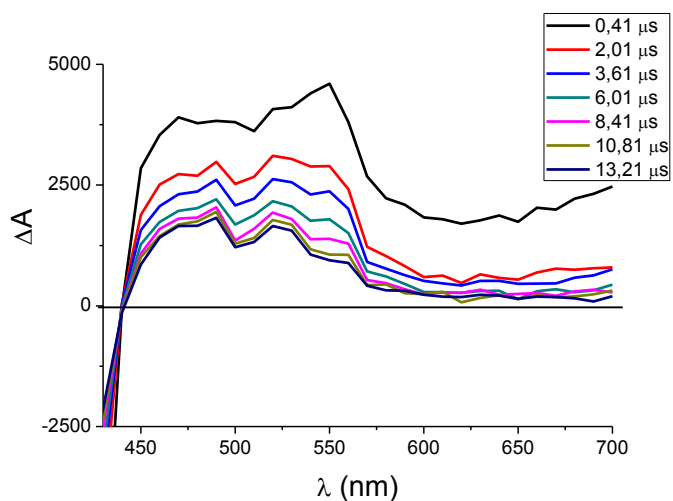


Figura 5.4.10.b.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una disolución anaeróbica de TPTP* en acetonitrilo en presencia de acetamiprid.

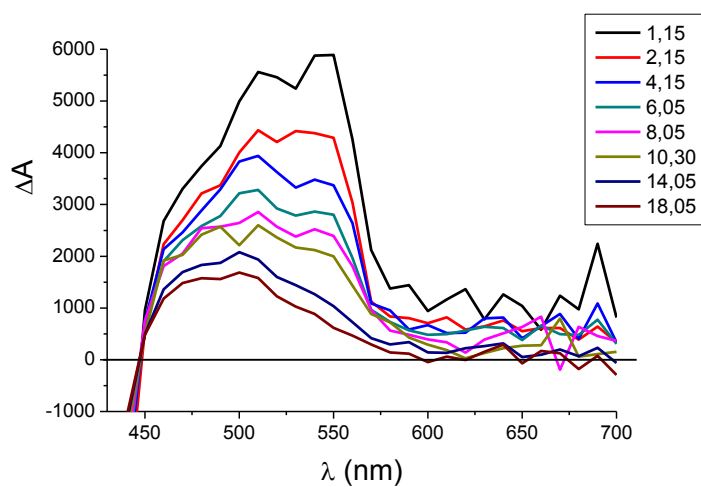


Figura 5.4.10.c.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una disolución anaeróbica de TPTP* en acetonitrilo en presencia de cafeína.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

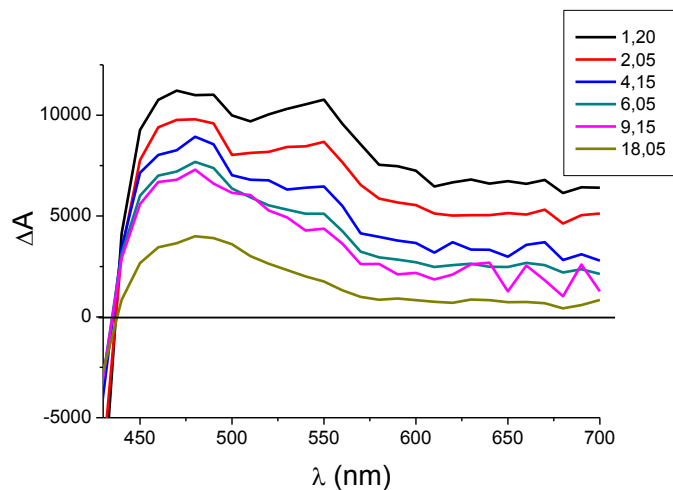


Figura 5.4.10.d.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una disolución anaeróbica de TPTP⁺ en acetonitrilo en presencia de ácido clofibrico.

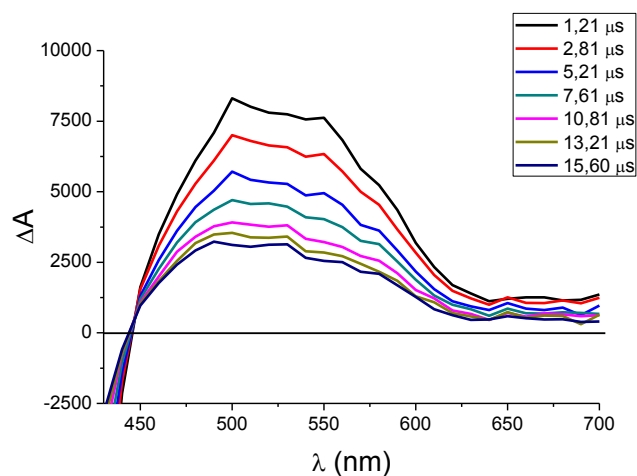


Figura 5.4.10.e.- Espectro de absorción transitorio tras excitación ($\lambda_{exc}=355$ nm) de una disolución anaeróbica de TPTP⁺ en acetonitrilo en presencia de carbamazepina.

Los resultados obtenidos para el espectro de absorción en el caso del acetamiprid (figura 5.4.10.b) y de la cafeína (figura 5.4.10.c) muestran desde el principio dos señales diferentes: por un lado se observa una banda centrada a 500 nm que abarca aproximadamente el intervalo de 450 a 570 nm y otra residual atribuible al triplete del

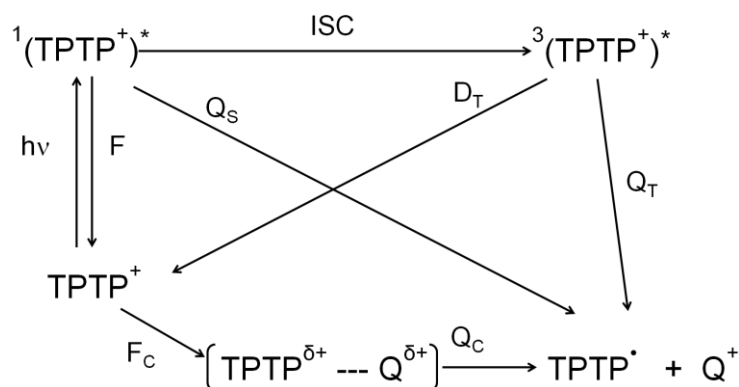
TPTP⁺ entre 600 y 700 nm. Al cabo de 6 y 14 μ s respectivamente el triplete desaparece completamente quedando únicamente la señal debida a la especie reducida del TPTP⁺, (TPTP[•]).

Tal y como puede observarse en la gráfica correspondiente al CLOF (figura 5.4.10.d), podemos observar éste apenas reacciona con el triplete del TPTP⁺ no llegándose a observar la señal atribuible al TPTP[•], resultado de la transferencia electrónica como en los otros casos.

En el caso de la carbamazepina (figura 5.4.10.e), desde el principio el espectro muestra la aparición de una nueva señal: la especie reducida del TPTP⁺ (TPTP[•], banda de 450 a 600 nm). El hecho de que este espectro alcance los 620 nm puede deberse a la señal producida por el supuesto catión radical resultante de la transferencia electrónica oxidativas de la carbamazepina.

5.4.6. Cálculo de las contribuciones de cada uno de los caminos de desactivación

A continuación se procedió a calcular las contribuciones de cada uno de los posibles caminos de desactivación tanto para los experimentos realizados en condiciones fotofísicas (CH₃CN), como para los realizados en condiciones fotoquímicas (H₂O). En el siguiente esquema se muestran los posibles caminos de desactivación:



Esquema 5.4.1.- Posibles caminos para la desactivación del TPTP⁺.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Siguiendo la misma metodología explicada para el caso del trifenilpirilio (apartado 5.3.6 del presente trabajo) se calcularon los porcentajes de las distintas contribuciones para cada uno de los posibles caminos en la fotodegradación en cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

Para realizar los cálculos se emplearon el rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F) con un valor de 0,06; el rendimiento cuántico del cruce intersistemas (Φ_{ISC}) con un valor de 0,94 (Marin M. L. *et al.* 2012); y τ_s el tiempo de vida del singlete del TPTP⁺ (4,4 ns (Marin M. L. *et al.* 2012)).

Tabla 5.4.5.- Condiciones experimentales para los experimentos fotoquímicos.

Compuesto	Concentración máxima (M)
TPTP	$2,35 \cdot 10^{-5}$
ACF	$3,31 \cdot 10^{-5}$
ACP	$2,24 \cdot 10^{-5}$
CAF	$2,57 \cdot 10^{-5}$
CLOF	$2,22 \cdot 10^{-5}$
CBZ	$2,11 \cdot 10^{-5}$

Tabla 5.4.6.- Valores de las contribuciones de los distintos caminos de fotodegradación en condiciones fotoquímicas.

CE	F _C	F	Q _S	D _T	Q _T
ACF	-	6,0%	0,1%	73,0%	21,0%
ACP	1,0%	5,9%	0,4%	92,3%	0,0%
CAF	-	6,0%	0,2%	46,1%	48,0%
CLOF	0,5%	6,0%	0,1%	58,6%	34,9%
CBZ	0,5%	6,0%	0,1%	72,9%	20,5%

Tabla 5.4.7.- Condiciones experimentales para los experimentos de fluorescencia.

Compuesto	Concentración máxima (M)
TPTP	$3,60 \cdot 10^{-6}$
ACF	$4,00 \cdot 10^{-3}$
ACP	$1,33 \cdot 10^{-3}$
CAF	$4,00 \cdot 10^{-3}$
CLOF	$6,67 \cdot 10^{-3}$
CBZ	$6,67 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5.4.8.- Valores de las contribuciones de los distintos caminos de fotodegradación en condiciones de fluorescencia.

CE	F _C	F	Q _S	D _T	Q _T
ACF	-	4,7%	21,3%	8,8%	65,1%
ACP	45,0%	2,5%	13,3%	29,8%	9,3%
CAF	-	4,8%	20,8%	0,5%	74,0%
CLOF	58,8%	2,0%	7,8%	0,2%	31,2%
CBZ	62,1%	1,6%	11,4%	0,3%	24,6%

Tabla 5.4.9.- Condiciones experimentales para los experimentos de láser.

Compuesto	Concentración máxima (M)
TPTP	$7,00 \cdot 10^{-5}$
ACF	$4,00 \cdot 10^{-3}$
ACP	$6,70 \cdot 10^{-3}$
CAF	$4,00 \cdot 10^{-3}$
CLOF	$4,00 \cdot 10^{-3}$
CBZ	$6,70 \cdot 10^{-3}$

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 5.4.10.- Valores de las contribuciones de los distintos caminos de fotodegradación en condiciones de láser.

CE	F _C	F	Q _S	D _T	Q _T
ACF	-	4,7%	21,3%	8,8%	65,0%
ACP	77,0%	0,6%	12,9%	4,2%	5,0%
CAF	-	4,8%	20,8%	0,5%	74,0%
CLOF	46,1%	2,8%	6,7%	0,4%	44,0%
CBZ	63,1%	1,5%	11,1%	0,3%	23,9%

5.4.7. Conclusión

El conjunto de experimentos fotoquímicos y fotofísicos nos aporta información sobre los posibles caminos seguidos por la degradación en presencia de TPTP⁺ de los distintos contaminantes.

En el caso de las condiciones fotoquímicas, donde la concentración de TPTP⁺ y de los CE se sitúa en el mismo orden de magnitud, se observa una considerable contribución de la reacción de los CE con el triplete (Q_T), salvo en el caso del ACP donde es inexistente. En estas condiciones la reacción de los CE con el singlete (Q_S) es muy pobre de acuerdo con el bajo rendimiento de fotodegradación observado (ver figura 5.4.1). Además la formación de complejo (F_C) es prácticamente inexistente.

Tanto en condiciones de fluorescencia como en condiciones de láser, donde la concentración de TPTP⁺ es varios órdenes de magnitud inferior a la de los CE, se observa que en todos los casos existe quenching de singlete. Sin embargo, la reacción de los CE con el triplete del TPTP⁺ posee valores superiores a los de la reacción con el singlete, destacando los elevados valores de CAFy ACF. En el caso del ACP, CLOF y CBZ se observa una elevada contribución de la formación de complejo.

5.5. Estudios de estabilidad de sustancias bio-orgánicas

5.5.1. Introducción

Recientes estudios muestran que las sustancias solubles bio-orgánicas (SBO), obtenidas a partir de residuos sólidos urbanos, poseen una naturaleza química y unas propiedades fotoquímicas similares a la materia orgánica disuelta (Montoneri E. *et al.* 2011). Estas sustancias están formadas por macromoléculas de elevado peso molecular y poseen largas cadenas alifáticas, anillos aromáticos y gran cantidad de grupos funcionales como carboxilos, aminas y amidas, carbonilos, hidroxilos, fenoles, etc. Los SBO contienen cantidades significativas de metales así como la propiedad de complejar cationes metálicos.

Esta capacidad de los SBO podría resultar interesante para poder llevar a cabo el foto-Fenton en condiciones suaves de pH. Este proceso consiste en la irradiación mediante luz de una mezcla de sales de hierro y peróxido de hidrógeno de forma que se generan especies altamente oxidantes (Pignatello J. J. *et al.* 2006). A pesar de la eficacia mostrada por este método, está limitado debido a que necesita que las condiciones de pH del medio sean ácidas, debido en parte a la baja solubilidad del hierro en medio neutro. Para evitar este inconveniente, se han empleado agentes complejantes como por ejemplo ácidos húmicos (Georgi A. *et al.* 2007; Lipczynska-Kochany E. *et al.* 2008; Klammerth N. *et al.* 2009; Klammerth N. *et al.* 2011), que tienen cierta similitud con los SBO.

Sin embargo, todavía se desconocen muchos detalles referentes a los SBO que podrían ser importantes. Por ejemplo, antes de emplear los SBO para el tratamiento de aguas habría que comprobar si presentan una buena biocompatibilidad. Además, los SBO están principalmente formados por moléculas orgánicas que tras ser atacadas por las especies reactivas generadas durante el proceso foto-oxidativo, podrían provocar cambios en sus propiedades químicas o biológicas. Asimismo, cualquier cambio en la composición de los SBO podría generar un rendimiento diferente de estos materiales, por lo que parece interesante la comparación de diferentes tipos de SBO.

Con estos antecedentes, el objetivo de este apartado de la presente Tesis Doctoral es obtener un mayor conocimiento sobre la biocompatibilidad, la fotoestabilidad y la eficiencia de tres tipos de SBO (CVT230, CVDFT110 y FORSUD) obtenidos de distintas fuentes (en

el apartado 4.1.3 se detalla el método de obtención de cada uno) en procesos fotooxidativos para el tratamiento de aguas residuales. Para tratar de determinar su toxicidad y biocompatibilidad se diseñaron un conjunto de bioensayos. Además se comprobó el rendimiento de los SBO, antes y tras ser irradiados, en la degradación de una mezcla de CE. La mezcla de CE que fue empleada estaba compuesta por: acetaminofeno, amoxicilina, cafeína, acetamiprid, carbamazepina y ácido clofíbrico.

5.5.2. Caracterización química y física de los SBO

En primer lugar se llevó a cabo la caracterización química de los tres SBO empleados en este trabajo. Para la realización de este trabajo, la Universidad de Torino proporcionó los tres tipos de SBO; FORSUD, CVT230 y CVDFT110 diferenciados por la materia prima de partida empleada en su obtención (apartado 4.1.3). Asimismo, también fue proporcionado un detallado análisis químico cuyos resultados se muestran en la tabla 5.5.1. Los resultados muestran que el compuesto FORSUD tiene el mayor contenido orgánico, como muestra su mayor porcentaje en sólidos volátiles y en carbono. En el caso del CVT230 y CVDFT110 los dos materiales muestran unos resultados similares para estos parámetros con un valor en torno al 72%. Es interesante destacar que existe una cantidad significativa de metales en los tres compuestos, debido a la posible presencia de éstos en los productos de partida o a su adición durante el proceso de elaboración, como por ejemplo ocurre en el caso del potasio. Algunas de estas especies, en particular el hierro, podría ser de interés para aplicar un proceso foto-Fenton empleando los SBO sin la necesidad de añadir sales de hierro adicionales. Por otra parte, a pesar de que la concentración de metales pesados presentes en los tres materiales es muy baja, parece interesante la realización de bioensayos para determinar la biocompatibilidad de los SBO.

Tabla 5.5.1.- Composición de los distintos SBO.

Parámetro	CVDF110	CVT230	FORSUD
Sólidos volátiles (% p/p)	72,7	72,1	84,6
C (% p/p)	35,5	38,2	45,1
N (% p/p)	4,3	4,0	7,8
Si (% p/p)	0,92	2,55	0,36
Fe (% p/p)	0,53	0,77	0,16
Al (% p/p)	0,44	0,49	0,78
Mg (% p/p)	0,49	1,13	0,18
Ca (% p/p)	2,59	6,07	1,32
K (% p/p)	5,4	3,6	9,2
Na (% p/p)	0,15	0,16	0,39
Cu (mg·kg⁻¹)	216	202	100
Ni (mg·kg⁻¹)	71	92	27
Zn (mg·kg⁻¹)	353	256	185
Cr (mg·kg⁻¹)	30	19	11
Pb (mg·kg⁻¹)	75	85	44
Hg (mg·kg⁻¹)	0,4	0,2	0,2

También se estimó la cantidad de iones liberados en el medio acuoso por los SBO mediante la medida de la conductividad de una disolución en agua. A pesar de que los valores no varían demasiado entre los distintos compuestos, el FORSUD presenta valores más elevados (29 mS·cm⁻¹ para 1 g·L⁻¹ y 9 mS·cm⁻¹ para 50 mg·L⁻¹) mientras que los otros dos SBO estudiados, CVT230 y CVDF110, presentan valores inferiores (8-12 mS·cm⁻¹ para 1 g·L⁻¹ y 0,3-0,5 mS·cm⁻¹ para 50 mg·L⁻¹).

También es interesante analizar el tipo de grupos funcionales presentes en la materia orgánica para los distintos SBO (tabla 5.5.2, datos proporcionados por la Universidad de Torino), ya que algunas propiedades de estas sustancias podrían depender de la cantidad relativa de dichos grupos. En todos ellos predominan los grupos alifáticos pudiendo observarse un valor más elevado en el caso del FORSUD (43%). Por otra parte, la cantidad de grupos aromáticos es superior en el caso del CVDF110 y CVT230. En consecuencia, la proporción entre carbono alifático/carbono aromático obtenida en el caso del FORSUD, es claramente superior a la de los otros dos SBO.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 5.5.2.- Caracterización química de los diferentes SBO.

Parámetros (%)	CVDF110	CVT230	FORSUD
Carbono alifático	31	37	43
Aminas	8	7	10
Grupos metoxilo	-	-	4
Grupos alcoxilo	20	14	10
Carbono anomérico	7	4	3
Grupos aromáticos	16	13	10
Carbono fenólico	6	5	2
Grupos fenoxilo	2	2	1
Grupos carboxílicos	9	12	7
Amidas	1	1	9
Grupos carbonílicos	-	5	1
Relación lipofílico/hidrofílico	5,3	3,6	9,3
Relación alifático/aromático	1,3	1,8	3,3
Relación E₂/E₃ (A₂₅₀/A₃₆₅)	2,66	2,60	3,83

Otro parámetro útil empleado en la caracterización de la materia orgánica es la relación E₂/E₃ donde E₂ es la absorbancia de la muestra a 250 nm y E₃ es la absorbancia a 365 nm (Peuravuori J. *et al.* 2004). Este valor permite estimar la relación entre anillos aromáticos mononucleares y polinucleares, y está relacionado con el peso molecular medio de las macromoléculas. De hecho, el mayor valor se obtuvo para el FORSUD (3,83) que muestra la menor proporción de grupos aromáticos y que serán en mayor proporción mononucleares; los valores observados para los otros dos SBO son prácticamente coincidentes (2,6).

Otra propiedad importante que puede asociarse con la estructura de los SBO, es su actividad surfactante. Con el fin de estudiar este comportamiento, se midió la tensión superficial de disoluciones acuosas de los distintos SBO a cuatro concentraciones diferentes. En la figura 5.5.1 se puede observar que las mayores disminuciones de la tensión superficial se obtienen para el FORSUD. Para la concentración de 1 g·L⁻¹ de este SBO la tensión superficial descendió hasta 46 mN·m⁻¹, (significativamente inferior al valor

del agua destilada de $73 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$); a pesar que los otros dos SBO también presentan comportamiento detergente, se obtuvieron variaciones de tensión superficial menores. Este diferente comportamiento se puede explicar por la presencia de fracciones hidrofóbicas en estos materiales. Comparando los datos de la tabla 5.5.2 y de la figura 5.5.1, se puede observar que el porcentaje de grupos alifáticos sigue la misma tendencia que la del descenso de la tensión superficial: $\text{FORSUD} >> \text{CVT230} > \text{CVDFT110}$. Un uso potencial sugerido para los SBO es como tensioactivos (Quagliotto P. et al. 2006) y, de acuerdo con los resultados obtenidos, el FORSUD parece ser el mejor candidato.

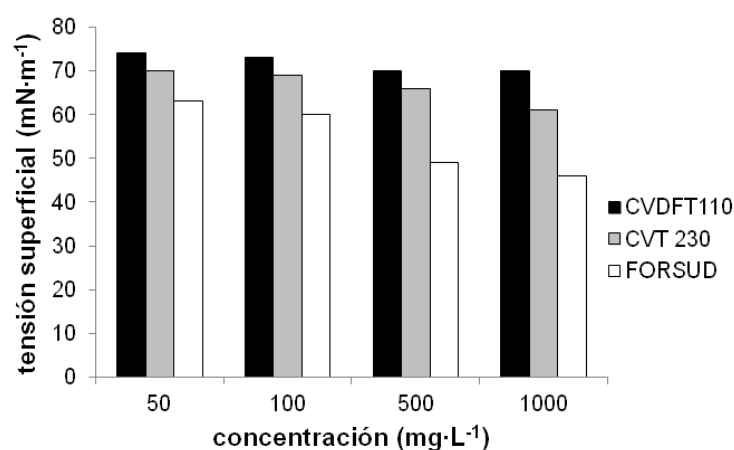


Figura 5.5.1.- Tensión superficial a distintas concentraciones de tres SBO.

Podemos concluir que desde el punto de vista físico-químico el FORSUD posee unas características y un comportamiento que lo diferencian de los otros dos SBO, mucho más parecidos entre sí.

5.5.3. Biocompatibilidad de los SBO

Con el objetivo de comprobar la biodegradabilidad de los tres SBO, se determinó la demanda bioquímica de oxígeno (BOD_5) para una concentración de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, de cada una de las sustancias. En la tabla 5.5.3 se observa que para todos los casos el valor de DBO_5 es muy bajo. Dado que este parámetro está altamente influenciado por la cantidad de materia orgánica presente en la solución y que puede ofrecer

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

interpretaciones confusas, se empleó la relación DBO₅/DQO como un mejor indicador de la biodegradabilidad (Guhl W. *et al.* 2006). Esta relación se muestra en la tabla 5.5.3 y en todos los casos su valor es menor de 0,1; este valor tan bajo demuestra la pobre biodegradabilidad de los SBO y podría atribuirse al hecho de que estos materiales han sido sometidos a la acción de microorganismos durante largo tiempo y por lo tanto solo permanece la fracción refractaria a la degradación biológica. Otros materiales orgánicos que son el resultado de la acción de la actividad microbiológica durante largos periodos de tiempo y también muestran una biodegradabilidad baja son por ejemplo los ácidos húmicos y fúlvicos (Qualls R. G. *et al.* 1992; Xu X.-Y. *et al.* 2012) o los lixiviados de vertedero (De Morais J. L. *et al.* 2005).

Tabla 5.5.3.- DBO₅ y relación DBO₅/DQO obtenida para los tres SBO a dos concentraciones distintas.

	100 mg·L ⁻¹		1 g·L ⁻¹	
	DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	DBO ₅ /DQO	DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	DBO ₅ /DQO
CVDFT 110	6	0,06	20	0,02
CVT 230	4	0,04	30	0,03
FORSUD	10	0,09	80	0,08

Sin embargo, la baja biodegradabilidad de estos materiales podría no ser un problema para su utilización en tratamiento de aguas si éstos no presentan toxicidad. Para comprobar la posible toxicidad de los SBO se llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando tres bioensayos distintos: la inhibición de la luminiscencia de la bacteria *V. fischeri* (figura 5.5.2.a), la inhibición del crecimiento del alga *P. subcapitata* (figura 5.5.2.b) y finalmente la inhibición del movimiento del crustáceo *D. magna* (figura 5.5.2.c). Los resultados mostrados indican que la toxicidad de estos compuestos es baja en el rango de concentraciones estudiadas (5 - 50 mg·L⁻¹), con valores de toxicidad menores del 30% en todos los casos, e incluso por debajo del 5% en la mayoría de los ensayos. Estos resultados indican que los SBO pueden ser clasificados como materiales no tóxicos que muestran una escasa biodegradabilidad.

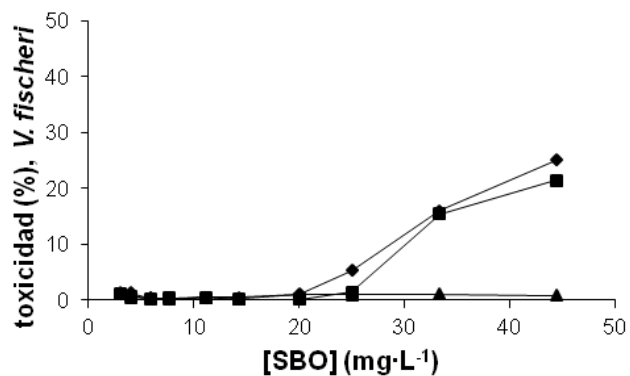


Figura 5.5.2.a.- Toxicidad de CVDF 110 (♦) CVT 230 (■) y FORSUD (▲) medida mediante un bioensayo basado en la bacteria *V. Fischeri*.

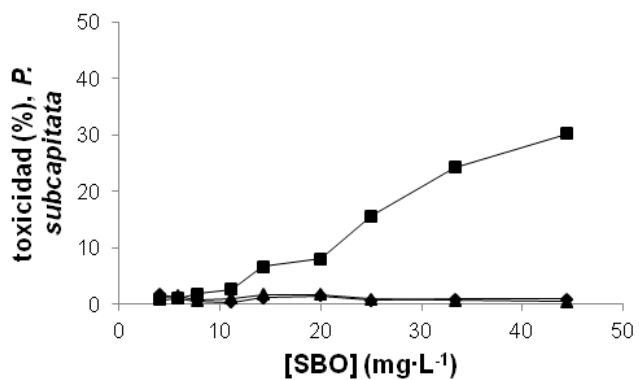


Figura 5.5.2.b.- Toxicidad de CVDF 110 (♦) CVT 230 (■) y FORSUD (▲) medida mediante un bioensayo basado en el alga *P. Subcapitata*.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

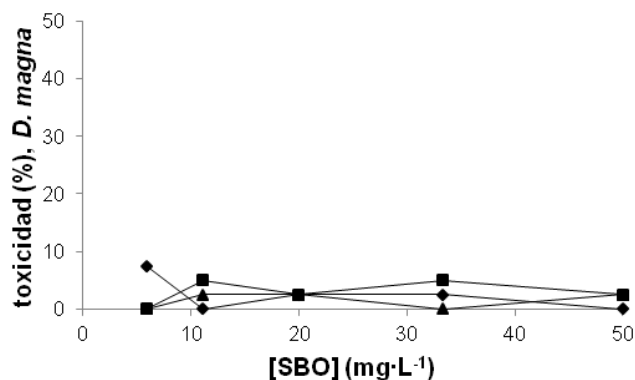


Figura 5.5.2.c.- Toxicidad de CVDF 110 (♦) CVT 230 (■) y FORSUD (▲) medida mediante un bioensayo basado en el crustáceo *D. Magna*.

5.5.4. Empleo de los SBO como auxiliares en los métodos fotoquímicos para tratamiento de aguas residuales

Para comprobar el posible efecto como fotocatalizador de los SBO se irradió, mediante el simulador solar, la mezcla de seis CE (CLOF, ACF, ACP, AMOX, CAF y CBZ) con una concentración de 5 mg·L⁻¹ cada uno, en presencia de 10 mg·L⁻¹ de cada uno de los SBO (FORSUD, CVDF110 y CVT230). En ninguno de los tres casos los SBO fueron capaces de mejorar los resultados obtenidos en la fotólisis directa de los contaminantes estudiados bajo irradiación de luz visible. Esto es debido a la acusada coloración provocada por los SBO, la cual provoca un efecto filtro que no es capaz de compensarse por la capacidad de generar especies reactivas de estos compuestos. Además, los propios SBO pueden competir con los contaminantes por las especies reactivas generadas, contribuyendo al descenso de la velocidad de degradación. En posteriores capítulos se tratara en más profundidad este punto.

Seguidamente se procedió a comprobar el posible empleo de los SBO como agente complejante del hierro en un proceso foto-Fenton en condiciones ligeramente ácidas. Se han realizado diversos estudios de aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones similares empleando ácidos húmicos, que son compuestos orgánicos similares a los SBO (Klamerth N. *et al.* 2009; Vermilyea A. W. *et al.* 2009; Klamerth N. *et al.* 2010b; Klamerth N.

et al. 2011). Para ello se repitió la irradiación de los CE en presencia de SBO, en condiciones de foto-Fenton ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe (II) y $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrógeno) a pH 5,2. Las figuras 5.5.3.b, 5.5.3.c y 5.5.3.d muestran que los tres SBO ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) son capaces de llevar a cabo un proceso foto-Fenton en condiciones suaves de pH (5,2) mejorando claramente la eficiencia del foto-Fenton en ausencia de SBO (figura 5.5.3.a). En los tres casos la mayoría de los contaminantes se eliminaron en un tiempo menor a 30 minutos de irradiación, y únicamente el acetamiprid requiere mayor tiempo de tratamiento para ser eliminado (30-60 min). La eficiencia de la degradación de los contaminantes con los tres SBO sigue la tendencia $\text{CVDFT110} > \text{CVT230} > \text{FORSUD}$. Esto podría atribuirse a los distintos grupos funcionales presentes en los distintos compuestos: CVDFT110 y CVT230 muestran una composición relativamente similar, con menores concentraciones de carbono alifático y mayores de carbono aromático, con mayor capacidad de complejar al hierro y fotoquímicamente más activo, mientras que en el caso del FORSUD el porcentaje de cadenas alifáticas, fotoquímicamente mucho menos activas, es mayor.

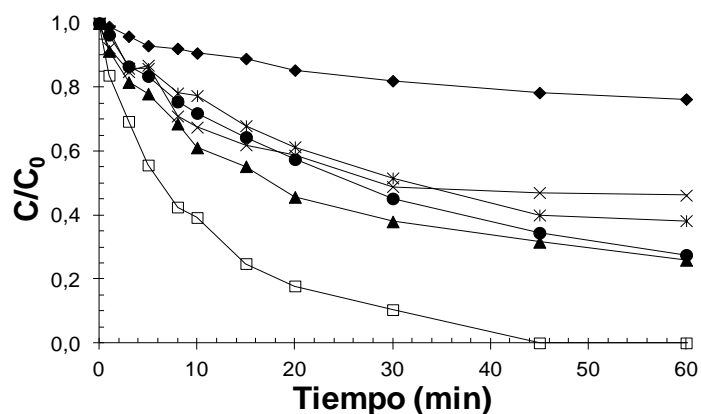


Figura 5.5.3.a.- Proceso foto-Fenton a pH 5,2 en ausencia de SBO. Gráfica de concentración relativa de contaminante frente a tiempo: AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[\text{CE}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe (II)}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

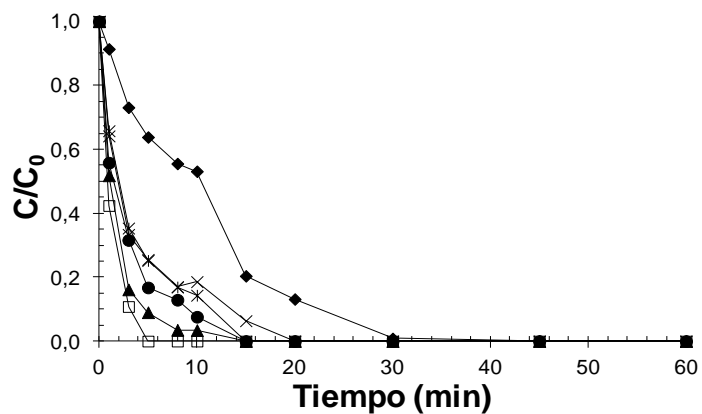


Figura 5.5.3.b.- Proceso foto-Fenton a pH 5,2 en presencia de CVT230. Gráfica de concentración relativa de contaminante frente a tiempo: AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$; $[CVT230]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

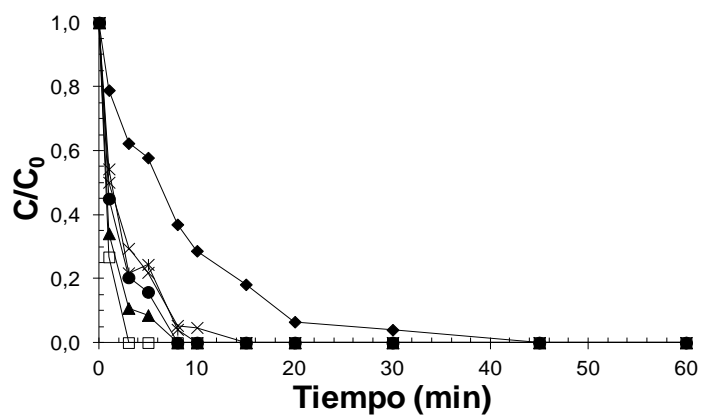


Figura 5.5.3.c.- Proceso foto-Fenton a pH 5,2 en presencia de CVDFT110. Gráfica de concentración relativa de contaminante frente a tiempo: AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$; $[CVDFT110]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

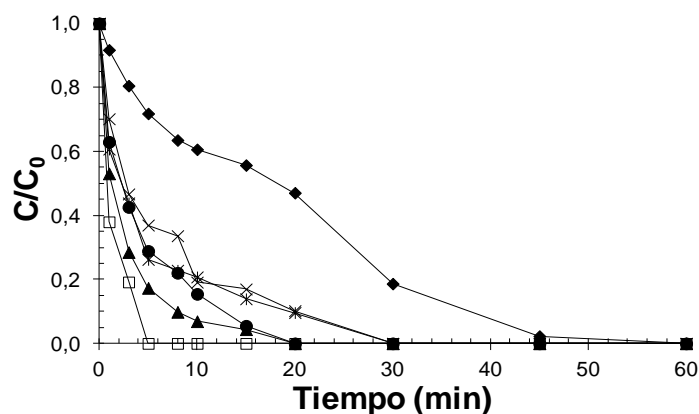


Figura 5.5.3.d.- Proceso foto-Fenton a pH 5,2 en presencia de FORSUD. Gráfica de concentración relativa de contaminante frente a tiempo: AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$; $[FORSUD]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

Paralelamente al análisis de la concentración relativa de los CE durante el proceso, también se estudió la evolución de la toxicidad mediante la inhibición de la luminiscencia de la bacteria *V. Fischeri*. Los resultados (figura 5.5.4) muestran que durante los primeros minutos de tratamiento se produce un ligero aumento de la toxicidad, posiblemente a causa de la formación de subproductos tóxicos tal y como han descrito algunos autores con anterioridad (Bernabeu A. *et al.* 2012). Sin embargo estos valores son muy bajos (por debajo del 15%) y posteriormente descienden hasta alcanzar valores menores del 5%. Dado que la concentración de CE en el medioambiente es significativamente menor que la empleada en este trabajo y que la concentración de SBO no debería superar los $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, el riesgo asociado a la toxicidad durante el proceso es aceptable, a pesar de que se debe continuar indagando en este asunto.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

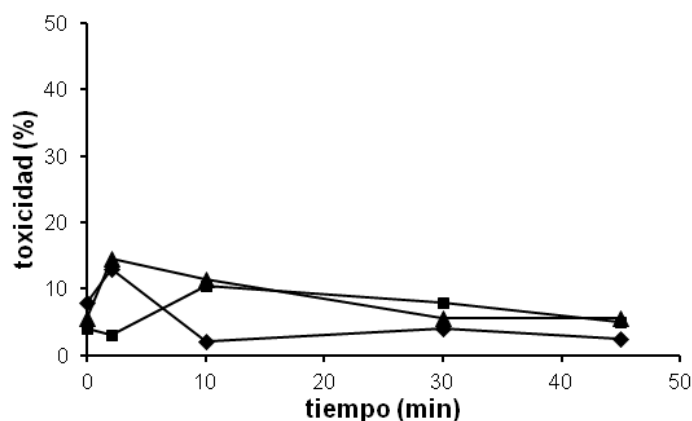


Figura 5.5.4.- Inhibición de la fluorescencia de la bacteria *V. fischeri* obtenida durante la degradación de una mezcla de 6CE mediante un proceso foto-Fenton a pH 5,2 en presencia de tres tipos de SBO: CVT 230 (♦), CVDFT 110 (■) and FORSUD (▲).

5.5.5. Fotoestabilidad de los SBO

A continuación, se estudió la fotoestabilidad de los SBO en los procesos de tratamiento de aguas residuales ya que éstos también están sometidos a foto-oxidación química; además cabe destacar que esta información podría ser interesante para los estudios sobre el comportamiento de la materia orgánica disuelta en el medio ambiente. Para ello se realizaron experimentos de irradiación en simulador solar durante 24 horas, de los tres SBO ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y se analizó el COD, DQO y DBO_5 a distintos tiempos de tratamiento. La figura 5.5.5.a muestra que para CVT230 existe una leve disminución en los valores de COD y DQO (25% tras 1 día de irradiación) lo que indica que hubo una cierta oxidación del SBO aunque muy lenta; esto puede apreciarse fácilmente a partir del estado de oxidación del carbono (EOC), que es un parámetro que relaciona la DQO de la muestra con el COD inicial; de esta forma se le asigna un valor de EOC de +4 para el CO_2 (la especie más oxidada del carbono) y -4 para el CH_4 (la más reducida). Durante el proceso, el EOC aumenta de -0,9 a 0,2, lo que debería relacionarse con la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en la muestra. En el caso de CVDFT110 (figura 5.5.5.b), así como en el del FORSUD (figura 5.5.5.c), se observa un comportamiento similar. Por otra parte, el estado de oxidación medio (EOM), que únicamente se refiere a los compuestos orgánicos

que permanecen en disolución (el CO₂ queda excluido de los cálculos mediante el empleo del COD), no sufre cambios significativos durante el tratamiento, por lo que no se espera que se produzcan cambios drásticos en la estructura de los compuestos orgánicos.

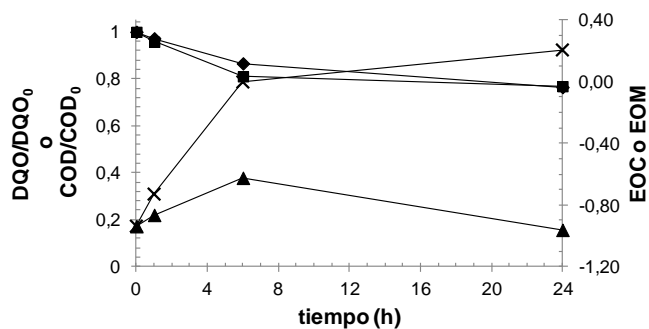


Figura 5.5.5.a.- Fotólisis a pH 7 de CVT230. Cambios en DQO (■), COD (♦), EOC (x) y EOM (▲) frente a tiempo.

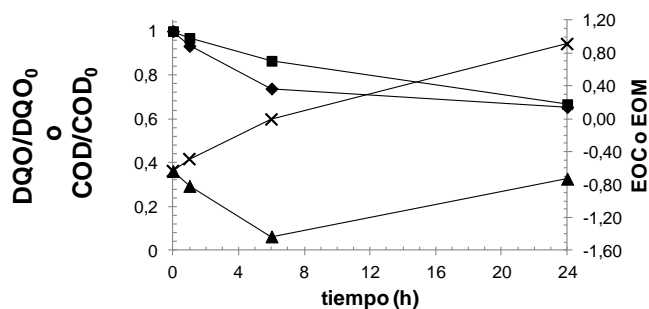


Figura 5.5.5.b.- Fotólisis a pH 7 de CVDF110. Cambios en DQO (■), COD (♦), EOC (x) y EOM (▲) frente a tiempo.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

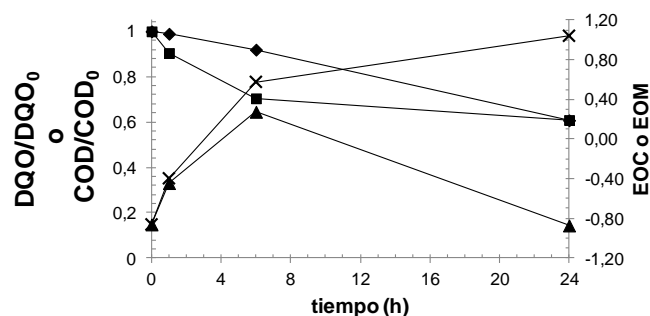


Figura 5.5.5.c.- Fotólisis a pH 7 de FORSUD. Cambios en DQO (■), COD (♦), EOC (x) y EOM (▲) frente a tiempo.

Con respecto a la biocompatibilidad, se calculó la relación DBO_5/DQO tras 24 horas de irradiación obteniéndose los siguientes resultados: 0,08 para el CVT230, 0,24 para CVDFT110 y 0,14 para el FORSUD. Estos valores resultaron ligeramente superiores a los calculados antes de ser irradiados (ver tabla 5.5.4). Una posible explicación a la tendencia observada es que las moléculas de los SBO están parcialmente oxidadas creándose otras de menor tamaño y más hidrofílicas que pueden ser más fácilmente metabolizadas por los microorganismos. Este comportamiento de las macromoléculas ya ha sido descrito con anterioridad por otros autores (Lou T. *et al.* 2006).

Como se ha mostrado anteriormente, en la composición de los SBO existen cantidades significativas de hierro, por lo que se podría esperar que al adicionar peróxido en el medio se pudiera llevar a cabo un proceso foto-Fenton. Para ello, siguiendo el mismo procedimiento anterior, se irradiaron las muestras de cada uno de los SBO ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pero esta vez en presencia de la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno necesaria para llevar a cabo la oxidación ($235 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), hasta la desaparición del H_2O_2 . La tabla 5.5.4 muestra variaciones en diversos parámetros significativos. Los resultados para los tres casos muestran que se produjo una moderada mineralización de las muestras, de entre el 20 y el 30%. Se observó una disminución apreciable de la DQO, que unido a un aumento del EOC, indica una oxidación mayor a la obtenida en el caso de la fotólisis. El EOM también aumentó aunque en menor medida que el EOC, lo que podría indicarnos que no se ha producido una gran modificación de la materia orgánica presente en la solución. Se apreció un aumento en la biodegradabilidad como muestran los valores de DBO_5 , y más

fácilmente mediante la relación DBO_5/DQO . La tensión superficial aumentó alcanzando valores cercanos al del agua destilada excepto para el FORSUD donde el valor final fue de $66 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Todos estos resultados están otra vez de acuerdo con la escisión de las macromoléculas que forman los SBO, dando lugar a moléculas más pequeñas, más oxidadas y más hidrofílicas.

Tabla 5.5.4.- Irradiación de los tres SBO en presencia de peróxido de hidrógeno: principales parámetros antes y después de irradiación.

	CVDFT 110		CVT 230		FORSUD	
	Inicial	Irradiado	Inicial	Irradiado	Inicial	Irradiado
COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	30,2	23,9	28,2	23,5	35,0	25,0
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	101	76	95	63	111	67
DBO₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6	15	4	5	10	15
EOM	-1,01	-0,76	-1,04	0,02	-0,77	0,08
EOC	-1,01	0,24	-1,04	0,65	-0,77	1,12
DBO₅/DQO	0,06	0,20	0,04	0,08	0,09	0,22
Tensión superficial ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	73	73	69	73	60	66

Finalmente se estudió el efecto de la oxidación en el rendimiento de los SBO. Para ello se irradiaron muestras de los tres SBO en presencia de peróxido de hidrógeno, en las condiciones anteriormente detalladas ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de SBO y $235 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). A continuación se tomaron alícuotas de estos SBO irradiados de forma que se obtuvo una disolución final con $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de SBO y $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada CE. A esta disolución se le añadió Fe (II) ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y peróxido de hidrógeno (la mitad de la cantidad estequiométrica requerida para oxidar todos los contaminantes, $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), se ajustó a un pH de 5,2 y se irradió en el simulador solar. En las figuras 5.5.6.a, 5.5.6.b y 5.5.6.c podemos observar que los tres materiales, aun habiendo sido parcialmente oxidados, pueden ser utilizados en un tratamiento foto-Fenton en condiciones suaves de pH ya que mejoran los resultados obtenidos en su ausencia (figura 5.5.3.a). Se pueden observar diferencias entre los tres SBO: mientras que el FORSUD foto-oxidado mejora los resultados del material original, en el caso de los otros dos materiales esto no sucede. Esto podría deberse a las diferencias en el estado de

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

oxidación de los materiales. La oxidación del FORSUD podría resultar en un aumento de los grupos hidrófilos capaces de complejar el hierro, mientras que en el caso del CVDFT110 y CVT230, la oxidación podría dar como resultado una fuerte degradación de las moléculas y cierta pérdida de actividad fotoquímica.

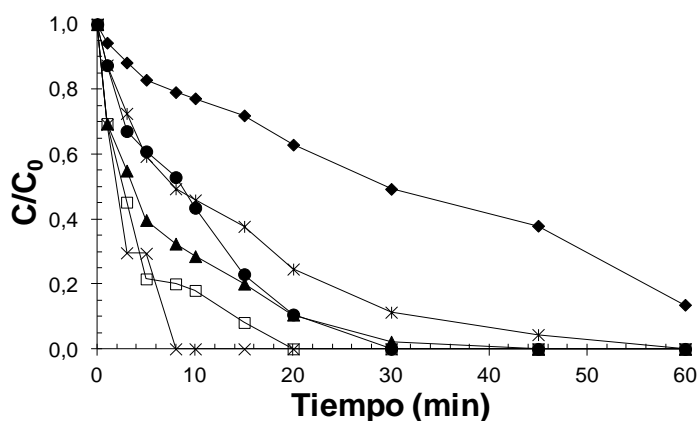


Figura 5.5.6.a.- Proceso foto-Fenton a pH 5,2 en presencia de CVT230 previamente irradiado. Gráfica de concentración relativa de contaminante frente a tiempo: AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$; $[CVT230]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

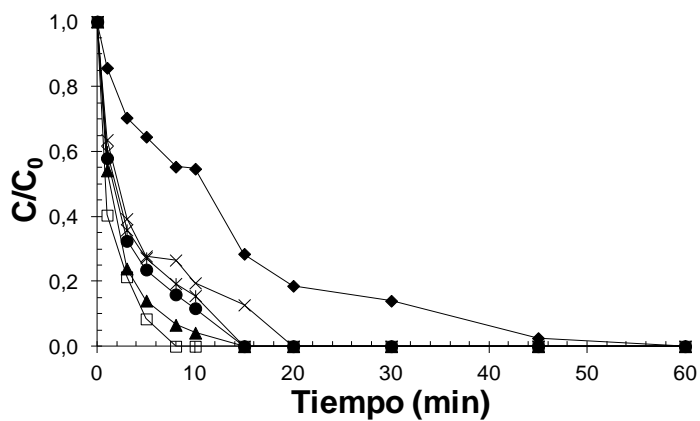


Figura 5.5.6.b.- Proceso foto-Fenton a pH 5,2 en presencia CVDFT110 previamente irradiado. Gráfica de concentración relativa de contaminante frente a tiempo: AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$; $[CVDFT110]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

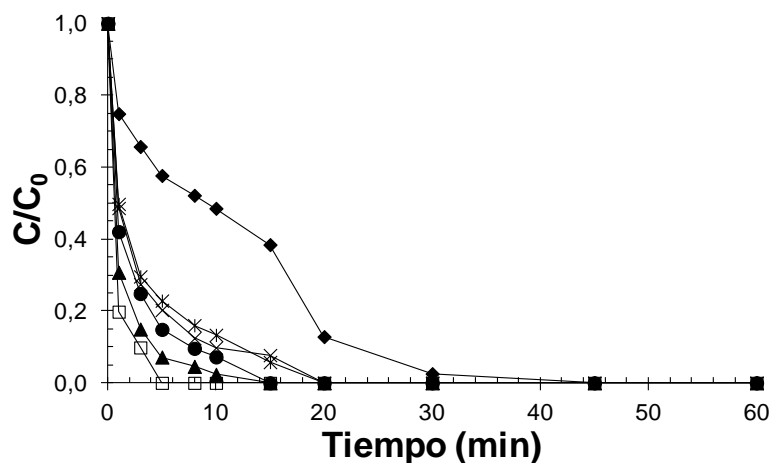


Figura 5.5.6.c.- Proceso foto-Fenton a pH 5,2 en presencia de FORSUD previamente irradiado. Gráfica de concentración relativa de contaminante frente a tiempo: AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$; $[FORSUD]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

5.5.6. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente capítulo han demostrado que los SBO son biocompatibles y se muestran estables tras 24 horas de irradiación en simulador solar. Además los SBO pueden ser empleados eficientemente como agentes complejantes para evitar la precipitación del hierro en procesos foto-Fenton en condiciones de pH mucho más suaves, por encima del valor óptimo (2,8) del proceso.

5.6. Empleo de los SBO para la fotodegradación de CE

5.6.1. Introducción

En este apartado, se pretende profundizar en la posibilidad de aplicar los SBO tanto como fotocatalizadores, como complejantes de hierro en un proceso foto-Fenton en medio ligeramente ácido. Para ello se ha investigado la fotodegradación de una mezcla de CE (acetaminofeno, amoxicilina, cafeína, acetamiprid, carbamazepina y ácido clofíbrico) mediante diversos procesos fotooxidativos. Para ello se empleó el CVT230, cuyo método de obtención se detalla en el apartado 4.1.3 como SBO modelo. Este compuesto se ha elegido porque tal como se demostró en el apartado anterior ofrece buenos resultados y además es el SBO más sencillo de obtener.

5.6.2. Fotólisis directa de la mezcla de CE en presencia de CVT230

En primer lugar se pretendió estudiar el papel del CVT230 como fotocatalizador. Para ello se irradió en simulador solar la mezcla de seis CE ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada uno) en presencia de distintas cantidades de CVT230 (20 y $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH neutro. Se calculó la concentración relativa de los contaminantes durante el tratamiento y se obtuvo el valor de la constante de velocidad del proceso (k_{obs}) ajustando estos valores a una cinética de pseudo-primer orden. La figura 5.6.1 muestra que la presencia de CVT230 provoca un acusado descenso de la velocidad de degradación de los contaminantes en relación a la fotólisis directa. Se puede observar que la k_{obs} disminuye un 50% en presencia de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CVT230 y hasta un 80% con una concentración de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CVT230. Esta variación puede atribuirse al efecto filtro provocado por la alta coloración de los SBO, que dificulta la penetración de luz en el sistema. Este comportamiento es bastante común en los procesos fotoquímicos y se ha observado por ejemplo en presencia de ácidos húmicos. En este caso, cuando la misma mezcla es irradiada con $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácidos húmicos, se puede observar un descenso de entre un 10-40% en las constantes de pseudo-primer orden (Carlos L. et al. 2012).

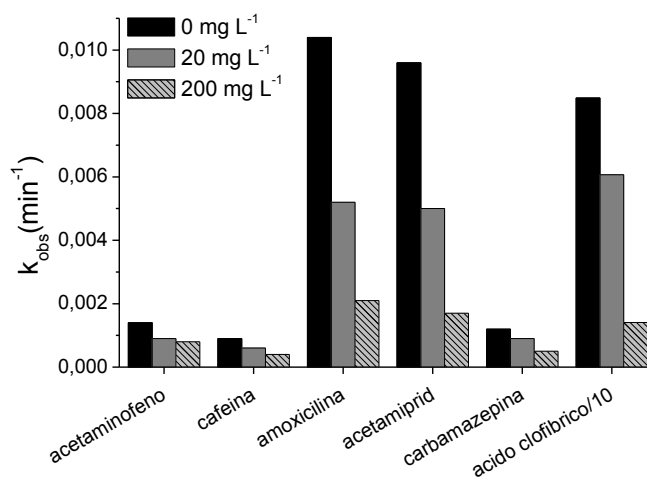


Figura 5.6.1.- Constantes cinéticas de pseudo-primer orden (k_{obs}) para la fotodegradación de una mezcla de CE ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a diferentes concentraciones de CVT230, $\text{pH}=7$.

A pesar de estos resultados, no hay que descartar que el CVT230 pueda ser capaz de generar especies reactivas que contribuyan a la degradación de los CE. Para tratar de indagar sobre esta cuestión, se utilizó el parámetro "factor de efecto filtro" (light screening factor, $\hat{S}_{\Delta\lambda}$) (Walse S. S. *et al.* 2004) para estimar el efecto de atenuación de la luz debido a la presencia de SBO. Este parámetro (ec. 5.6.1) se define como la relación de la intensidad de la luz absorbida por el compuesto objetivo en presencia y en ausencia del atenuador ($I_{\alpha\text{-presencia SBO}}$ y $I_{\alpha\text{-ausencia SBO}}$, respectivamente).

$$\hat{S}_{\Delta\lambda} = \frac{I_{\alpha\text{-presencia SBO}}}{I_{\alpha\text{-ausencia SBO}}} \quad \text{Ec. 5.6.1}$$

$$I_{\alpha\text{-presencia SBO}} = P_0 \sum_{\lambda} p_{\lambda} (1 - 10^{-(A+A_{SBO})}) \frac{A_{CE}}{(A+A_{CE})} \quad \text{Ec. 5.6.2}$$

$$I_{\alpha\text{-ausencia SBO}} = P_0 \sum_{\lambda} p_{\lambda} (1 - 10^{-A}) \frac{A_{CE}}{A} \quad \text{Ec. 5.6.3}$$

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Donde P_0 es la cantidad de fotones incidentes, p_λ es la fracción de fotones emitidos por la lámpara en un intervalo pequeño y finito de longitud de onda. A_{CE} representa el valor de la absorbancia de CE, y A equivale al valor de la absorbancia de la mezcla de CE sin SBO, y A_{SBO} representa la absorbancia del SBO. Dividiendo la Ec.5.6.2 y la Ec.5.6.3 obtenemos la siguiente expresión para $\hat{S}_{\Delta\lambda}$:

$$\hat{S}_{\Delta\lambda} = \frac{P_0 \sum_{\lambda} p_{\lambda}(1-10^{-(A+A_{SBO})}) \frac{A_{CE}}{(A+A_{CE})}}{P_0 \sum_{\lambda} p_{\lambda}(1-10^{-A}) \frac{A_{CE}}{A}} \quad \text{Ec. 5.6.4}$$

Dado que la fuente de irradiación de luz emite con valores de longitud de onda por encima de 280 nm y los contaminantes absorben hasta una λ aproximada de 330, se calcularon los valores de $\hat{S}_{\Delta\lambda}$ en el rango de longitud de onda 280-350. A continuación se muestran el espectro de emisión de la lámpara (figura 5.6.2) y el espectro de absorción de los contaminantes emergentes y del CVT230 (figura 5.6.3). Las constantes cinéticas para la fotólisis directa en presencia de SBO (k_{cal}) se calcularon mediante la Ec.5.6.5.

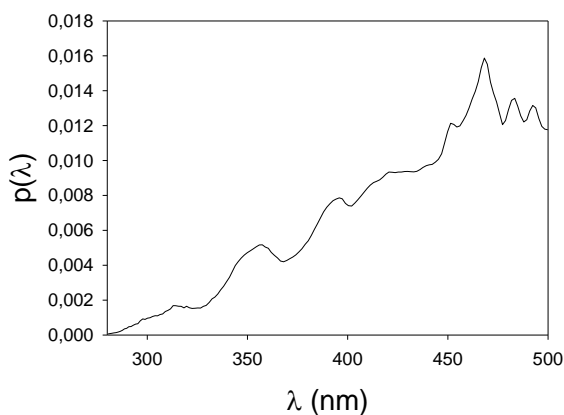


Figura 5.6.2.- Emisión fotónica de la lámpara de xenón entre 200 y 500.

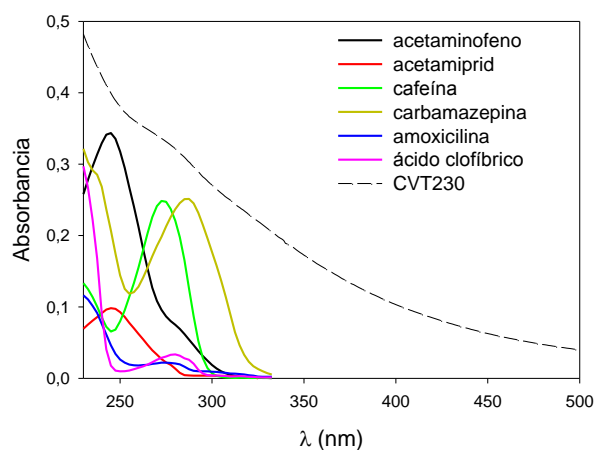


Figura 5.6.3.- Espectro de absorción UV-Vis de los CE (5 mg L⁻¹) y CVT230 (20 mg L⁻¹) en agua a pH 7.

$$k_{cal} = \hat{S}_{\Delta\lambda} \times k_d$$

Ec. 5.6.5

Donde k_d es la constante cinética de pseudo-primer orden de la fotólisis directa de cada contaminante medida en ausencia de SBO. En la tabla 5.6.1 se muestran los valores de k_d obtenidos para las diferentes condiciones experimentales.

Tabla 5.6.1.- Constantes cinéticas de la fotólisis directa obtenidas para cada CE (5 mg L⁻¹) medidas en ausencia de SBO a diferentes pHs.

Contaminantes	k_d (min ⁻¹)		
	pH = 2,8	pH = 7,0	pH = 10,0
Acetaminofeno	$1,6 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-3}$
Cafeína	$1,3 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$
Amoxicilina	$5,6 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$
Acetamiprid	$4,9 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$
Carbamazepina	$1,6 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$
Ácido clofibrico	$4,0 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-2}$

Por lo tanto, a través de la relación k_{obs}/k_{cal} , se puede evaluar la contribución de los fotoprocesos indirectos inducidos por la mediación de los SBO en la degradación de los

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

contaminantes emergentes. Si los SBO no tuvieran ninguna influencia en el proceso, entonces k_{cal} debería ser coincidente con k_{obs} por lo que obtendríamos que $k_{obs}/k_{cal} = 1$. Sin embargo, como muestra la figura 5.6.4.a, en el caso de la irradiación de los CE a pH 7 los valores de k_{obs}/k_{cal} son mayores de 1, lo que quiere decir que existe una influencia positiva de los SBO, probablemente debida a una generación de especies reactivas por estas sustancias. Esta contribución presenta mayor relevancia a mayores concentraciones de SBO. En el caso de los experimentos realizados a pH 2,8 (figura 5.6.4.b) y 10 (figura 5.6.4.c) se obtienen resultados similares. Se aprecia, para todos los casos, una mayor participación de procesos indirectos en los CE más resistentes a la fotólisis directa (acetaminofeno, cafeína y carbamazepina). En la bibliografía se han descrito tendencias análogas en el empleo de ácidos húmicos como fotocatalizadores (Carlos L. et al. 2012).

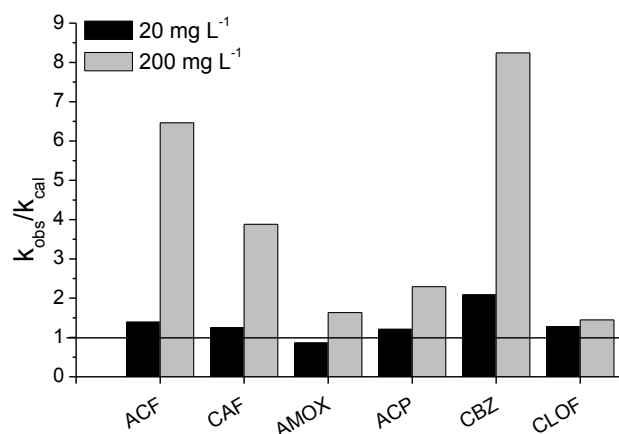


Figura 5.6.4.a.- Relación entre constantes cinéticas (k_{obs}/k_{cal}) para la fotodegradación de la mezcla de CE (5 mg L^{-1}) a diferentes concentraciones de CVT230, pH=7.

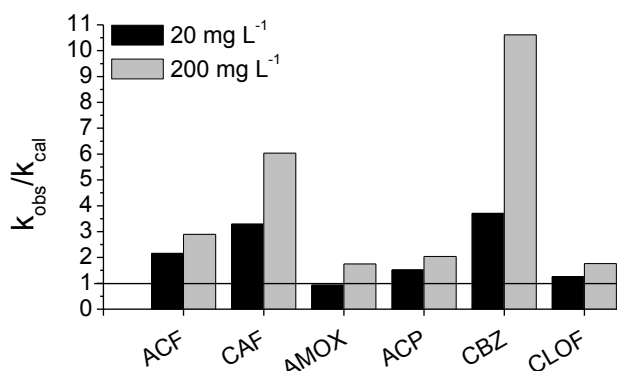


Figura 5.6.4.b.- Relación entre constantes cinéticas (k_{obs}/k_{cal}) para la fotodegradación de la mezcla de CE ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a diferentes concentraciones de CVT230, $\text{pH}=2,8$.

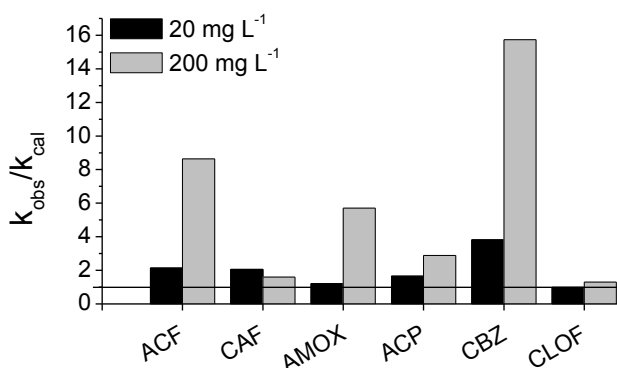


Figura 5.6.4.c.- Relación entre constantes cinéticas (k_{obs}/k_{cal}) para la fotodegradación de la mezcla de CE ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a diferentes concentraciones de CVT230, $\text{pH}=10$.

5.6.3. Efecto de la adición de peróxido de hidrogeno (H_2O_2)

La adición de H_2O_2 en el proceso realizado a un pH 7 en ausencia de CVT230 da como resultado una fotólisis más rápida de la mayoría de los contaminantes (figura 5.6.5.a), excepto para el acetamiprid y el ácido clofibrico. También en este caso, la presencia de H_2O_2 es más significativa para los CE más resistentes a la fotólisis directa. Esto se puede explicar considerando dos rutas de fotodegradación competitivas: por una parte se produce una fotólisis directa y por otra parte se produce la reacción a través de las sustancias reactivas (por ejemplo radicales hidroxilo) generadas por la fotólisis del H_2O_2 . La

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

contribución de los mecanismos indirectos en el proceso de degradación es menos significativa para los CE que muestran una fotólisis directa más rápida (amoxicilina, acetamiprid y ácido clofíbrico), debido a la baja velocidad de producción de radicales hidroxilo a partir de la fotólisis del H_2O_2 cuando se irradia por encima de 280 nm (García Einschlag F. S. *et al.* 2002). Cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CVT230 (figura 5.6.5.b) se observa una tendencia similar, a pesar de haberse obtenido menores valores de k_{obs} para cada CE, probablemente debido al efecto filtro y a la competencia por las especies reactivas entre los CE y el CVT230.

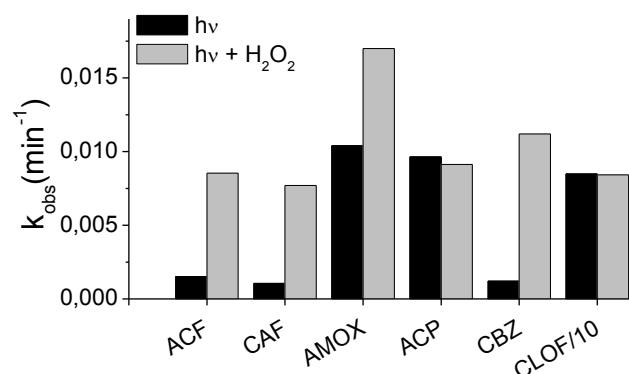


Figura 5.6.5.a.- Constantes cinéticas de pseudo-primero orden (k_{obs}) para la fotodegradación de la mezcla de CE ($5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en presencia y ausencia de H_2O_2 ($75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a $\text{pH}=7$.

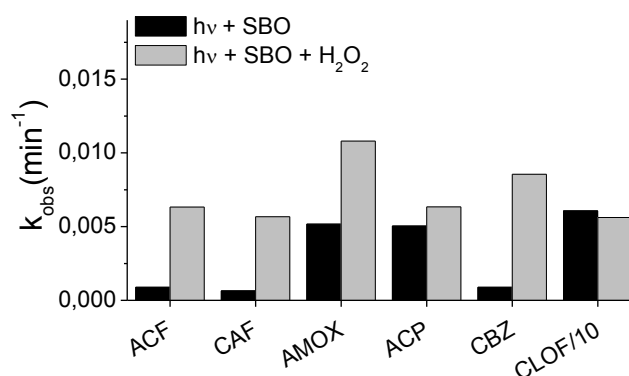


Figura 5.6.5.b.- Constantes cinéticas de pseudo-primero orden (k_{obs}) para la fotodegradación de la mezcla de CE ($5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en presencia de CVT230 ($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en presencia y ausencia de H_2O_2 ($75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a $\text{pH}=7$.

A continuación, se estimó la contribución de la fotólisis indirecta en presencia de los SBO mediante la relación k_{obs}/k_{cal} , donde k_{cal} se calculó utilizando la constante cinética de pseudo-primer orden obtenida para la fotólisis de la mezcla de CE en presencia de H_2O_2 (k_{d,H_2O_2}). En la figura 5.6.6 se observa que los valores k_{obs}/k_{cal} aumentan a medida que aumenta la concentración de SBO, a excepción de la amoxicilina, cuyo máximo se observa a una concentración de SBO 5 de $mg \cdot L^{-1}$. La comparación entre los valores de k_{obs}/k_{cal} obtenidos con $20 mg \cdot L^{-1}$ de SBO en presencia y ausencia de H_2O_2 (figuras 5.6.6.a y 5.6.4.a) muestra un ligero aumento de los fotoprocesos indirectos para casi todos los CE cuando se añade H_2O_2 . Este efecto podría atribuirse a un proceso foto-Fenton. Este proceso requiere la presencia de hierro para descomponer el H_2O_2 en radicales hidroxilo. Cabe destacar que tal como se ha indicado en el capítulo anterior el CVT230 presenta cantidades significativas de hierro (0,77% p/p).

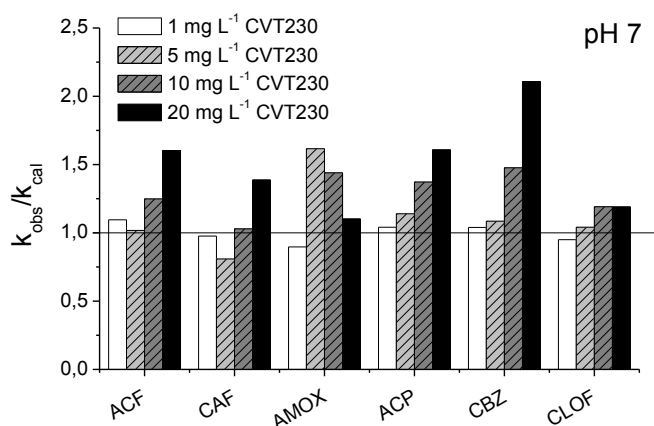


Figura 5.6.6.a- Relación entre constantes cinéticas (k_{obs}/k_{cal}) para la fotodegradación de la mezcla de CE ($5 mg \cdot L^{-1}$) en presencia de H_2O_2 ($75 mg \cdot L^{-1}$) a diferentes concentraciones de CVT230, pH=7.

Para tratar de asegurar que pueda existir un proceso foto-Fenton, se realizaron experimentos a un pH de 2,8. Como muestra la figura 5.6.10, los procesos indirectos son mucho más significativos en estas condiciones. En este proceso se alcanzaron valores de (k_{obs}/k_{cal}) por encima de 2 en la mayoría de los casos, e incluso se obtienen valores cercanos a 10 para el acetaminofeno. Además los valores obtenidos para (k_{obs}/k_{cal}) en ausencia de H_2O_2 (figura 5.6.5) son mucho menores que los obtenidos en presencia de

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

H₂O₂ (figura 5.6.6.b), lo que apunta a que un proceso relacionado con el foto-Fenton tiene importancia en estas condiciones.

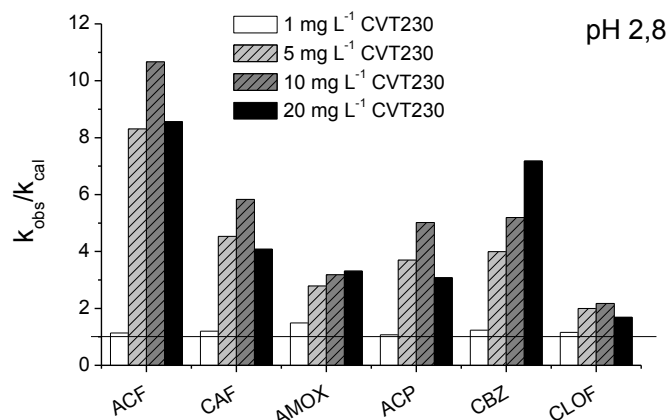


Figura 5.6.6.b.- Relación entre constantes cinéticas (k_{obs}/k_{cal}) para la fotodegradación de la mezcla de CE (5 mg·L⁻¹) en presencia de H₂O₂ (75 mg·L⁻¹) a diferentes concentraciones de CVT230, pH=2,8.

5.6.4. Proceso foto-Fenton a escala laboratorio

Seguidamente se llevaron a cabo experimentos adicionales para estudiar la posibilidad de emplear SBO en un proceso foto-Fenton en condiciones suaves de pH. Con el objetivo de minimizar el efecto de la fotólisis directa de los CE, se usó un filtro de vidrio para evitar la pequeña fracción de radiación emitida por el simulador por debajo de 300 nm y que no está presente en la radiación solar. Mediante esta configuración experimental, la constante cinética debida a la fotólisis directa (k_d) disminuye más de un orden de magnitud. Para llevar a cabo el proceso foto-Fenton, se irradió la mezcla de contaminantes (5 mg·L⁻¹ de cada uno) en presencia de 5 mg·L⁻¹ Fe (II), de 75 mg·L⁻¹ de H₂O₂ (mitad de la cantidad estequiométrica teórica para la degradación de la mezcla de CE) y en presencia y ausencia de SBO (10 mg·L⁻¹) a distintos pHs: 2,8 que es el pH óptimo para el proceso foto-Fenton; a un pH más cercano a la neutralidad donde ya se produce la precipitación del hierro, 5,3; y a pH 7. Para este último valor el proceso es tan ineficiente que no se pudieron obtener datos cuantitativos fiables. Para los otros dos valores de pH se calcularon las constantes cinéticas

de pseudo-primero orden para cada contaminante de la mezcla en presencia (k_{SBO}) y en ausencia de SBO (k_0). La relación k_{SBO}/k_0 es ligeramente inferior a 1 a pH 2,8 (figura 5.6.7), lo cual indica que la presencia de SBO dificulta el proceso foto-Fenton en estas condiciones. Esto podría ser debido por una parte a que las especies reactivas generadas reaccionan en parte con el SBO en lugar de reaccionar con los contaminantes, así como al efecto filtro debido a los SBO. Sin embargo, a pH 5,3, los valores de k_{SBO}/k_0 están en el rango de 6-9, lo que implica una acusada mejora del proceso foto-Fenton en presencia de los SBO. Una posible explicación para este fenómeno es que, tal como pasa con los ácidos húmicos (Georgi A. et al. 2007), los SBO actúan como agentes complejantes del hierro, evitando la formación de óxidos e hidróxidos de hierro inactivos. De esta forma la presencia de SBO aumenta la cantidad de hierro disponible para el foto-Fenton. Es importante destacar que, como muestra la tabla 5.6.2, los resultados de la degradación a pH 5,3 en presencia de SBO son del mismo orden a los obtenidos a pH 2,8 en ausencia de SBO (k_0 a pH 2,8 no llega a ser dos veces superior a k_{SBO} a pH 5,3 para la mayoría de los CE).

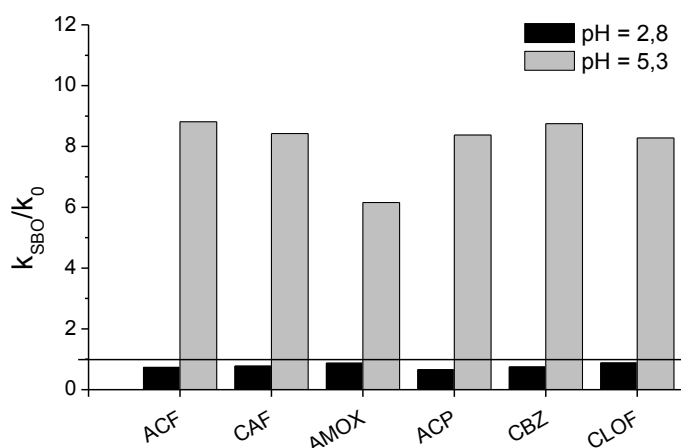


Figura 5.6.7.- Relación entre constantes cinéticas (k_{SBO}/k_0) para la fotodegradación de la mezcla de CE ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en presencia de H_2O_2 ($75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{Fe}(\text{II})$ ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y CVT230 ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH=2,8 y 5,3.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 5.6.2.- Constantes cinéticas de pseudo-primer orden para cada CE tratado con un proceso foto-Fenton en ausencia de SBO con y sin terbutanol ($k_{0,TBA}$ y k_0 , respectivamente) y en presencia de CVT230 con y sin terbutanol ($k_{SBO,TBA}$ y k_{SBO} , respectivamente) a pH 2,8 y 5,3. $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[CVT230] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $[terbutanol] = 10 \text{ mM}$.

CE	pH = 2,8				pH = 5,3			
	k_0	$k_{0,TBA}$	k_{SBO}	$k_{SBO,TBA}$	k_0	$k_{0,TBA}$	k_{SBO}	$k_{SBO,TBA}$
	(min ⁻¹)				(min ⁻¹)			
Acetaminofeno	0,352	0,104	0,259	0,141	0,023	0,023	0,209	0,038
Cafeína	0,427	0,014	0,330	0,028	0,032	0,002	0,271	0,005
Amoxicilina	0,590	0,050	0,515	0,035	0,089	0,033	0,552	0,069
Acetamiprid	0,202	0,012	0,132	0,008	0,008	0,001	0,063	0,002
Carbamazepina	0,553	0,021	0,414	0,024	0,037	0,007	0,327	0,009
Ácido clofibrico	0,534	0,049	0,470	0,039	0,029	0,008	0,242	0,012

Habitualmente se acepta que la especie que juega el papel principal en el proceso foto-Fenton a pH ácido es el radical hidroxilo. Sin embargo, en algunos artículos recientes se plantean otros mecanismos en medios débilmente ácidos (Vermilyea A. W. *et al.* 2009; Klamerth N. *et al.* 2012). Para tratar de conocer mejor el mecanismo de reacción, se determinaron las constantes cinéticas en presencia y en ausencia de terbutanol (TBA), un captador de radicales hidroxilo, a pH 2,8 y 5,3 (tabla 5.6.2), así como la relación entre ellos (figura 5.6.8). En todos los casos se observa un descenso de la constante cinética, hecho que puede ser asociado al papel del radical hidroxilo en el proceso. El acetaminofeno muestra un comportamiento distinto al resto de contaminantes ya que la adición de terbutanol no produce descensos acusados de la constante cinética. En la mayoría de los compuestos restantes, se observan descensos de hasta un 90%, lo que concuerda con que el radical hidroxilo juega un papel relevante en el proceso. Únicamente se observan mayores valores de las constantes en presencia de TBA frente a los valores en ausencia en el caso de los experimentos realizados a pH 5,3 en ausencia de CVT230, lo que indica que en este caso podría ganar importancia un mecanismo alternativo.

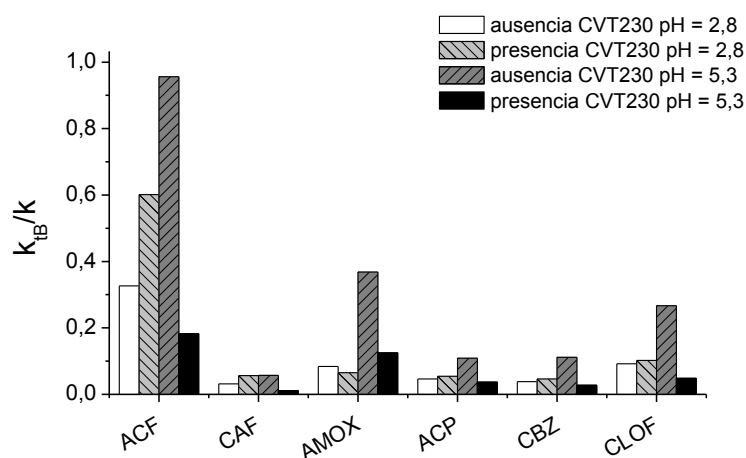


Figura 5.6.8.- Relación entre constantes cinéticas en presencia y en ausencia de terbutanol (k_{TBA}/k) para la fotodegradación de una mezcla de CE ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en presencia de H_2O_2 ($75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) $\text{Fe}(\text{II})$ ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en distintas condiciones. Terbutanol (10 mM) y CVT230 ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

En el caso de los experimentos realizados a pH 2,8, la presencia de CVT230 no parece afectar al mecanismo de reacción, salvo en el caso del acetaminofeno. Por lo tanto, el mecanismo del foto-Fenton con SBO podría estar altamente influenciado por las condiciones experimentales, como ya se ha mostrado para la degradación de contaminantes emergentes mediante foto-Fenton a diferentes pH y en presencia de ácidos húmicos (Bernabeu A. et al. 2012).

Para tratar de indagar en el papel del radical hidroxilo en el proceso foto-Fenton se compararon las constantes cinéticas bimoleculares de reacción entre cada CE y el radical $\text{OH}\cdot$, obtenidas en el apartado 5.1 de la presente Tesis Doctoral, con la reactividad de los CE en el proceso foto-Fenton. La tendencia observada para las constantes obtenidas mediante fotólisis de destello laser ($\text{CLOF} > \text{ACF} > \text{CBZ} > \text{CAF} > \text{ACF}$) muestra ligeras diferencias con la tendencia de la reactividad de los CE en el proceso foto-Fenton. Esta diferencia de tendencias podría deberse a que las $k_{\text{OH}\cdot, \text{CE}}$ se calcularon en medio orgánico mientras que el proceso foto-Fenton se realiza en medio acuoso.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Para tratar de profundizar en este estudio se empleó un método químico indirecto, mediante el uso de ácido 4-clorobenzoico (PCBA) tal y como se detalla en el apartado 4.5.5, para determinar las constantes cinéticas bimoleculares de reacción entre cada contaminante y esta especie reactiva ($k_{OH^{\bullet},CE}$) en medio acuoso. Las constantes cinéticas que se obtuvieron de esta forma (tabla 5.6.3), difieren ligeramente con los valores obtenidos mediante fotólisis de destello láser.

Tabla 5.6.3.- Constantes cinéticas de pseudo-segundo orden entre los CE y OH• ($k_{OH^{\bullet},CE}$). Los errores se han calculado de la desviación estándar de los datos obtenidos en dos experimentos independientes. Para la comparación se han incluido los datos obtenidos experimentalmente (apartado 5.1 de la presente Tesis Doctoral) mediante fotólisis destello láser.

CE	$k_{OH^{\bullet},CE}$ ($M^{-1}s^{-1}$) (calculadas mediante LFP)	$k_{OH^{\bullet},CE}$ ($M^{-1}s^{-1}$) (comparación con PCBA)
ACF	$2,02 \times 10^9$	$(2,8 \pm 0,2) \times 10^9$
CAF	$3,10 \times 10^9$	$(4,68 \pm 0,1) \times 10^9$
AMOX	-	$(9,8 \pm 1,0) \times 10^9$
ACP	$4,08 \times 10^9$	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^9$
CBZ	$3,39 \times 10^9$	$(10,8 \pm 0,4) \times 10^9$
CLOF	$4,16 \times 10^9$	$(7,6 \pm 0,9) \times 10^9$

El orden cuantitativo de $k_{OH^{\bullet},CE}$ (carbamazepina > amoxicilina > ácido clofíbrico > cafeína > acetaminofeno > acetamiprid) muestra una tendencia similar a la reactividad de los CE en el proceso foto-Fenton a ambos valores de pH y tanto en presencia como en ausencia de SBO. Sin embargo pueden observarse ligeras diferencias entre la reactividad mostrada por el radical OH• y el proceso foto-Fenton, lo cual indicaría que a pesar de que el radical OH• juegue un papel principal en el foto-Fenton, podría haber otras especies implicadas en la degradación de los CE. Por otra parte, al contrario de esto, en los experimentos llevados a cabo en presencia de terbutanol, donde los radicales OH• no están activos en el medio, se observa una tendencia significativamente diferente (amoxicilina > acetaminofeno > ácido clofíbrico > carbamazepina \geq cafeína > acetamiprid) (tabla 5.6.2).

5.6.5. Proceso foto-Fenton en planta piloto

Los resultados mostrados anteriormente indican que el CVT230 provoca un efecto positivo en la fotodegradación de los CE bajo luz simulada por lo que parece interesante comprobar si en condiciones de luz solar real también es factible la utilización del CVT230 en un proceso foto-Fenton a pH suave. Para ello se llevaron a cabo experimentos en una planta piloto solar de 4 litros. En primer lugar, se realizó una fotólisis directa de los contaminantes en estas condiciones de pH (a un pH de 5,2) sin que se observara una degradación significativa de los compuestos. También se realizó un control en presencia de H₂O₂ (5 mg L⁻¹) donde solo se produjo una degradación moderada de la amoxicilina (aproximadamente 25% tras un t_{30W} = 150 min). El parámetro t_{30W} empleado para medir la radiación solar se detalla en el apartado 4.5.4.

En contraste a estos resultados, para el caso de la irradiación de los CE en presencia de Fe (II) (5 mg L⁻¹), H₂O₂ (5 mg L⁻¹) y CVT230 (10 mg L⁻¹) a pH 5,3, se obtuvo una rápida degradación de los contaminantes como muestra la figura 5.6.9.a. De hecho la mayoría de los contaminantes se degradaron en un t_{30W} de 30 min a excepción del acetamiprid que resultó ser el compuesto más resistente a la degradación, al igual que sucedía en los experimentos realizados bajo luz simulada. Cuando se repitió este experimento, pero esta vez en ausencia de SBO (Figura 5.6.9.b), se observó que se necesitaba mayor tiempo para la degradación de los contaminantes. A t_{30W} de 30 min, únicamente se logró degradar casi completamente la amoxicilina. Para el ácido clofíbrico, carbamazepina, acetaminofeno y cafeína la concentración disminuyó hasta un valor de entre el 20 y 30% del inicial. En el caso del acetamiprid disminuyó su concentración hasta un valor del 60%. A lo largo del experimento se hizo un seguimiento de las posibles variaciones de pH de forma que se constató una ligera bajada de pH hasta el valor de 4,7. Esto posiblemente se debe a la formación de ácidos carboxílicos durante la oxidación de los compuestos orgánicos. Esta ligera acidificación podría contribuir a una mejora del proceso foto-Fenton, lo que desde el punto de vista técnico, es un efecto deseable.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

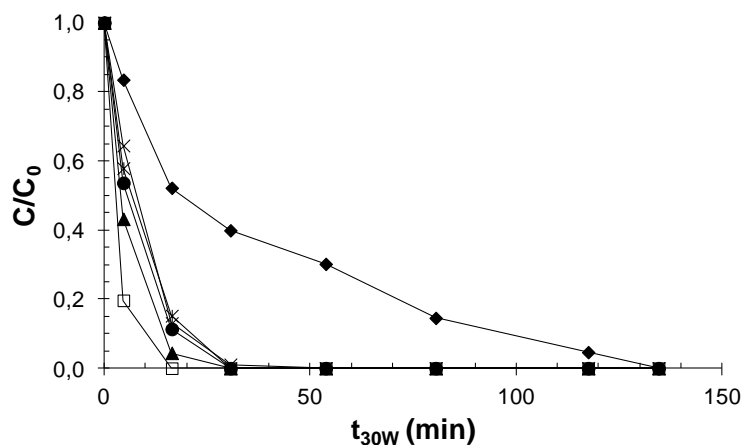


Figura 5.6.9.a.- Fotodegradación de una mezcla de 6 CE mediante un proceso foto-Fenton a pH = 5,3 en presencia de CVT230. Gráfica de concentración relativa frente a t_{30w} : AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[CVT230]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

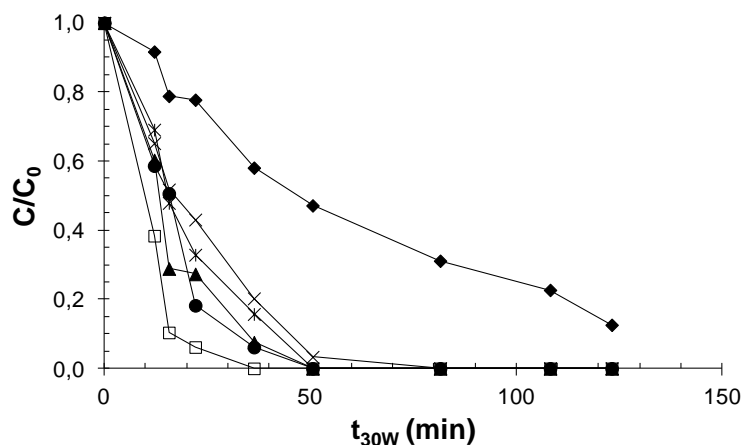


Figura 5.6.9.b.- Fotodegradación de una mezcla de 6 CE mediante un proceso foto-Fenton a pH = 5,3. Gráfica de concentración relativa frente a t_{30w} : AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$.

A continuación, se llevaron a cabo ensayos de toxicidad de *V. Fischeri* para tratar de detectar las posibles variaciones de toxicidad de la mezcla de contaminantes durante la fotodegradación. La muestra inicial de la mezcla de CE presenta una toxicidad del 20%. En los primeros minutos de tratamiento la toxicidad se sitúa en un rango de entre el 30-40%. A

partir de este punto, se observa un descenso hasta situarse por debajo del 30%. Esto indica que a pesar de que durante el tratamiento en condiciones suaves de pH aparezcan intermedios más tóxicos que los compuestos de partida, éstos no se consideran peligrosos en cuanto a su toxicidad, ya que en ningún momento superan el 50% incluso en este ensayo tan sensible. Los SBO no son tóxicos a las concentraciones utilizadas en este estudio para estos microorganismos, tal como se indicó en el capítulo 5.5 del presente trabajo.

Finalmente con el fin de comprobar el efecto del pH, se realizaron experimentos a pH 2,8 y 7. A pH 7 tras un tiempo de tratamiento de t_{30W} de 150 min, solo se logró degradar sustancialmente la amoxicilina y el acetaminofeno, llegando a degradaciones del 40% y 90% respectivamente (figura 5.6.10.a). A pesar que el SBO es capaz de mejorar el proceso foto-Fenton a este pH, tal como puede apreciarse observando los resultados obtenidos en ausencia de CVT230 (figura 5.6.10.b), en estas condiciones no parece factible el tratamiento dada su baja eficiencia. Es interesante destacar que los dos compuestos que presentan mayor degradación en este tratamiento (amoxicilina y acetaminofeno), son también los contaminantes que presentan mayor foto-oxidación en presencia del terbutanol, cuando los radicales hidroxilo estaban inactivados del medio.

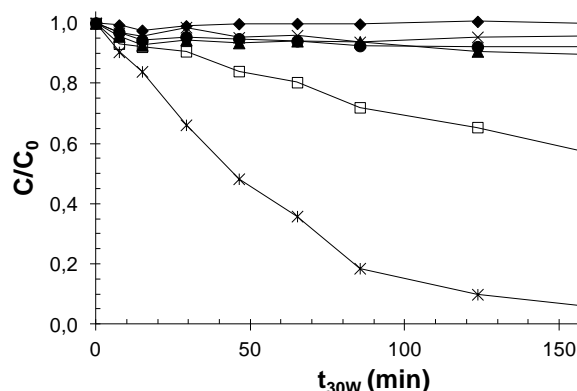


Figura 5.6.10.a.- Fotodegradación de una mezcla de 6 CE mediante un proceso foto-Fenton en presencia de CVT230, a pH = 7. Gráfica de concentración relativa frente a t_{30W} : AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[CVT230]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

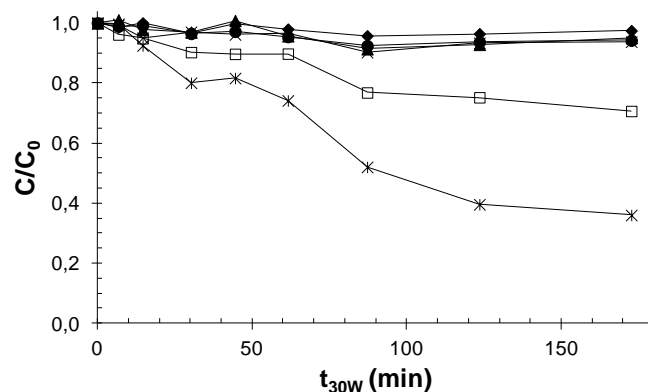


Figura 5.6.10.b.- Fotodegradación de una mezcla de 6 CE mediante un proceso foto-Fenton a pH = 7. Gráfica de concentración relativa frente a t_{30W} : AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 5 \text{ mg L}^{-1}$.

A pH 2,8 se alcanzaron elevados porcentajes de degradación para todos los contaminantes. Tras un t_{30W} de 25 minutos se alcanza la degradación completa de 5 de los CE, a excepción del acetamiprid del que se llega al 90% (figura 5.6.11.a). A pesar de alcanzar estos valores, la presencia de SBO disminuye ligeramente la velocidad de degradación de los CE en relación a los experimentos en ausencia de SBO (figura 5.6.11.b), tal y como se observaba en los experimentos realizados a escala laboratorio.

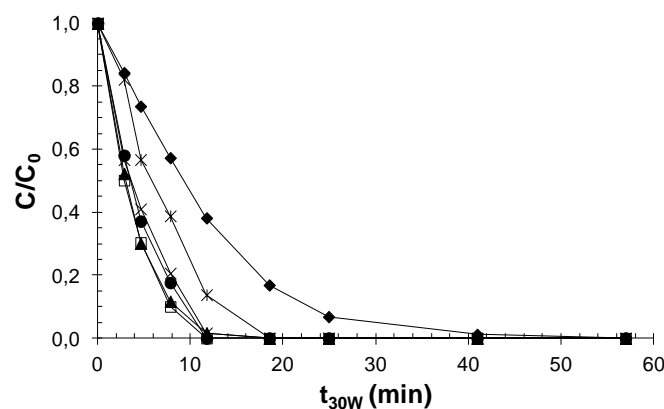


Figura 5.6.11.a.- Fotodegradación de una mezcla de 6 CE mediante un proceso foto-Fenton en presencia de CVT230, a pH = 2,8. Gráfica de concentración relativa frente a t_{30W} : AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)] = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[CVT230]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

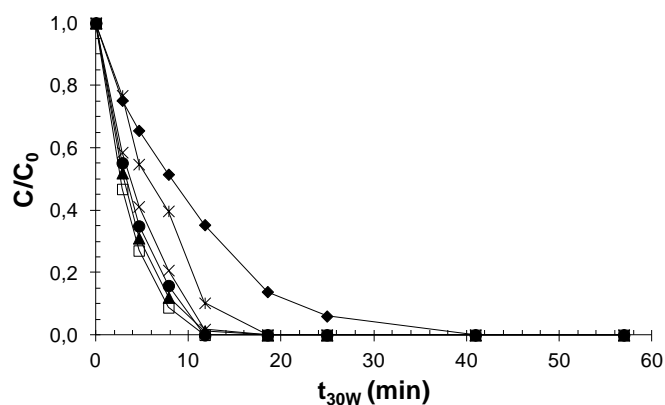


Figura 5.6.11.b.- Fotodegradación de una mezcla de 6 CE mediante un proceso foto-Fenton a pH = 2,8. Gráfica de concentración relativa frente a t_{30W} : AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). $[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(II)] = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$.

5.6.6. Conclusión

Los resultados de este capítulo muestran una potencial aplicabilidad de los SBO en los métodos fotoquímicos para el tratamiento de aguas. Los experimentos de irradiación de los CE en presencia de SBO señalan que estos compuestos podrían generar especies reactivas capaces de mejorar la degradación de los CE. A pesar de esto, los SBO no son útiles como fotocatalizadores debido a su fuerte efecto filtro. En las irradiaciones de los CE en presencia de H_2O_2 llevados a cabo a pH 2,8, la presencia de SBO mejora los resultados de degradación debido posiblemente a la participación del hierro presente en los SBO en un proceso foto-Fenton.

Los resultados más significativos se obtuvieron en los experimentos de foto-Fenton a pH ligeramente ácido en presencia de SBO realizados tanto en simulador como en la planta solar. Cabe destacar que los resultados de las constantes cinéticas de degradación de los CE a pH 5,2 en presencia de SBO están en el mismo rango que las obtenidas a pH 2,8 en ausencia de SBO.

5.7. Sustancias bio-orgánicas en proceso foto-Fenton bajo condiciones suaves de pH: optimización de variables operacionales

5.7.1. Introducción

Como se ha demostrado en el apartado anterior del presente trabajo el empleo de SBO, en concreto CVT230, en la fotodegradación de contaminantes emergentes mediante un proceso foto-Fenton en condiciones suaves de pH mejora la eficiencia del tratamiento. Por lo tanto un paso lógico, es determinar el papel que juegan las diferentes variables operacionales en la eficiencia del proceso. Con este objetivo se escogió una metodología de superficies de respuesta basada en un diseño experimental tipo Doehlert (Ferreira S. L. C. *et al.* 2004), para determinar el efecto de la concentración de SBO (se empleó, al igual que en el apartado 5.6, el SBO tipo CVT230) y Fe (III) (en forma de cloruro férrico) en un intervalo de pH de 3 a 7. La mezcla de contaminantes a tratar fue la misma empleada en los apartados anteriores (5.5 y 5.6) compuesta por: ácido clorhídrico, acetaminofeno, acetamiprid, amoxicilina, cafeína y carbamazepina.

5.7.2. Diseño de experimento

Se realizó un diseño con 15 experimentos (k^2+k+1 , donde k es el número de variables analizadas, 3 en este estudio, más dos réplicas del punto central). A continuación, en la tabla 5.7.1 se muestran los distintos valores de las tres variables empleadas. En este trabajo se asignaron siete niveles a la variable concentración de CVT230, cinco a la variable concentración de Fe (III) y 3 a la variable pH del medio.

Tabla 5.7.1.- Variables empleadas en el diseño experimental Doehlert y sus niveles.

Variable	Niveles	Valor mínimo	Valor máximo	Incremento
[CVT230], mg·L ⁻¹	7	15	25	1,7
[Fe (III)], mg·L ⁻¹	5	2	6	1
pH	3	3	7	2

En la tabla 5.7.2 se muestran las condiciones experimentales de todos los experimentos (calculados tal y como se detalla en el apartado 4.5.6).

Tabla 5.7.2.- Puntos experimentales empleados para obtener las superficies de respuestas (matriz Doehlert).

NºExp.	[Fe (III)] (mg L ⁻¹)	[CVT230] (mg L ⁻¹)	pH
1	4	20	5
1'	4	20	5
1''	4	20	5
2	6	20	5
3	5	25	5
4	2	20	5
5	3	15	5
6	5	15	5
7	3	25	5
8	5	21,7	7
9	3	21,7	7
10	4	16,7	7
11	3	18,3	3
12	5	18,3	3
13	4	23,3	3

5.7.3. Análisis de las superficies de respuesta

Se obtuvieron las gráficas de concentración relativa de cada uno de los CE frente a tiempo de irradiación para cada experimento (se muestra la figura 5.7.1 como ejemplo de las gráficas obtenidas).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

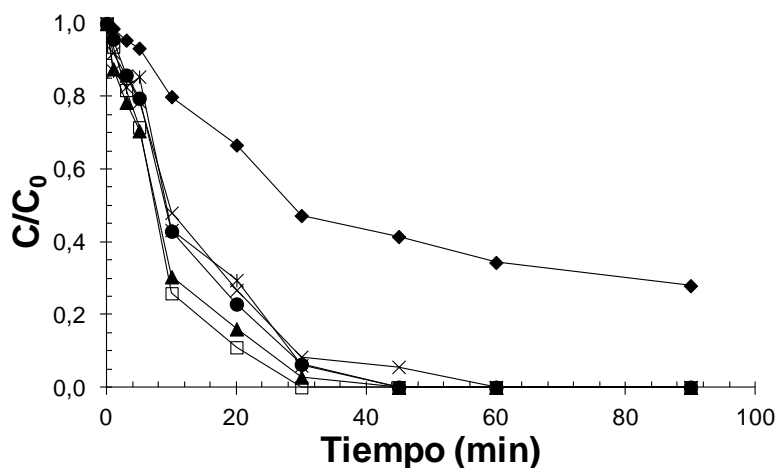


Figura 5.7.1.- Ejemplo de fotodegradación de una mezcla de 6 CE mediante un proceso foto-Fenton en presencia de CVT230. Gráfica de concentración relativa frente a tiempo: AMOX (□), ACF (*), ACP (♦), CAF (x), CLOF (●) y CBZ (▲). Los datos corresponden con el punto central ($[CE]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(III)]_0 = 4 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$; $[CVT230]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 5$).

Los resultados mostraron que el tiempo necesario para la completa degradación de los contaminantes variaba mucho debido principalmente al amplio rango de pH utilizado en el diseño de experimento, e incluso en algunos casos se requerían tiempos de irradiación demasiado elevados.

Por ello, se escogió como parámetro de respuesta el tiempo necesario para alcanzar una degradación del 50% de cada contaminante ($t_{50\%}$) (datos mostrados en la tabla 5.7.2). Desde el punto de vista práctico, la respuesta $t_{50\%}$ es un parámetro interesante ya que no está sometido a fenómenos como la falta de peróxido de hidrógeno o posibles cambios en las condiciones experimentales que podrían afectar a la reproducibilidad o al comportamiento del proceso, principalmente en las condiciones menos eficientes, en los que se requerían tiempos de iluminación demasiado largos.

Tabla 5.7.2.- Puntos experimentales empleados para obtener las superficies de respuestas (matriz Doehlert).

NºExp.	t _{50%} (min)					
	AMOX	ACF	ACP	CAF	CLOF	CBZ
1	14,4	25,8	57,6	25,5	24,3	21,6
1'	16	24,9	54,1	26,6	24,6	18,1
1''	10	22	48,8	23,2	20,4	15
2	12,8	26,6	59,5	31,3	28,2	23,8
3	22	33,8	68,9	36,4	32,1	27,8
4	24,4	28,4	57	35,1	29,5	27,9
5	26,3	41,6	83,9	47,1	40,3	34,4
6	24,4	36,4	68,9	39,6	36,1	33,3
7	22,3	33	65,8	35,8	33,7	27,5
8	111,5	86,3	320	207,5	133,3	129,4
9	62,4	82,1	218	109,7	87,4	88,4
10	174,3	75,5	242,7	150	156,4	154
11	2,3	3,3	6,4	3,1	2,7	2,3
12	1	1,5	3,9	1,8	2,1	1,7
13	1,3	2,4	4,6	2,1	1,8	1,3

Basándonos en los valores de la tabla 5.7.2, y realizando un ajuste por el método de mínimos cuadrados mediante el software Statgraphics Centurion XVI, se obtuvieron los modelos completos de segundo orden de las superficies de respuesta tridimensionales para cada CE (tabla 5.7.3). Como se muestra en la tabla, para todos los CE se obtuvieron elevados valores para el coeficiente de correlación (R^2) (92,4; 97,4; 98,1; 97,1; 95,9; y 99,4% para amoxicilina, carbamazepina, acetamiprid, ácido clofibrico, cafeína y acetaminofeno, respectivamente), lo que indica una buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados para la variable de respuesta.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 5.7.3.- Superficies de respuesta para cada CE realizando el ajuste completo del modelo (los valores de las variables están especificados en sus unidades originales).

Contaminante	Ecuación	
Amoxicilina	$t_{50\%} \text{ (min)} = 56,92 - 41,63 \cdot [\text{Fe}] + 3,80 \cdot [\text{SBO}] - 19,34 \cdot \text{pH} + 1,28 \cdot [\text{Fe}]^2 + 0,08 [\text{Fe}] [\text{SBO}] + 6,23 \cdot [\text{Fe}] \cdot \text{pH} + 0,36 [\text{SBO}]^2 - 4,19 \cdot [\text{SBO}] \cdot \text{pH} + 10,69 \cdot \text{pH}^2$	(R ² = 0,924)
Acetaminofeno	$t_{50\%} \text{ (min)} = 318,33 - 15,36 \cdot [\text{Fe}] - 22,79 \cdot [\text{SBO}] - 32,82 \cdot \text{pH} + 0,82 \cdot [\text{Fe}]^2 + 0,30 [\text{Fe}] [\text{SBO}] + 0,50 [\text{Fe}] \text{pH} + 0,45 [\text{SBO}]^2 + 0,71 \cdot [\text{SBO}] \cdot \text{pH} + 3,64 \cdot \text{pH}^2$	(R ² = 0,994)
Acetamiprid	$t_{50\%} \text{ (min)} = 966,42 - 83,28 \cdot [\text{Fe}] - 40,02 \cdot [\text{SBO}] - 206,76 \cdot \text{pH} + 1,19 \cdot [\text{Fe}]^2 + 0,91 \cdot [\text{Fe}] \cdot [\text{SBO}] + 12,29 \cdot [\text{Fe}] \cdot \text{pH} + 0,69 \cdot [\text{SBO}]^2 + 1,77 \cdot [\text{SBO}] \cdot \text{pH} + 18,59 \cdot \text{pH}^2$	(R ² = 0,981)
Cafeína	$t_{50\%} \text{ (min)} = 702,53 - 79,39 \cdot [\text{Fe}] - 25,36 \cdot [\text{SBO}] - 147,13 \cdot \text{pH} + 2,02 \cdot [\text{Fe}]^2 + 0,41 [\text{Fe}] [\text{SBO}] + 12,04 \cdot [\text{Fe}] \cdot \text{pH} + 0,50 \cdot [\text{SBO}]^2 + 0,65 [\text{SBO}] \text{pH} + 12,44 \cdot \text{pH}^2$	(R ² = 0,959)
Ácido clofíbrico	$t_{50\%} \text{ (min)} = 242,78 - 40,30 \cdot [\text{Fe}] - 9,39 \cdot [\text{SBO}] - 44,58 \cdot \text{pH} + 1,44 \cdot [\text{Fe}]^2 + 0,13 [\text{Fe}] [\text{SBO}] + 5,70 \cdot [\text{Fe}] \cdot \text{pH} + 0,44 [\text{SBO}]^2 - 2,06 \cdot [\text{SBO}] \cdot \text{pH} + 9,40 \cdot \text{pH}^2$	(R ² = 0,971)
Carbamazepina	$t_{50\%} \text{ (min)} = 248,38 - 40,37 \cdot [\text{Fe}] - 8,52 \cdot [\text{SBO}] - 51,39 \cdot \text{pH} + 1,90 \cdot [\text{Fe}]^2 + 0,07 [\text{Fe}] [\text{SBO}] + 5,14 \cdot [\text{Fe}] \cdot \text{pH} + 0,43 [\text{SBO}]^2 - 2,08 \cdot [\text{SBO}] \cdot \text{pH} + 10,28 \cdot \text{pH}^2$	(R ² = 0,974)

Las correspondientes tablas del análisis de la varianza (ANOVA, del inglés Analysis of Variance tablas 5.7.4.a hasta 5.7.4.f) y los diagramas de Pareto (figura 5.7.2) muestran que excepto para el acetaminofeno, el único efecto significativo sobre el $t_{50\%}$ con un nivel de confianza del 95% ($p\text{-valor} < 0,05$) se debió al pH, como era de esperar, siendo la reacción más rápida cuanto más bajos son los valores de pH. El efecto cuadrático de esta variable fue significativo, lo que indica una importante curvatura de las superficies de respuesta. Para el acetaminofeno, además también fue significativo el efecto cuadrático de la concentración de SBO.

Tabla 5.7.4.a.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para la amoxicilina.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	31,36	1	31,36	0,06	0,8089
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	788,941	1	788,941	1,63	0,2571
C: pH	19731,6	1	19731,6	40,89	0,0014
AA	31,6213	1	31,6213	0,07	0,8082
AB	0,64	1	0,64	0,00	0,9724
AC	557,014	1	557,014	1,15	0,3317
BB	172,8	1	172,8	0,36	0,5756
BC	2115,32	1	2115,32	4,38	0,0905
CC	5483,62	1	5483,62	11,36	0,0199
Total Error	2412,71	5	482,542		
Total (corr.)	31902,4	14			
R^2	92,4372				

Tabla 5.7.4.b.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para el acetaminofeno.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	1,96	1	1,96	0,15	0,7137
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	5,4675	1	5,4675	0,42	0,5451
C: pH	9340,54	1	9340,54	719,07	0,0000
AA	12,8053	1	12,8053	0,99	0,3664
AB	9,0	1	9,0	0,69	0,4431
AC	3,51416	1	3,51416	0,27	0,6252
BB	265,221	1	265,221	20,42	0,0063
BC	60,7517	1	60,7517	4,68	0,0829
CC	634,72	1	634,72	48,86	0,0009
Total Error	64,9492	5	12,9898		
Total (corr.)	10200,8	14			
R^2	99,3633				

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 5.7.4.c.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para el acetamiprid.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	535,923	1	535,923	1,16	0,3316
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	0,163333	1	0,163333	0,00	0,9858
C: pH	97738,5	1	97738,5	210,67	0,0000
AA	27,075	1	27,075	0,06	0,8187
AB	81,9025	1	81,9025	0,18	0,6918
AC	2167,43	1	2167,43	4,67	0,0830
BB	630,208	1	630,208	1,36	0,2964
BC	379,021	1	379,021	0,82	0,4075
CC	16590,2	1	16590,2	35,76	0,0019
Total Error	2319,69	5	463,937		
Total (corr.)	121858,	14			
R^2	98,0964				

Tabla 5.7.4.d.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para la cafeína.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	420,25	1	420,25	1,05	0,3516
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	15,1875	1	15,1875	0,04	0,8529
C: pH	35305,9	1	35305,9	88,57	0,0002
AA	78,732	1	78,732	0,20	0,6753
AB	16,4025	1	16,4025	0,04	0,8472
AC	2080,17	1	2080,17	5,22	0,0711
BB	338,688	1	338,688	0,85	0,3989
BC	50,617	1	50,617	0,13	0,7361
CC	7421,0	1	7421,0	18,62	0,0076
Total Error	1993,02	5	398,603		
Total (corr.)	48087,5	14			
R^2	95,8554				

Tabla 5.7.4.e.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para el ácido clofibrico.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	85,1006	1	85,1006	0,49	0,5168
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	326,042	1	326,042	1,86	0,2306
C: pH	22915,9	1	22915,9	130,86	0,0001
AA	39,675	1	39,675	0,23	0,6542
AB	1,69	1	1,69	0,01	0,9256
AC	466,301	1	466,301	2,66	0,1637
BB	258,72	1	258,72	1,48	0,2784
BC	513,138	1	513,138	2,93	0,1476
CC	4236,51	1	4236,51	24,19	0,0044
Total Error	875,613	5	175,123		
Total (corr.)	29835,7	14			
R^2	97,0652				

Tabla 5.7.4.f.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para la carbamazepina.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	61,6225	1	61,6225	0,40	0,5545
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	345,613	1	345,613	2,25	0,1941
C: pH	22425,3	1	22425,3	145,84	0,0001
AA	69,6163	1	69,6163	0,45	0,5309
AB	0,49	1	0,49	0,00	0,9572
AC	378,985	1	378,985	2,46	0,1772
BB	240,267	1	240,267	1,56	0,2666
BC	516,609	1	516,609	3,36	0,1263
CC	5073,43	1	5073,43	32,99	0,0022
Total Error	768,829	5	153,766		
Total (corr.)	29947,3	14			
R^2	97,4327				

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

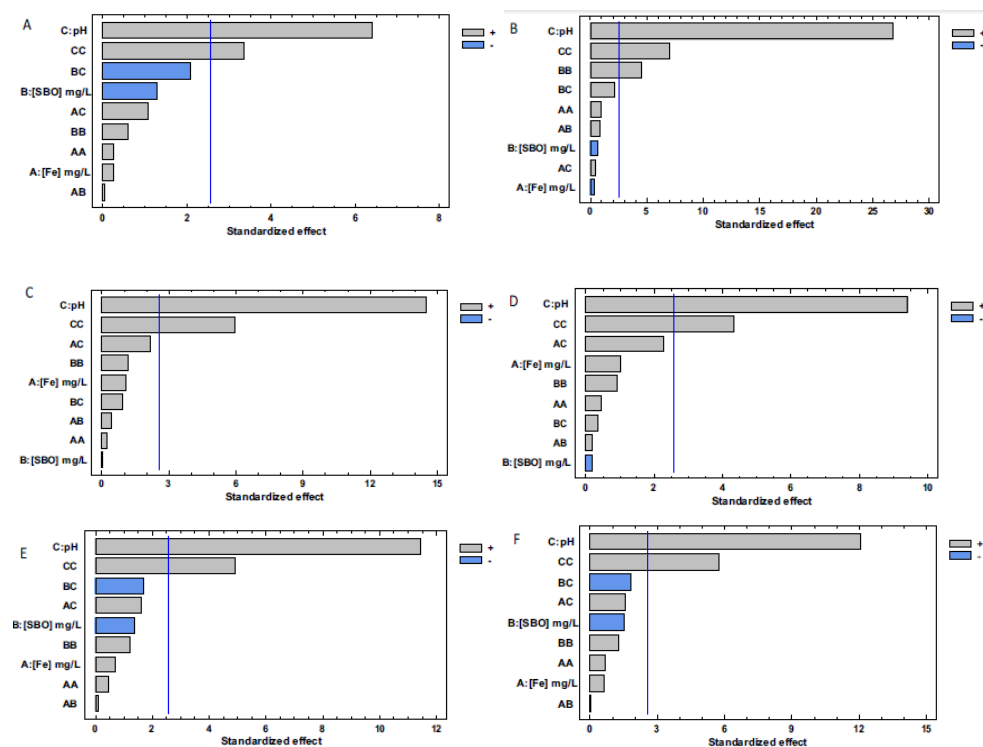


Figura 5.7.2.- Diagramas de Pareto para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenida en la degradación de CE mediante el proceso foto-Fenton en presencia de CVT230. Los CE son AMOX (A), ACF (B), ACP (C), CAF (D), CLOF (E) y CBZ (F).

A continuación, se ajustaron las ecuaciones del modelo simplificado para $t_{50\%}$ considerando únicamente el efecto de las variables significativas obteniendo las ecuaciones mostradas en la siguiente tabla (tabla 5.7.5). En las tablas 5.7.6.a - 5.7.6.f se pueden observar los correspondientes análisis de varianza.

Tabla 5.7.5.- Superficies de respuesta para cada CE realizando el ajuste del modelo simplificado considerando unicamente el efecto de las variables significantes (los valores de las variables están especificados en sus unidades originales).

Contaminante	Ecuación	
Amoxicilina	$t_{50\%} \text{ (min)} = 123,65 - 70,42 \text{ pH} + 9,91 \text{ pH}^2$	$R^2 = 0,794$
Acetaminofeno	$t_{50\%} \text{ (min)} = 3,98 - 9,21 \text{ pH} + 2,89 \text{ pH}^2$	$R^2 = 0,963$
Acetamidrid	$t_{50\%} \text{ (min)} = 180,38 - 110,88 \text{ pH} + 17,47 \text{ pH}^2$	$R^2 = 0,946$
Cafeína	$t_{50\%} \text{ (min)} = 126,86 - 75,73 \text{ pH} + 11,41 \text{ pH}^2$	$R^2 = 0,890$
Ácido clofíbrico	$t_{50\%} \text{ (min)} = 88,28 - 54,22 \text{ pH} + 8,51 \text{ pH}^2$	$R^2 = 0,907$
Carbamazepina	$t_{50\%} \text{ (min)} = 106,29 - 62,86 \text{ pH} + 9,34 \text{ pH}^2$	$R^2 = 0,915$

Tabla 5.7.6.a.- Análisis de la varianza (ANOVA) considerando unicamente el efecto de las variables significantes para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para la amoxicilina.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
Modelo	25328,5	2	12664,3	23,12	0,0001
Residual	6573,83	12	547,819		
Total (corr.)	31902,4	14			
R^2	79,3939				

Tabla 5.7.6.b.- Análisis de la varianza (ANOVA) considerando unicamente el efecto de las variables significantes para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para el acetaminofeno.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
Modelo	9819,91	2	4909,96	154,67	0,0000
Residual	380,936	12	31,7446		
Total (corr.)	10200,8	14			
R^2	96,2656				

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 5.7.6.c.- Análisis de la varianza (ANOVA) considerando unicamente el efecto de las variables significantes para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para el acetamiprid.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
Modelo	115320,0	2	57660,0	105,83	0,0000
Residual	6538,29	12	544,857		
Total (corr.)	121858,0	14			
R^2	94,6345				

Tabla 5.7.6.d.- Análisis de la varianza (ANOVA) considerando unicamente el efecto de las variables significantes para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para la cafeína.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
Modelo	42794,0	2	21397,0	48,51	0,0000
Residual	5293,53	12	441,128		
Total (corr.)	48087,5	14			
R^2	88,9919				

Tabla 5.7.6.e.- Análisis de la varianza (ANOVA) considerando unicamente el efecto de las variables significantes para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para el ácido clofíbrico.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
Modelo	27049,5	2	13524,8	58,25	0,0000
Residual	2786,19	12	232,182		
Total (corr.)	29835,7	14			
R^2	90,6616				

Tabla 5.7.6.f.- Análisis de la varianza (ANOVA) considerando únicamente el efecto de las variables significantes para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para la carbamazepina.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
Modelo	27412,1	2	13706,1	64,88	0,0000
Residual	2535,22	12	211,269		
Total (corr.)	29947,3	14			
R^2	91,5344				

En comparación con las ecuaciones del modelo completo, utilizando el modelo simplificado los valores de R^2 son en la mayoría de los casos inferiores y se observa una falta de ajuste así como un error de predicción del parámetro $t_{50\%}$ en los experimentos en los que la respuesta está influenciada por la concentración de SBO y de Fe (III) tal y como puede observarse en las figuras 5.7.3.a - 5.7.3.f. En otras palabras, el efecto del pH sobre la respuesta es tan pronunciado que enmascara los efectos de las otras variables, especialmente de la concentración de SBO para algunas condiciones de pH.

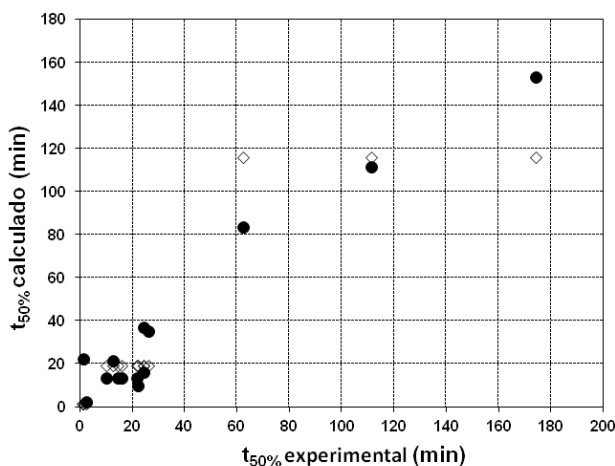


Figura 5.7.3.a- Valores de la respuesta $t_{50\%}$ calculados para la amoxicilina mediante el ajuste completo de superficies de respuesta (●) y para el ajuste del modelo simplificado considerando únicamente el efecto de las variables significantes (◇), en función de los valores de la respuesta experimental.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

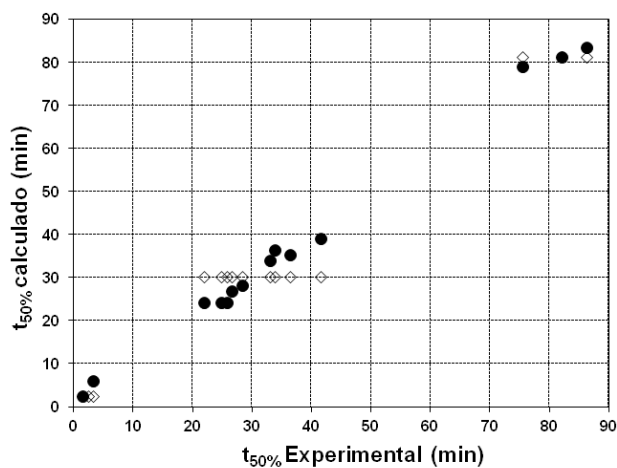


Figura 5.7.3.b- Valores de la respuesta $t_{50\%}$ calculados para el acetaminofeno mediante el ajuste completo de superficies de respuesta (●) y para el ajuste del modelo simplificado considerando unicamente el efecto de las variables significantes (◇), en función de los valores de la respuesta experimental.

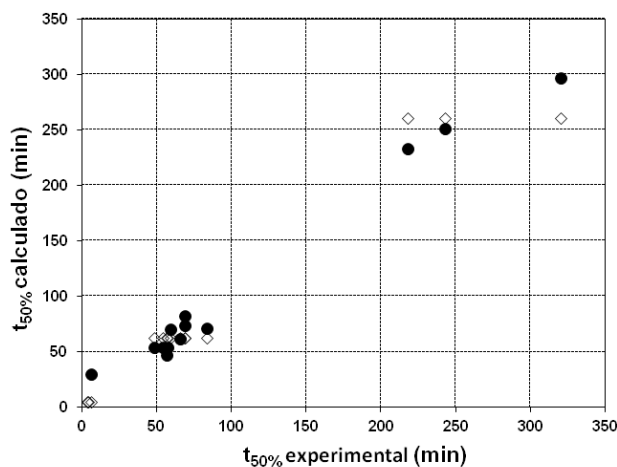


Figura 5.7.3.c- Valores de la respuesta $t_{50\%}$ calculados para el acetamiprid mediante el ajuste completo de superficies de respuesta (●) y para el ajuste del modelo simplificado considerando unicamente el efecto de las variables significantes (◇), en función de los valores de la respuesta experimental.

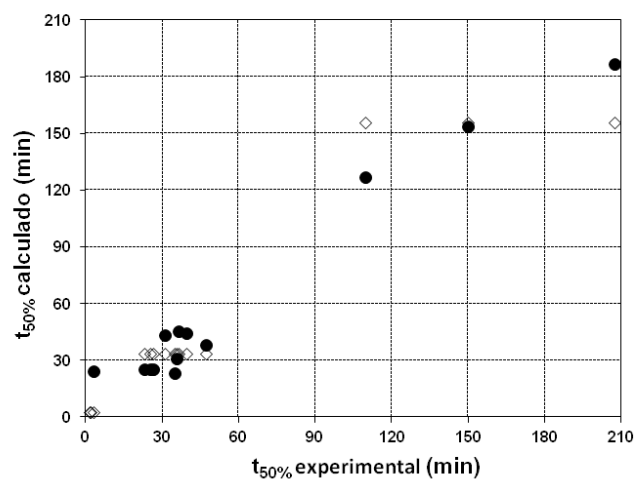


Figura 5.7.3.d- Valores de la respuesta $t_{50\%}$ calculados para la cafeína mediante el ajuste completo de superficies de respuesta (●) y para el ajuste del modelo simplificado considerando únicamente el efecto de las variables significantes (◇), en función de los valores de la respuesta experimental.

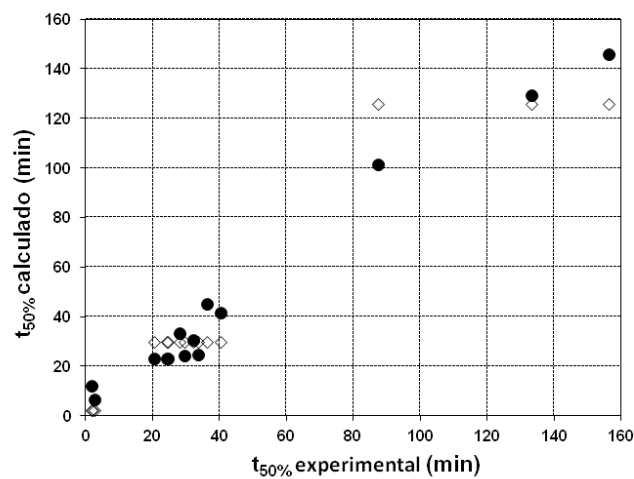


Figura 5.7.3.e- Valores de la respuesta $t_{50\%}$ calculados para el ácido clofíbrico mediante el ajuste completo de superficies de respuesta (●) y para el ajuste del modelo simplificado considerando únicamente el efecto de las variables significantes (◇), en función de los valores de la respuesta experimental.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

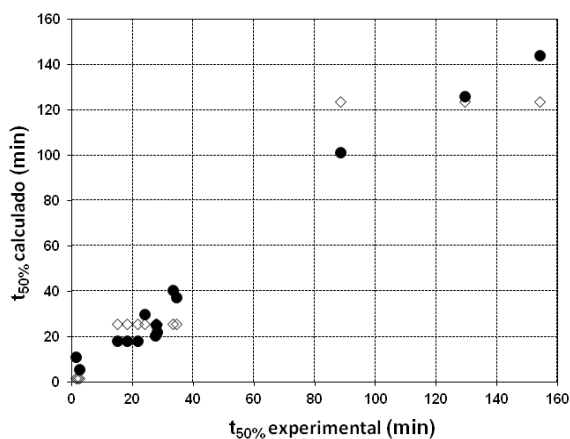


Figura 5.7.3.f- Valores de la respuesta $t_{50\%}$ calculados para la carbamazepina mediante el ajuste completo de superficies de respuesta (●) y para el ajuste del modelo simplificado considerando unicamente el efecto de las variables significantes (◇), en función de los valores de la respuesta experimental.

Debido a esto, con el fin de discutir algunas de las tendencias relativas a los efectos de la concentración de CVT230 y Fe (III) y de determinar mejor la región de pH donde podría aplicarse el proceso foto-Fenton, se consideró el empleo de las superficies de respuesta ajustadas con un modelo completo, y se construyeron las gráficas de contorno de dos dimensiones para cada CE fijando la concentración de CVT230 en el mayor y menor valor.

En la figura 5.7.4.a se muestran los datos obtenidos para la carbamazepina. A bajas concentraciones de SBO ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), se observa una elevada pérdida de la eficiencia del proceso foto-Fenton a medida que aumenta el pH. Como se puede apreciar la línea correspondiente con $t_{50\%} = 20 \text{ min}$ se encuentra a un pH aproximado de 4, mientras que la de 60 min se sitúa a un pH de 5,5 aproximadamente. A baja concentración de pH (por debajo de 4) un aumento en la concentración de Fe (III) da como resultado una ligera mejora del proceso. Este comportamiento podría atribuirse a diferencias en la disponibilidad del hierro: en medio ácido, pueden mantenerse en disolución grandes cantidades de hierro lo que facilita una reacción de degradación más rápida; sin embargo, por debajo de pH 4, los SBO no son capaces de evitar eficientemente la precipitación del hierro por lo que la velocidad de degradación disminuye.

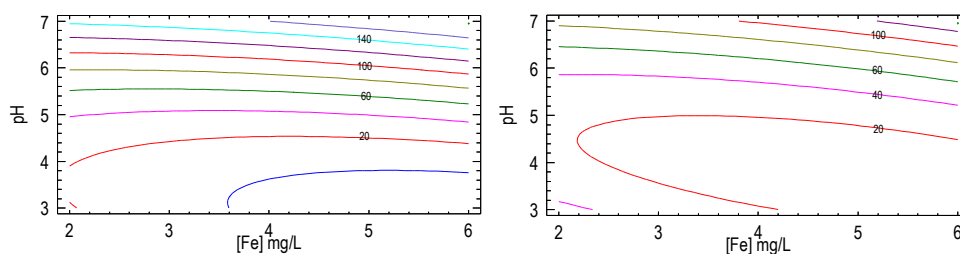


Figura 5.7.4.a.- Gráfica de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenida en la degradación de carbamazepina mediante el proceso foto-Fenton presencia de CVT230. (izquierda $[CVT230] = 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, derecha $[CVT230] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

En contraste, a la mayor concentración de CVT230 (25 mg L^{-1}) se puede observar una tendencia diferente (figura 5.7.4.a derecha); la pérdida de la eficiencia del proceso se produce a mayores pH, de forma que no se aprecian diferencias significativas en el rango de pH entre 3 y 5,5. Esto sugiere que los SBO son materiales adecuados para aplicar un proceso foto-Fenton a condiciones suaves de pH. Además de esto, cabe destacar que en esta ocasión el valor óptimo de pH se ha desplazado a un valor de 4, superior al óptimo habitual para el proceso foto-Fenton. Esto podría indicar una variación en el mecanismo del proceso foto-Fenton, en el que la especie clave no es únicamente el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (responsable del valor óptimo de pH de 2,8), sino que también podrían estar contribuyendo complejos hierro-SBO fotoactivos. Algunos autores han descrito variaciones del pH óptimo cuando hay presentes en el medio especies capaces de modificar la complejación del hierro. Por ejemplo en presencia de altas concentraciones de cloruro, el proceso muestra un mejor comportamiento a valores de pH ligeramente por encima de 3 (Machulek Jr A. *et al.* 2007). Asimismo, otros autores han propuesto la posibilidad de que se hayan producido cambios en los mecanismos de reacción en el proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad en presencia de agentes complejantes del hierro tales como el EDTA (Rush J. D. *et al.* 1986; Klamerth N. *et al.* 2012) o el citrato (Katsumata H. *et al.* 2006; Silva M. R. A. *et al.* 2007), así como cambios en la especie clave del proceso (Hug S. J. *et al.* 2003). En el caso de los SBO, se han realizado diversas pruebas químicas que muestran que además del radical OH^{\bullet} , existen otras especies involucradas en el proceso (tal y como muestran los resultados obtenidos en el capítulo 5.6 del presente trabajo).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Los resultados obtenidos con ácido clofibrico (figura 5.7.4.b) y cafeína (figura 5.7.4.c) son muy similares a los obtenidos para la carbamazepina y muestran que para estos compuestos la reacción foto-Fenton es eficiente hasta un pH ligeramente inferior a 5 a una concentración de CVT230 de 25 mg L^{-1} . De hecho se ha observado un comportamiento similar, únicamente con diferencias cuantitativas, en experimentos previos que implican condiciones suaves con hierro no complejado o presencia de sustancias húmicas.

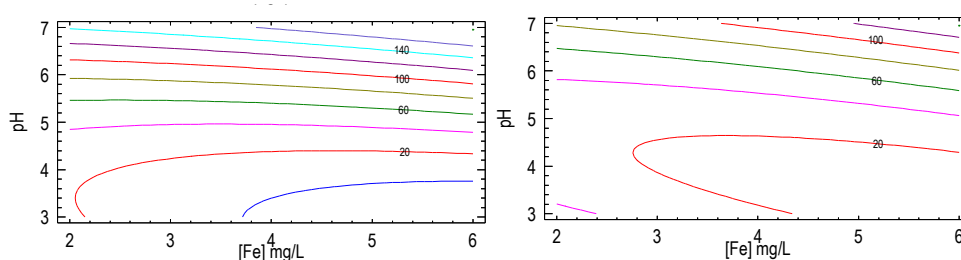


Figura 5.7.4.b.- Gráficas de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenidas en la degradación de ácido clofibrico mediante el proceso foto-Fenton en presencia de CVT230. (izquierda $[\text{CVT230}] = 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, derecha $[\text{CVT230}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

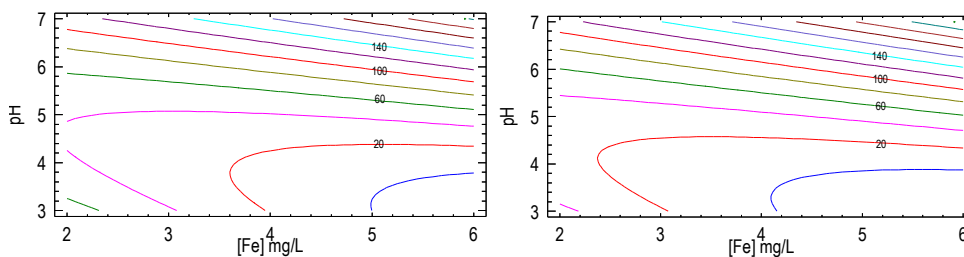


Figura 5.7.4.c.- Gráficas de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenidas en la degradación de cafeína mediante el proceso foto-Fenton en presencia de CVT230 (izquierda $[\text{CVT230}] = 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, derecha $[\text{CVT230}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

El acetamiprid (figura 5.7.4.d) es el compuesto más recalcitrante frente al proceso foto-Fenton, tal y como se mostró en los apartados anteriores del presente trabajo (apartado 5.5 y 5.6). La eficiencia del proceso foto-Fenton, disminuye a medida que aumenta el pH (la línea de $t_{50\%} = 60 \text{ min}$ se sitúa a un pH cercano a 5, tanto a la concentración mínima como a la máxima de SBO).

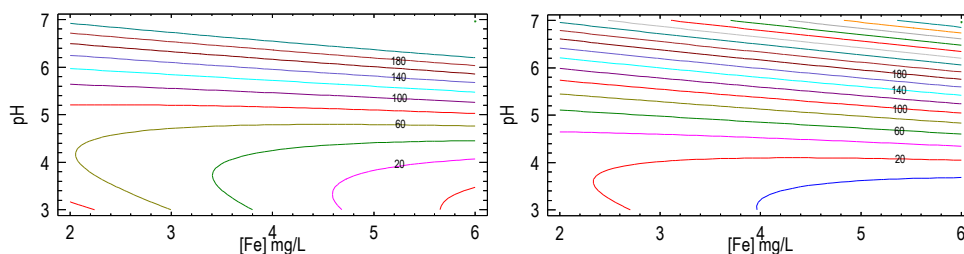


Figura 5.7.4.d.- Gráficas de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenidas en la degradación de acetamiprid mediante el proceso foto-Fenton en presencia de CVT230 (izquierda $[CVT230] = 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, derecha $[CVT230] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Por otra parte, la amoxicilina (figura 5.7.4.e) es la más reactiva de los CE frente al foto-Fenton. A la concentración de 25 mg L^{-1} de SBO muestra la mayor eficiencia a pH 5 y no se produce un descenso de ésta hasta valores cercanos a un pH 7.

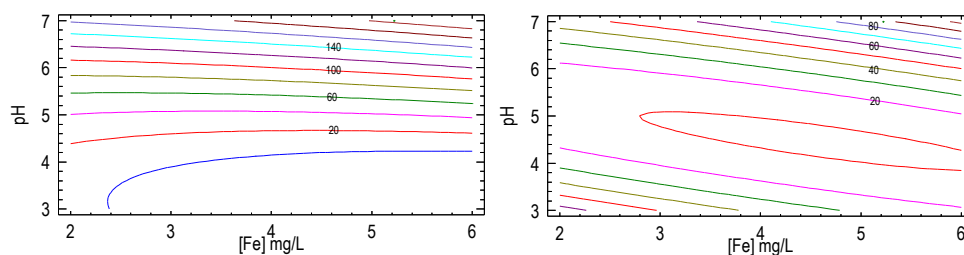


Figura 5.7.4.e.- Gráficas de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenidas en la degradación de amoxicilina mediante el proceso foto-Fenton en presencia de CVT230 (izquierda $[CVT230] = 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, derecha $[CVT230] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Finalmente para el acetaminofeno (figura 5.7.4.f) se observa un ligero pero continuo descenso en la eficiencia de la reacción a medida que aumenta el pH (la línea $t_{50\%} = 60 \text{ min}$ a pH 6). De hecho, tal como se observó en el apartado anterior este compuesto ha mostrado sufrir un proceso de degradación a través de un mecanismo de reacción distinto a los otros CE estudiados en el presente capítulo.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

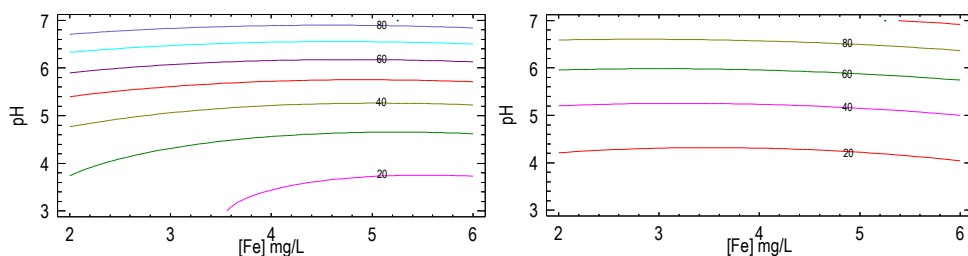


Figura 5.7.4.f.- Gráficas de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenidas en la degradación de acetaminofeno mediante el proceso foto-Fenton en presencia de CVT230 (izquierda [CVT230] = $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, derecha [CVT230] = $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

En base a estos resultados, podría decirse que la presencia del CVT230 modifica el mecanismo foto-Fenton, a pesar que se observan diferencias en el comportamiento individual de cada CE, el proceso puede extenderse en la mayoría de los casos al menos hasta pH 5. Por lo tanto, a este valor de pH, es interesante determinar el papel de las concentraciones de Fe (III) y SBO con el objetivo de optimizar estas variables. Para ello se obtuvieron las ecuaciones de ajuste que se muestran en la tabla 5.7.7, así como las correspondientes tablas del análisis de la varianza (tablas 5.7.8.a - 5.7.8.f).

Tabla 5.7.7.- Superficies de respuesta para cada CE realizando el ajuste del modelo únicamente considerando los experimentos realizados a pH 5 (los valores de las variables están especificados en sus unidades originales).

Contaminante	Ecuación	R^2
Carbamazepina	$t_{50\%} \text{ (min)} = 239,50 - 17,38 \cdot [\text{Fe}] - 17,88 [\text{SBO}] + 1,90 [\text{Fe}]^2 + 0,43 [\text{SBO}]^2 + 0,07 [\text{Fe}] [\text{SBO}]$	0,930
Acetaminofeno	$t_{50\%} \text{ (min)} = 253,57 - 13,20 \cdot [\text{Fe}] - 19,60 [\text{SBO}] + 0,82 [\text{Fe}]^2 + 0,45 [\text{SBO}]^2 + 0,3 [\text{Fe}] [\text{SBO}]$	0,972
Amoxicilina	$t_{50\%} \text{ (min)} = 199,27 - 13,98 \cdot [\text{Fe}] - 15,04 [\text{SBO}] + 1,28 [\text{Fe}]^2 + 0,36 [\text{SBO}]^2 + 0,08 [\text{Fe}] [\text{SBO}]$	0,879
Acetamiprid	$t_{50\%} \text{ (min)} = 440,30 - 28,18 \cdot [\text{Fe}] - 32,03 [\text{SBO}] + 1,19 [\text{Fe}]^2 + 0,69 [\text{SBO}]^2 + 0,91 [\text{Fe}] [\text{SBO}]$	0,915
Ácido clofíbrico	$t_{50\%} \text{ (min)} = 246,10 - 14,80 \cdot [\text{Fe}] - 18,67 [\text{SBO}] + 1,44 [\text{Fe}]^2 + 0,44 [\text{SBO}]^2 + 0,13 [\text{Fe}] [\text{SBO}]$	0,955
Cafeína	$t_{50\%} \text{ (min)} = 310,83 - 25,51 \cdot [\text{Fe}] - 22,51 [\text{SBO}] + 2,03 [\text{Fe}]^2 + 0,50 [\text{SBO}]^2 + 0,41 [\text{Fe}] [\text{SBO}]$	0,984

Tabla 5.7.8.a.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para la amoxicilina a pH 5.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	53,7633	1	53,7633	4,74	0,1177
B: [SBO] ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10,24	1	10,24	0,9	0,4122
AA	31,6213	1	31,6213	2,79	0,1936
AB	0,64	1	0,64	0,06	0,8276
BB	172,8	1	172,8	15,23	0,0299
Total Error	34,0333	3	11,3444		
Total (corr.)	280,816	8			
R^2	87,8805				

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 5.7.8.b.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para el acetaminofeno a pH 5.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	5,33333	1	5,33333	1,78	0,2749
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	31,36	1	31,36	10,44	0,0482
AA	12,8053	1	12,8053	4,26	0,1309
AB	9,0	1	9,0	3	0,1819
BB	265,221	1	265,221	88,28	0,0026
Total Error	9,01333	3	3,00444		
Total (corr.)	320,036	8			
R^2	97,1836				

Tabla 5.7.8.c.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para el acetamiprid a pH 5.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	3,9675	1	3,9675	0,16	0,7149
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	81,9025	1	81,9025	3,33	0,1656
AA	27,075	1	27,075	1,1	0,3712
AB	81,9025	1	81,9025	3,33	0,1656
BB	630,208	1	630,208	25,61	0,0149
Total Error	73,82	3	24,6067		
Total (corr.)	871,836	8			
R^2	91,5328				

Tabla 5.7.8.d.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para la cafeína a pH 5.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	17,5208	1	17,5208	6,9	0,0786
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	52,5625	1	52,5625	20,69	0,0199
AA	78,732	1	78,732	30,99	0,0114
AB	16,4025	1	16,4025	6,46	0,0846
BB	338,688	1	338,688	133,31	0,0014
Total Error	7,62167	3	2,54056		
Total (corr.)	460,88	8			
R^2	98,3463				

Tabla 5.7.8.e.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para el ácido clofibrico a pH 5.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	5,88	1	5,88	1,23	0,3485
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	28,09	1	28,09	5,87	0,0939
AA	39,675	1	39,675	8,29	0,0636
AB	1,69	1	1,69	0,35	0,5942
BB	258,72	1	258,72	54,07	0,0052
Total Error	14,355	3	4,785		
Total (corr.)	318,629	8			
R^2	95,4948				

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Tabla 5.7.8.f.- Análisis de la varianza (ANOVA) para el tiempo (min) requerido para disminuir la concentración hasta un 50% del valor inicial para la carbamazepina a pH 5.

Fuente de la variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Estadístico-F	p-Valor
A: [Fe (III)] (mg·L ⁻¹)	6,75	1	6,75	0,86	0,4228
B: [SBO] (mg·L ⁻¹)	38,44	1	38,44	4,88	0,1142
AA	69,6163	1	69,6163	8,84	0,0589
AB	0,49	1	0,49	0,06	0,8191
BB	240,267	1	240,267	30,51	0,0117
Total Error	23,6217	3	7,87389		
Total (corr.)	338,209	8			
R^2	93,0157				

En general, como muestran las superficies de contorno a pH 5 para los 6 CE (figura 5.7.5.a a 5.7.5.f) se observa una mayor eficiencia del proceso en la región entre 4-5 mg L⁻¹ de hierro y 19-22 mg L⁻¹ de CVT230, de forma que estas condiciones deberían ser consideradas como las óptimas para llevar a cabo la eliminación de los CE mediante el proceso foto-Fenton a pH 5. Bajo estas condiciones, el $t_{50\%}$ fue aproximadamente 20 minutos excepto para la amoxicilina ($t_{50\%}<10$ min) y para el acetamiprid, que es el compuesto más recalcitrante.

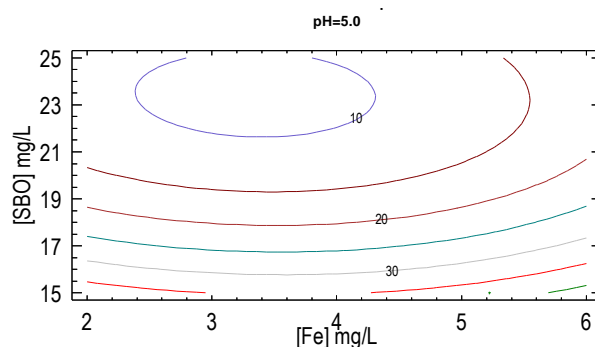


Figura 5.7.5.a.- Gráfica de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenida en la degradación de amoxicilina mediante el proceso foto-Fenton a pH = 5.

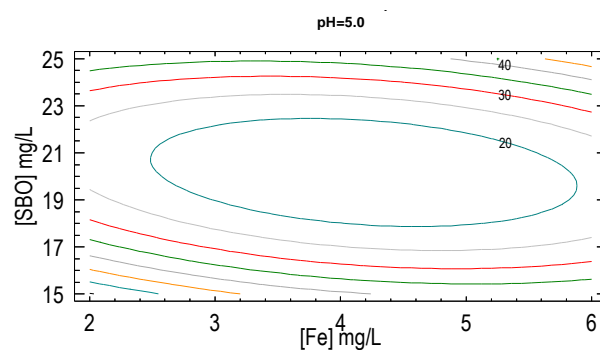


Figura 5.7.5.b.- Gráfica de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenida en la degradación de acetaminofeno mediante el proceso foto-Fenton a pH = 5.

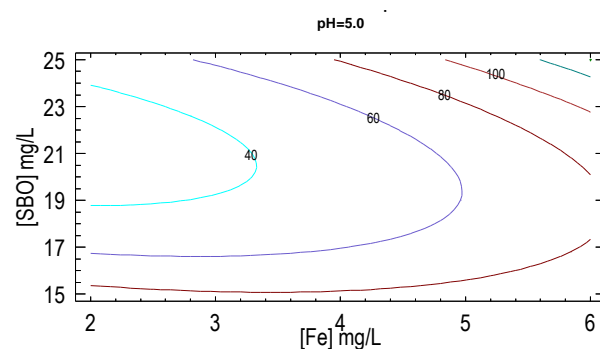


Figura 5.7.5.c.- Gráfica de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenida en la degradación de acetamiprid mediante el proceso foto-Fenton a pH = 5.

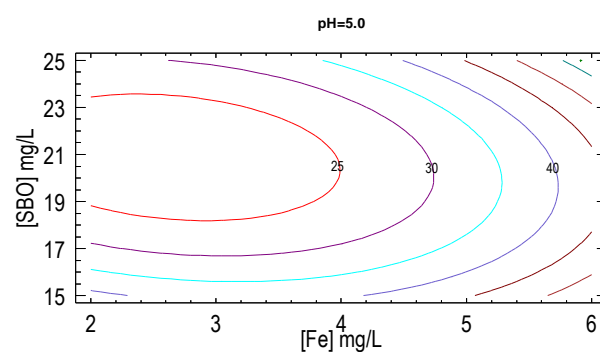


Figura 5.7.5.d.- Gráfica de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenida en la degradación de cafeína mediante el proceso foto-Fenton a pH = 5.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

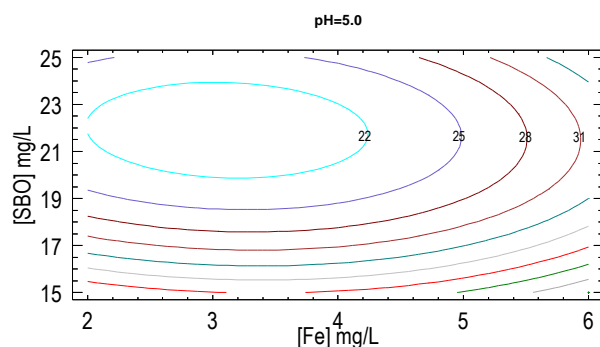


Figura 5.7.5.e.- Gráfica de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenida en la degradación de ácido clofibrico mediante el proceso foto-Fenton a pH = 5.

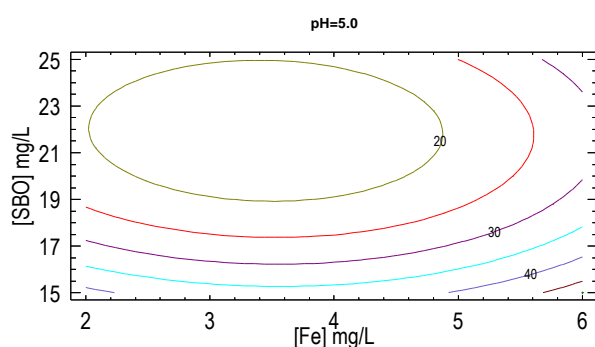


Figura 5.7.5.f.- Gráfica de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ (min) obtenida en la degradación de carbamazepina mediante el proceso foto-Fenton a pH = 5.

El empleo del CVT230 puede justificarse considerando que esta especie es necesaria para mantener el hierro en disolución y para permitir el proceso de foto-Fenton a pH 5. Sin embargo, más allá de la concentración óptima, la presencia de CVT230 podría ser contraproducente debido a que los SBO pueden ejercer una competencia con los CE frente a las posibles especies reactivas generadas, o debido al efecto de atenuación de la irradiación sobre la muestra a tratar debido a su coloración. En el caso del hierro, parece que cantidades superiores a 4 mg L^{-1} perjudican la cinética del proceso; esto puede atribuirse a la rápida precipitación del hierro a óxidos y o hidróxidos, los cuales a su vez, reducen la eficiencia del foto-Fenton.

5.7.4. Conclusión

EL CVT230 ha demostrado ser un material útil para permitir la implementación de un proceso foto-Fenton a valores de pH cercanos a la neutralidad (al menos a pH 5). Esto podría deberse a la capacidad de estas sustancias de complejar el hierro, evitando así su precipitación en forma de óxidos e hidróxidos. La metodología de diseño experimental permitió estudiar el efecto sobre el proceso de la concentración de hierro y CVT230, así como la influencia del pH. Las superficies de respuesta obtenidas para un pH = 5 muestran que las concentraciones óptimas de Fe (III) y CVT230 están en el intervalo de 4 a 5 mg·L⁻¹ y de 19 a 22 mg·L⁻¹, respectivamente.

Los resultados parecen sugerir que se ha producido una modificación en el mecanismo del proceso foto-Fenton de forma que se ha desplazado el valor óptimo de pH a valores superiores (entre 3 y 4). Además, se han identificado diferencias en el comportamiento de cada CE que podrían ser explicados por su reactividad con las nuevas especies reactivas formadas, cuya naturaleza aún no ha sido investigada. Por lo tanto parece ser necesario un mayor estudio sobre los aspectos mecanísticos del proceso.

5.8. Aproximación al estudio mecanístico en la fotodegradación del violeta cristal en presencia de CVT230

5.8.1. Introducción

En los capítulos anteriores se comprobó la utilidad de los SBO para tratar CE mediante un proceso foto-Fenton en medio suave. Un paso adelante es profundizar en el mecanismo de reacción. Para ello se utilizó un colorante, el violeta cristal (CV, del inglés crystal violet), ya que al ser esta sustancia coloreada proporciona información adicional a partir de los cambios producidos en su espectro de absorción.

5.8.2. Fotólisis del violeta cristal (CV) en presencia de CVT230

En primer lugar se estudió el papel del CVT230 en la decoloración del violeta cristal, en medio acuoso, mediante espectroscopía UV-visible. Para ello se registraron los espectros de absorción a distintos tiempos de tratamiento en las siguientes condiciones experimentales: concentración de violeta cristal, $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y concentración de CVT230 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH 7. En la figura 5.8.1 se muestran los resultados obtenidos tras la irradiación de la muestra. Puede observarse una acusada disminución de la banda de absorción con máximo a 532 nm que puede asociarse a la decoloración del violeta cristal.

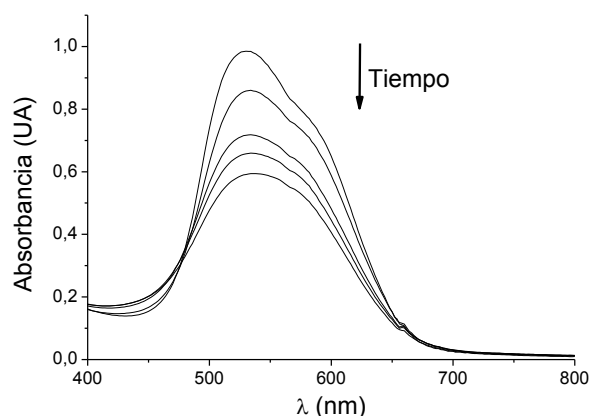


Figura 5.8.1.- Espectros de absorción de CV ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en presencia de CVT230 ($25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH 7 a distintos tiempos de irradiación.

Seguidamente basándonos en la absorbancia a 532 nm, se ajustaron los resultados a una representación semi-logarítmica y se calcularon las constantes de pseudo-primero orden, k . También se realizó un experimento de irradiación en ausencia de CVT230, con el fin de determinar el posible papel de la fotólisis directa en la fotodegradación. Las tendencias observadas en la figura 5.8.2, unido a las k_{obs} calculadas $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ en presencia y ausencia de SBO respectivamente, muestran claramente que el SBO mejora la degradación fotoquímica indirecta del CV.

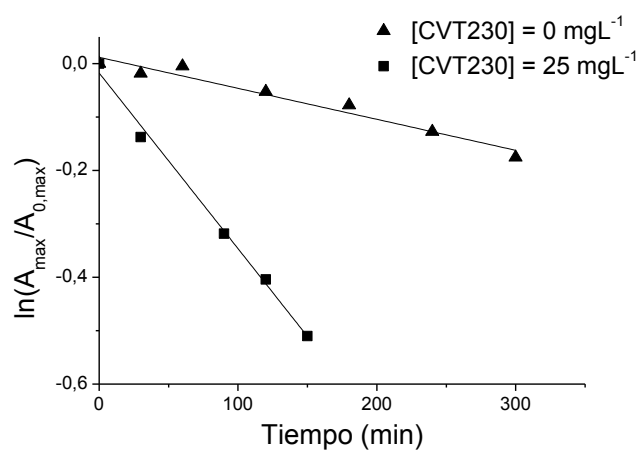


Figura 5.8.2.- Gráfica de $\ln(A_{\max}/A_{0,\max})$ frente a tiempo de la fotólisis del CV ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en ausencia y presencia de CVT230 ($25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH 7.

A continuación se estudió la influencia de la concentración de CVT230 sobre la velocidad de decoloración. En la figura 5.8.3 se muestra el valor de k_{obs} en función de la concentración añadida de CVT230.

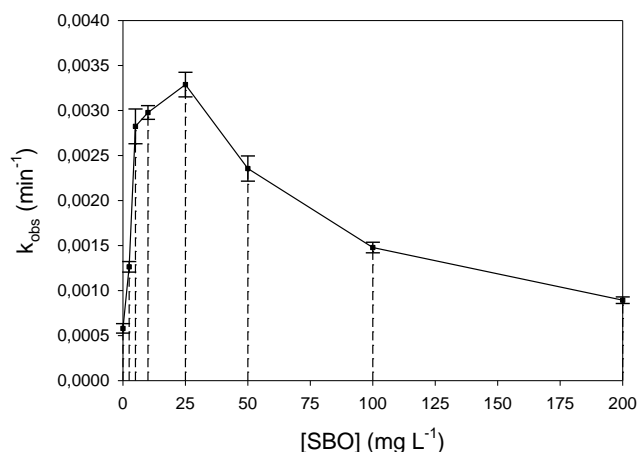


Figura 5.8.3.- Constantes de decoloración (k_{obs}) en función de la concentración de SBO; [CV]=10 mg·L⁻¹, pH=7. Las barras de error representan la desviación estándar

Como se puede apreciar en la gráfica anterior, a medida que aumenta la concentración de CVT230 hasta un valor de 15 - 25 mg·L⁻¹ las constantes de decoloración del CV aumentan. A partir de este valor, la presencia de más CVT230 produce un descenso en el valor de las k_{obs} . Este mismo comportamiento puede observarse en diversos procesos fotocatalíticos heterogéneos, como por ejemplo en aquellos que emplean TiO₂ (Malato S. *et al.* 2009) y fotocatalizadores orgánicos heterogéneos (Arques A. *et al.* 2007b). En estos casos, la existencia de un máximo puede atribuirse a un efecto filtro interno debido a la alta concentración de fotocatalizador. Este fenómeno se debe a la atenuación de la luz irradiada al atravesar la disolución tratada, debido a propia coloración del fotocatalizador, en este caso los SBO. Sin embargo, hay que tener en cuenta otros procesos que podrían estar influyendo, como la competencia entre los SBO y los contaminantes por las especies reactivas generadas, o la formación de complejos fotoactivos entre el CVT230 y el CV.

5.8.3. Estudios mecanísticos

Con el fin de obtener una mayor comprensión sobre los aspectos mecanísticos de la decoloración del CV en presencia de CVT230 se estudió el papel de diversas especies reactivas utilizando pruebas con reactivos específicos. Para este propósito se irradiaron

muestras en presencia de 2-propanol, que actúa como capturador de $\text{OH}\cdot$ (Vione D. *et al.* 2001), y de alcohol furfurílico, que elimina el oxígeno singlete (Haag W. R. *et al.* 1984). Como muestra la figura 5.8.4 ninguna de estas pruebas muestra un efecto sobre la velocidad de degradación. Este resultado parece indicar que estas especies reactivas no juegan un papel relevante en el proceso de decoloración del CV.

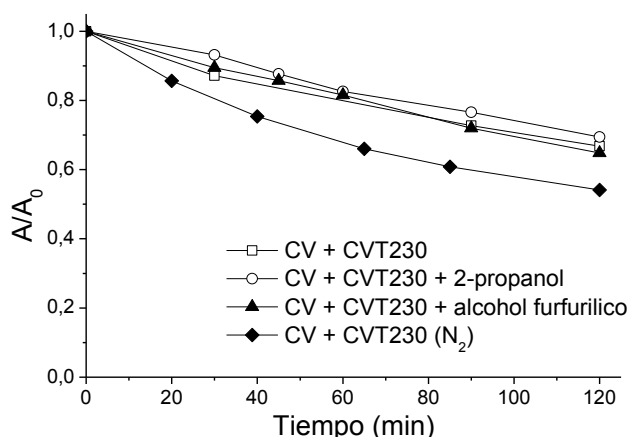


Figura 5.8.4.- Fotodegradación del CV ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con CVT230 ($25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en presencia de 2-propanol ($1,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y alcohol furfurílico ($0,098 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Con el fin de una mejor comparación se añadió un experimento en ausencia de oxígeno; $\text{pH}=7$.

Por otro lado, cuando se purgó la muestra con nitrógeno para desoxigenar las disoluciones, se observó un incremento en la velocidad de decoloración del CV. Dado que el O_2 es un conocido inhibidor del triplete, este aumento de la velocidad de degradación del CV en ausencia de oxígeno podría explicarse si estuviera implicado en el proceso de degradación del CV un estado triplete. Cabe destacar que el CV forma complejos con sustancias húmicas, tal como se ha demostrado en estudios anteriores (Arias-Estevez M. *et al.* 2008). Por lo tanto podrían formarse complejos similares entre CV-CVT230 que podrían jugar un papel relevante en el proceso de decoloración del CV. De hecho, en la primera parte de la presente tesis se ha indicado que la formación de complejos entre fotocatalizadores orgánicos y el sustrato es un mecanismo habitual en estos casos. Existen ejemplos en bibliografía de este comportamiento como por ejemplo en la eliminación fotoquímica de pesticidas en presencia de trifenilpirilio (Marin M. L. *et al.* 2011).

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

Con el fin de obtener una mayor comprensión sobre el posible mecanismo involucrado, se tomó el espectro de absorbancia del CV en el rango de 400-800 nm en presencia de diferentes cantidades de CVT230 en solución acuosa a pH 7, abarcando un intervalo de concentración de CVT230 de 0 a 100 mg·L⁻¹.

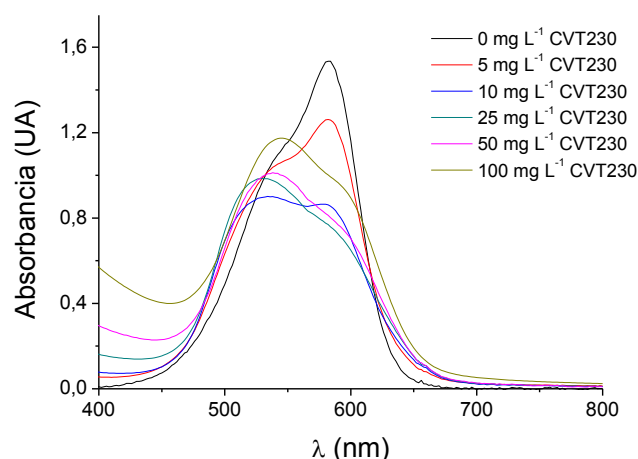


Figura 5.8.5.- Espectro UV-vis del CV (10 mg·L⁻¹) en presencia de distintas concentraciones de CVT230; pH = 7.

La figura 5.8.5 muestra que la adición de CVT230 produce cambios significativos en el espectro visible del CV. El CV puro muestra una banda de absorción con un máximo a 583 nm y un hombro a 540 nm. En presencia de cantidades crecientes de CVT230 se observa un descenso en la banda de 583 nm modificando la relación máximo/hombro. En estudios anteriores realizados sobre el CV en presencia de surfactantes aniónicos, se han observado cambios similares en el espectro de absorbancia. Estos cambios han sido atribuidos a la formación de pares iónicos y a la consiguiente dimerización del colorante (Mukerjee P. *et al.* 1955; Hevesi J. *et al.* 1971; Lueck H. B. *et al.* 1992). Este último fenómeno podría justificarse asumiendo que la asociación de los surfactantes aniónicos con el colorante catiónico provoca una disminución de las repulsiones electrostáticas entre los grupos =N⁺(CH₃)₂ del colorante, de forma que favorecen la dimerización de sus moléculas (García-Río L. *et al.* 2007). En principio, también podrían formarse varias especies con el CVT230 debido a que estas sustancias también han mostrado un efecto tensioactivo. Esto podría explicar los cambios observados en el espectro del CV al aumentar la concentración de

CVT230. Para entender mejor el sistema, se escogió el método MCR-ALS (Resolución Multivariante de Curvas-Mínimos Cuadrados Alternos, ver apartado 4.5.7) como herramienta para la resolución de los perfiles de los espectros y de concentración de la mezcla. Este método permite la estimación de cambios en la concentración y en el espectro sin ningún tipo de suposiciones previas. El análisis SVD (Descomposición de Valores Singulares) de la matriz de absorción muestra que todas las trazas pueden ser reproducidas considerando al menos cuatro componentes independientes cuyos espectros y perfiles de concentración se muestran en las figuras 5.8.6.a. y 5.8.6.b, respectivamente.

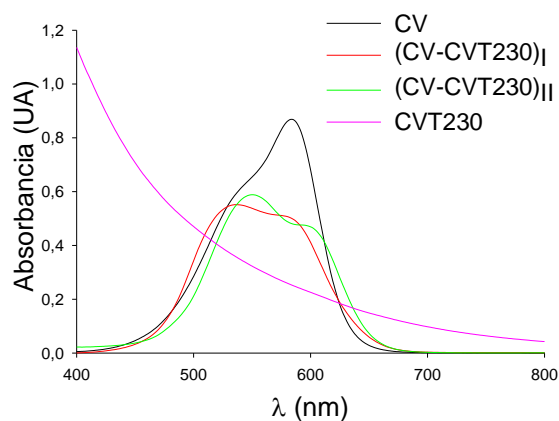


Figura 5.8.6.a.- Espectros puros de los cuatro componentes calculados empleando MCR-ALS.

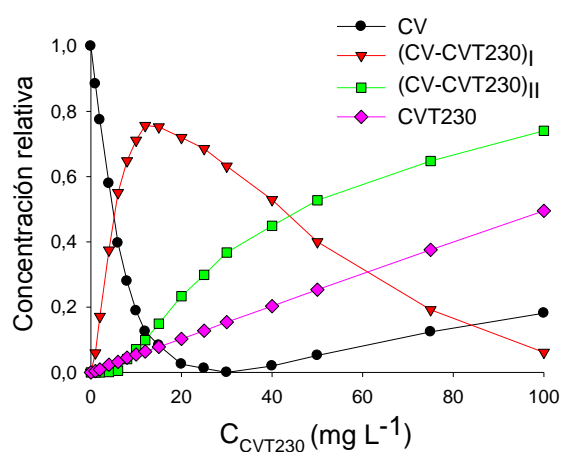


Figura 5.8.6.b.- Perfiles de concentración a diferentes concentraciones de CVT230 calculados empleando MCR-ALS.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

La figura 5.8.6.b muestra que para concentraciones por debajo de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, el incremento de concentración de CVT230 da como resultado un decrecimiento del CV libre y la formación de nuevas especies, probablemente un complejo entre el CV y el CVT230 (CV-CVT230_I), el cual muestra un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas del espectro UV-vis. Seguidamente podemos observar como la cantidad de este componente intermediario disminuye a medida que la concentración de CVT230 se sitúa por encima de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. También se aprecia la formación de otra especie (CV-CVT230_{II}), que se convierte en predominante por encima de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CVT230. A medida que aumenta la concentración de CVT230 se pueden esperar cambios en su conformación molecular y la formación de agregados pre-micelares (Montoneri E. *et al.* 2010). Por lo tanto, el complejo (CV-CVT230_{II}) podría ser el resultado de la interacción electrostática entre CV y las moléculas de CVT230 producidas durante el cambio en la conformación de la solución a esta concentración.

La figura 5.8.6.b muestra también que a concentraciones de CVT230 mayores de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, empieza a aumentar otra vez la cantidad de CV libre. Esta misma tendencia se observó para el CV en presencia de un surfactante aniónico, el dodecilsulfato de sodio (Vermilyea A. W. *et al.* 2009). Los autores explican esta tendencia por la solubilización del CV en los agregados del surfactante.

Curiosamente, el máximo valor de k_{obs} (figura 5.8.3) se alcanza con concentraciones de CVT230 para los que el modelo MCR-ALS predice la mayor concentración de especies asociadas al complejo (CV-CVT230_I). Este resultado, junto a los obtenidos con las pruebas químicas, en particular el aumento de la velocidad de degradación de CV observado en ausencia de oxígeno molecular (figura 5.8.4), está en concordancia con que es el complejo el que juega el papel principal en el proceso fotoquímico. Sin embargo, los CVT230 son demasiado complejos para descartar que otros mecanismos estén también implicados en el proceso de fotodegradación del CV.

5.8.4. Foto-Fenton neutro en presencia de SBO.

Como ya se comentó en el apartado 5.4 de la presente Tesis Doctoral, los SBO utilizados en este estudio (CVT230), contienen una porción significativa de minerales, en particular un

0,77% en peso de hierro. La presencia de este elemento, sumado a la capacidad complejante de los SBO sobre el hierro, podría ser de interés para llevar a cabo un proceso foto-Fenton en condiciones ligeramente ácidas. Para comprobarlo se irradiaron soluciones de CV en las siguientes condiciones experimentales: en primer lugar se realizaron una irradiación directa del CV (exp 1), otra en presencia de H_2O_2 ($8,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (exp 2) y tanto en presencia de H_2O_2 ($8,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) como Fe (II) ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (exp 3). A continuación se repitieron los experimentos pero esta vez en presencia de SBO; CV en presencia de CVT230 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (exp 4), en presencia de CVT230 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y H_2O_2 ($8,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (exp 5), y finalmente en presencia de CVT230 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), H_2O_2 ($8,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y Fe (II) ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (exp 6). En esta serie de experimentos se empleó una concentración de CVT230 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en lugar de la concentración óptima de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (figura 5.8.3), debido a la poca cantidad de hierro que contiene. Para poder comparar los resultados se calcularon las constantes de pseudo-primer orden de las reacciones y se determinó la constante de velocidad aparente (k_{ap}) para todos los casos (tabla 5.8.1).

Tabla 5.8.1.- Constantes cinéticas aparentes de pseudo-primer orden para la fotodecoloración de soluciones de CV bajo distintas condiciones.

Nº exp.	Condiciones experimentales	$k_{ap} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
1	CV	$0,58 \pm 0,06$
2	CV + H_2O_2	$1,57 \pm 0,06$
3	CV + H_2O_2 + Fe (II)	$1,49 \pm 0,09$
4	CV + CVT230	$1,79 \pm 0,07$
5	CV + CVT230 + H_2O_2	$2,79 \pm 0,11$
6	CV + CVT230 + H_2O_2 + Fe (II)	$5,54 \pm 0,30$
7	CV + CVT230 + H_2O_2 + Fe (II) + 2-propanol	$5,40 \pm 0,20$
8	CV + CVT230 + H_2O_2 + Fe (II) + fenol	$4,09 \pm 0,30$

[CV] = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [H_2O_2] = $8,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [Fe (II)] = $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [CVT230] = $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; [2-propanol] = $1,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; [fenol] = $2,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. pH inicial = 7. Los errores representan la desviación estándar.

La tabla 5.8.1 muestra que la combinación de hierro y peróxido de hidrógeno en ausencia de CVT230 (exp 3) tiene escaso efecto en la decoloración del CV. En el caso de los experimentos con H_2O_2 en ausencia de hierro (exp 2) se han observado resultados similares. Sin embargo, cuando el CVT230 está presente en el medio de reacción, la

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

velocidad de reacción es mucho mayor. Una posible explicación de este comportamiento es que cuando el hierro está complejado por el CVT230, éste puede participar en un proceso tipo foto-Fenton, mientras que en ausencia de CVT230 a pH 7 el hierro precipita en forma de óxidos no activos o hidróxidos que inhiben la reacción.

Como se ha indicado antes varios estudios recientes apoyan la existencia de un mecanismo modificado para el proceso foto-Fenton a valores de pH cercanos a la neutralidad (Keenan C. R. *et al.* 2008; Vermilyea A. W. *et al.* 2009; Klamerth N. *et al.* 2012). A pesar de que la naturaleza de los oxidantes es todavía un tema controvertido, existen evidencias que sugieren que cuando el pH es cercano a el valor neutro se forma otra especie reactiva en vez del radical hidroxilo, como es el ión ferrilo (FeO^{2+}) (Hug S. J. *et al.* 2003). Debido a que los experimentos realizados han sido llevados a cabo a pH neutro y probablemente en presencia de hierro complejado, las condiciones parecen apropiadas para profundizar en la naturaleza de las especies reactivas involucradas. Con este objetivo se realizaron irradiaciones de soluciones de CV en presencia de CVT230, de peróxido de hidrógeno y cantidades extra de hierro en presencia de: 2-propanol (exp 7), un captador selectivo de radical hidroxilo, el cual presenta baja reactividad frente al ión ferrilo (Keenan C. R. *et al.* 2008) y en presencia de fenol (exp 8), el cual ha mostrado reactividad tanto frente al radical hidroxilo como frente al ión ferrilo (Mártire D. O. *et al.* 2002). La tabla 5.8.1 muestra que mientras el 2-propanol tiene un escaso efecto en la decoloración del CV, en el caso del fenol se aprecia una notable inhibición de la reacción. Esto es compatible con que el ión ferrilo está jugando un papel más importante que el radical hidroxilo en la reacción.

5.8.5. Conclusión

El CVT230 ha mostrado ser capaz de degradar al CV. Sin embargo se ha de llegar a un equilibrio entre la generación de especies reactivas y el efecto filtro producido por la acusada coloración del CVT230, así como por el efecto de competencia frente a las especies reactivas entre el CV y el SBO. El estudio mecanístico parece indicar que la fotodegradación se produce por la formación de un complejo fotoactivo entre el CVT230 y el CV, a pesar que debido a la complejidad de los SBO no se han de descartar otras vías mecanísticas.

La presencia de CVT230 en el proceso foto-Fenton a pH neutro mejora la eficiencia del proceso, debido posiblemente al efecto complejante de estos compuestos sobre el hierro que evita su precipitación en forma de óxidos e hidróxidos. Las pruebas químicas apuntan a que el ión ferrilo está jugando un papel más importante que el radical hidroxilo en el proceso de decoloración.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

6. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

Las principales conclusiones que se derivan de los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral son las siguientes:

Los métodos fotofísicos han mostrado ser una herramienta útil para realizar el estudio mecanístico e investigar el papel desarrollado por diversas especies reactivas en la oxidación de una mezcla de contaminantes emergentes.

Los resultados muestran que el proceso foto-Fenton es demasiado complejo para ser explicado únicamente mediante la reacción directa entre el contaminante y el OH^\bullet , por lo que posiblemente se estén produciendo reacciones en cadena o generándose radicales de larga vida que contribuyen a la degradación de los CE.

Tanto los experimentos fotoquímicos como los fotofísicos y el análisis cinético indican que la degradación de los CE mediante el oxígeno singlete es muy poco eficiente.

El empleo de trifenilpirilio (TPP^+) y trifeniltiopirilio (TTP^+), capaces de actuar a través de procesos de transferencia electrónica oxidativa, ha resultado útil para producir la fotodegradación de los CE. El estudio mecanístico muestra que el proceso se produce principalmente desde los estados excitados singlete y triplete de los fotocatalizadores, siendo más eficiente el empleo del TTP^+ . Debido a la baja estabilidad del TPP^+ y TTP^+ en agua, no es viable llevar a cabo tratamientos de agua a gran escala mediante el empleo de estos compuestos.

Los SBO han demostrado ser sustancias biocompatibles, estables tras ser irradiadas y complejantes del hierro. Además estas sustancias mejoran la eficiencia del proceso foto-Fenton en condiciones de pH ligeramente ácidas. Esta ampliación del rango de aplicación del foto-Fenton provoca un aumento de la viabilidad de la aplicación de este proceso en tratamientos de agua a gran escala, ya que reducen sustancialmente los costes de operación.

El diseño experimental empleado para realizar la optimización de las variables operacionales del proceso foto-Fenton en presencia de SBO ha resultado ser una herramienta útil. Los resultados obtenidos sugieren que se ha producido una modificación

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

en el mecanismo del proceso foto-Fenton desplazando el valor óptimo de pH desde 2,8 a valores cercanos a 4.

Los resultados del estudio mecanístico muestran que los SBO son capaces de generar especies reactivas, sin embargo se ha de llegar a un equilibrio entre la generación de estas especies y el efecto filtro producido por su acusada coloración, así como por la competencia de los propios SBO por las especies reactivas generadas.

The main conclusions derived from the results of this PhD thesis are:

Photophysical methods have shown to be a useful tool for mechanistic studies and in particular to investigate on the role played by various reactive species on the oxidation of a mixture of emerging pollutants (EP).

Results show that the photo-Fenton process is too complex to be explained only by the direct reaction between the contaminant and OH^\bullet , alternatively, chain reactions may occur or long-lived radicals might be formed, contributing to the degradation of EP.

Both photochemical and photophysical experiments and also the kinetic analysis indicate that the degradation of EP by singlet oxygen is very inefficient.

Triphenylpyrylium (TPP^+) and triphenylthiopyrylium (TTP^+) acting through oxidative electron transfer processes are able to degrade EP. The mechanistic study shows that the process occurs mainly via the singlet and triplet excited states of the photocatalysts, being more efficient the use of TTP^+ . Due to the low stability in water TPP^+ and TTP^+ is not viable to carry out large-scale water treatment by using these compounds.

SBO have shown to be biocompatible, stable after being irradiated, and able to act as complexing agents of iron. Furthermore, these substances improve the efficiency of photo-Fenton in slightly acidic conditions, increasing their viability in large scale treatments. This extension of the range of application of photo-Fenton causes an increase in the viability of implementing this process in water treatment scale because substantially reduce the operating costs.

Experimental design employed for optimization of operational variables in the photo-Fenton process in the presence of SBO proved to be a useful tool. The results suggest that there has been a change in the mechanism of photo-Fenton, displacing the optimal pH value from 2.8 to values on close to 4.

Mechanistic studies show that SBO are able to generate reactive species; however their efficiency depends on the balance between the generation of reactive species and the inner

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

filter effect produced by the deep color of SBO and also on the competition for the generated reactive species between SBO and pollutants.

7. BIBLIOGRAFÍA

Adams L., Boccaletti G., Kerlin M. and Stuchtey M., Eds. (2009). *Charting Our Water Future: Economic Frameworks to Inform Decision-Making*, 2030 Water Resources Group

Agustina T. E., Ang H. M. and Vareek V. K. (2005). "A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **6**(4): 264-273.

Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A. and Nasr B. (2011). "Photo-Fenton Treatment of Actual Agro-Industrial Wastewaters." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50**(11): 6673-6680.

Akiyama Y., Matsuoka T., Yoshioka N., Akamatsu S. and Mitsuhashi T. (2011). "Pesticide residues in domestic agricultural products monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FY 1995-2009." *Journal of Pesticide Science* **36**(1): 66-72.

Al-Ekabi H. and Serpone N. (1988). "Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix." *Journal of Physical Chemistry* **92**(20): 5726-5731.

Al Momani F. A., Shawaqfeh A. T. and Shawaqfeh M. a. S. (2007). "Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide." *Solar Energy* **81**(10): 1213-1218.

Alvaro M., Carbonell E. and García H. (2004). "Photocatalytic degradation of sulphur-containing aromatic compounds in the presence of zeolite-bound 2,4,6-triphenylpyrylium and 2,4,6-triphenylthiapyrylium." *Applied Catalysis B: Environmental* **51**(3): 195-202.

Amat A. M., Arques A., Miranda M. A. and López F. (2005). "Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry." *Chemosphere* **60**(8): 1111-1117.

Amat A. M., Arques A., García-Ripoll A., Santos-Juanes L., Vicente R., Oller I., Maldonado M. I. and Malato S. (2009). "A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses." *Water Research* **43**(3): 784-792.

Arias-Estevez M., Astray G., Cid A., Fernández-Gándara D., García-Río L. and Mejuto J. C. (2008). "Influence of colloid suspensions of humic acids upon the alkaline fading of carbocations." *Journal of Physical Organic Chemistry* **21**(7-8): 555-560.

Arques A., Amat A. M., García-Ripoll A. and Vicente R. (2007a). "Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis." *Journal of Hazardous Materials* **146**(3): 447-452.

Arques A., Amat A. M., Santos-Juanes L., Vercher R. F., Marín M. L. and Miranda M. A. (2007b). "Sepiolites as supporting material for organic sensitizers employed in heterogeneous solar photocatalysis." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **271**(1-2): 221-226.

Arques A., Amat A. M., Santos-Juanes L., Vercher R. F., Marín M. L. and Miranda M. A. (2009). "Abatement of methidathion and carbaryl from aqueous solutions using organic photocatalysts." *Catalysis Today* **144**(1-2): 106-111.

Arques A. and Bianco Prevot A., Eds. (2015). *Soluble Bio-based Substances Isolated From Urban Wastes*. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, Springer International Publishing.

Augugliaro V., Gálvez J. B., Vázquez J. C., López E. G. a., Loddo V., Muñoz M. J. L., Rodríguez S. M., Marci G., Palmisano L., Schiavello M. and Ruiz J. S. (1999). "Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions." *Catalysis Today* **54**(2-3): 245-253.

Aveline B. M., Kochevar I. E. and Redmond R. W. (1996). "Photochemistry of the nonspecific hydroxyl radical generator, N-hydroxypyridine-2(1H)-thione." *Journal of the American Chemical Society* **118**(42): 10113-10123.

Avetta P., Bianco Prevot A., Fabbri D., Montoneri E. and Tomasso L. (2012). "Photodegradation of naphthalene sulfonic compounds in the presence of a bio-waste derived sensitizer." *Chemical Engineering Journal* **197**: 193-198.

Babuponnusami A. and Muthukumar K. (2014). "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment." *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**(1): 557-572.

Bacsa R. R. and Kiwi J. (1998). "Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of *p*-coumaric acid." *Applied Catalysis B: Environmental* **16**(1): 19-29.

Badellino C., Rodrigues C. A. and Bertazzoli R. (2006). "Oxidation of pesticides by *in situ* electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid." *Journal of Hazardous Materials* **137**(2): 856-864.

Baglieri A., Cadili V., Mozzetti Monterumici C., Gennari M., Tabasso S., Montoneri E., Nardi S. and Negre M. (2014). "Fertilization of bean plants with tomato plants hydrolysates. Effect on biomass production, chlorophyll content and N assimilation." *Scientia Horticulturae* **176**: 194-199.

Bailairón L. (2009). "Gestión de Recursos Hídricos" Universidad Politécnica de Cataluña.

Baird C., Ed. (1999). *Environmental Chemistry*. New York, W.H. Freeman and Company.

Ballesteros Martín M. M., Sánchez Pérez J. A., Ación Fernández F. G., Casas López J. L., García-Ripoll A. M., Arques A., Oller I. and Malato Rodríguez S. (2008). "Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics." *Chemosphere* **70**(8): 1476-1483.

Bandala E. R., Arancibia-Bulnes C. A., Orozco S. L. and Estrada C. A. (2004). "Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation." *Solar Energy* **77**(5): 503-512.

Bandala E. R., Peláez M. A., Dionysiou D. D., Gelover S., Garcia J. and Macías D. (2007). "Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **186**(2-3): 357-363.

Bandala E. R., Peláez M. A., García-López A. J., Salgado M. d. J. and Moeller G. (2008). "Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **47**(2): 169-176.

Barceló D. (2003). "Emerging pollutants in water analysis." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **22**(10): xiv-xvi.

Barros R., Isidoro D. and Aragüés R. (2012). "Irrigation management, nitrogen fertilization and nitrogen losses in the return flows of La Violada irrigation district (Spain)." *Agriculture, Ecosystems & Environment* **155**(0): 161-171.

Bauer M. J. and Herrmann R. (1997). "Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes." *Science of the Total Environment* **208**(1-2): 49-57.

Benesi H. A. and Hildebrand J. H. (1949). "A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons." *Journal of the American Chemical Society* **71**(8): 2703-2707.

Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J., Roldan G. and Rodriguez E. (2013). "Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: Kinetics, by-products formation and degradation pathways." *Water Research* **47**(2): 870-880.

Bernabeu A., Palacios S., Vicente R., Vercher R. F., Malato S., Arques A. and Amat A. M. (2012). "Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants." *Chemical Engineering Journal* **198-199**: 65-72.

Bianco Prevot A., Fabbri D., Pramauro E., Baiocchi C., Medana C., Montoneri E. and Boffa V. (2010). "Sensitizing effect of bio-based chemicals from urban wastes on the photodegradation of azo-dyes." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **209**(2-3): 224-231.

Bianco Prevot A., Avetta P., Fabbri D., Laurenti E., Marchis T., Perrone D. G., Montoneri E. and Boffa V. (2011). "Waste-derived bioorganic substances for light-induced generation of reactive oxygenated species." *ChemSusChem* **4**(1): 85-90.

Blais J. M., Schindler D. W., Muir D. C. G., Kimpe L. E., Donald D. B. and Rosenberg B. (1998). "Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada." *Nature* **395**(6702): 585-588.

Blanco J., Malato S., Fernández-Ibañez P., Alarcón D., Gernjak W. and Maldonado M. I. (2009). "Review of feasible solar energy applications to water processes." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**(6-7): 1437-1445.

Blesa M. A. and Sánchez A., Eds. (2004). *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, CIEMAT.

Boffa V., Perrone D. G., Montoneri E., Magnacca G., Bertinetti L., Garlasco L. and Mendichi R. (2010). "A waste-derived biosurfactant for the preparation of templated silica powders." *ChemSusChem* **3**(4): 445-452.

Bossmann S. H., Oliveros E., Göb S., Siegwart S., Dahlen E. P., Payawan L., Straub M., Wörner M. and Braun A. M. (1998). "New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions." *The Journal of Physical Chemistry A* **102**(28): 5542-5550.

Bozzi A., Guasaquillo I. and Kiwi J. (2004). "Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* **51**(3): 203-211.

Brady J. A., Wallender W. W., Werner I., Fard B. M., Zalom F. G., Oliver M. N., Wilson B. W., Mata M. M., Henderson J. D., Deanovic L. A. and Upadhaya S. (2006). "Pesticide runoff from orchard floors in Davis, California, USA: A comparative analysis of diazinon and esfenvalerate." *Agriculture, Ecosystems & Environment* **115**(1-4): 56-68.

Buettner G. R., Doherty T. P. and Patterson L. K. (1983). "The kinetics of the reaction of superoxide radical with Fe(III) complexes of EDTA, DETAPAC and HEDTA." FEBS Letters **158**(1): 143-146.

Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P. and Ross A. B. J. (1988). "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^\cdot$) in Aqueous Solution." Journal of Physical Chemistry **17**: 513-886.

Calderón-Preciado D., Jiménez-Cartagena C., Matamoros V. and Bayona J. M. (2011). "Screening of 47 organic microcontaminants in agricultural irrigation waters and their soil loading." Water Research **45**(1): 221-231.

Canonica S. and Freiburghaus M. (2001). "Electron-rich phenols for probing the photochemical reactivity of freshwaters." Environmental Science and Technology **35**(4): 690-695.

Carey J. H., Lawrence J. and Tosine H. M. (1976). "Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **16**(6): 697-701.

Carlos L., Mártire D. O., Gonzalez M. C., Gomis J., Bernabeu A., Amat A. M. and Arques A. (2012). "Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances." Water Research **46**(15): 4732-4740.

Carrier M., Perol N., Herrmann J.-M., Bordes C., Horikoshi S., Paisse J. O., Baudot R. and Guillard C. (2006). "Kinetics and reactional pathway of Imazapyr photocatalytic degradation Influence of pH and metallic ions." Applied Catalysis B: Environmental **65**(1-2): 11-20.

Catalkaya E. C. and Kargi F. (2007). "Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study." Journal of Hazardous Materials **139**(2): 244-253.

Cermola F., DellaGreca M., Iesce M. R., Montella S., Pollio A. and Temussi F. (2004). "A mild photochemical approach to the degradation of phenols from olive oil mill wastewater." *Chemosphere* **55**(7): 1035-1041.

Cieřla P., Kocot P., Mytych P. and Stasicka Z. (2004). "Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **224**(1–2): 17-33.

Cojocar B., Parvulescu V. I., Preda E., Iepure G., Somoghi V., Carbonell E., Alvaro M. and García H. (2008). "Sensitizers on inorganic carriers for decomposition of the chemical warfare agent yperite." *Environmental Science and Technology* **42**(13): 4908-4913.

Collins T. J. (2002). "TAML oxidant activators: A new approach to the activation of hydrogen peroxide for environmentally significant problems." *Accounts of Chemical Research* **35**(9): 782-790.

Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S. A., Poullos I. and Mantzavinos D. (2008). "Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **83**(6): 769-776.

Contreras S., Rodríguez M., Al Momani F., Sans C. and Esplugas S. (2003). "Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol." *Water Research* **37**(13): 3164-3171.

Chatterjee D. and Dasgupta S. (2005). "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **6**(2–3): 186-205.

Chen J., Pehkonen S. O. and Lin C. J. (2003). "Degradation of monomethylmercury chloride by hydroxyl radicals in simulated natural waters." *Water Research* **37**(10): 2496-2504.

Chen W. R., Sharpless C. M., Linden K. G. and Suffet I. H. (2006). "Treatment of Volatile Organic Chemicals on the EPA Contaminant Candidate List Using Ozonation and the

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

O₃/H₂O₂ Advanced Oxidation Process." *Environmental Science & Technology* **40**(8): 2734-2739.

Chen Y., Liu Z., Wang Z., Xue M., Zhu X. and Tao T. (2011). "Photodegradation of propranolol by Fe(III)-citrate complexes: Kinetics, mechanism and effect of environmental media." *Journal of Hazardous Materials* **194**(0): 202-208.

Dąbrowski B., Zaleska A., Janczarek M., Hupka J. and Miller J. D. (2002). "Photo-oxidation of dissolved cyanide using TiO₂ catalyst." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **151**(1-3): 201-205.

Daughton C. G. and Ternes T. A. (1999). "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?" *Environmental Health Perspectives* **107**(SUPPL. 6): 907-938.

David Gara P. M., Villata L. S., González M. and Mártire D. O. (2009). *Ácidos húmicos: depuración natural y potenciales desarrollos tecnológicos*. Cuadernos de Investigación en la Ingeniería: Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales, Editorial Marfil. **1**: 107-123.

De Morais J. L. and Zamora P. P. (2005). "Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates." *Journal of Hazardous Materials* **123**(1-3): 181-186.

Deguillaume L., Leriche M. and Chaumerliac N. (2005). "Impact of radical versus non-radical pathway in the Fenton chemistry on the iron redox cycle in clouds." *Chemosphere* **60**(5): 718-724.

DeMatteo M. P., Poole J. S., Shi X., Sachdeva R., Hatcher P. G., Hadad C. M. and Platz M. S. (2005). "On the electrophilicity of hydroxyl radical: A laser flash photolysis and computational study." *Journal of the American Chemical Society* **127**(19): 7094-7109.

DeRosa M. C. and Crutchley R. J. (2002). "Photosensitized singlet oxygen and its applications." *Coordination Chemistry Reviews* **233-234**(0): 351-371.

Ding W.-H., Liu C.-H. and Yeh S.-P. (2000). "Analysis of chlorophenoxy acid herbicides in water by large-volume on-line derivatization and gas chromatography–mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* **896**(1–2): 111-116.

Dinuccio E., Biagini D., Rosato R., Balsari P., Lazzaroni C. and Montoneri C. (2013). "Use of acid soluble bio-organic substances extract as rabbits feed additive to reduce manure gases emissions during storage." *Advances in Animal Biosciences* **4**(2).

Doehlert D. H. (1970). "Uniform shell designs." *Journal of the Royal Statistical Society. Series C: Applied Statistics* **19**: 231-239.

Dong M. M. and Rosario-Ortiz F. L. (2012). "Photochemical formation of hydroxyl radical from effluent organic matter." *Environmental Science and Technology* **46**(7): 3788-3794.

Duarte C. L., Geraldo L. L., Junior O. d. A. P., Borrelly S. I., Sato I. M. and Sampa M. H. d. O. (2004). "Treatment of effluents from petroleum production by electron beam irradiation." *Radiation Physics and Chemistry* **71**(1–2): 445-449.

Earnshaw A. and Greenwood N., Eds. (1994). *Chemistry of the Elements*. Cambridge, Pergamon Press.

Elmolla E. and Chaudhuri M. (2009). "Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution." *Journal of Hazardous Materials* **170**(2–3): 666-672.

Erickson B. E. (2002). "Analyzing the Ignored Environmental Contaminants." *Environmental Science & Technology* **36**(7): 140A-145A.

Escalada J. P., Pajares A., Gianotti J., Massad W. A., Bertolotti S., Amat-Guerri F. and García N. A. (2006). "Dye-sensitized photodegradation of the fungicide carbendazim and related benzimidazoles." *Chemosphere* **65**(2): 237-244.

Fantozzi F. and Buratti C. (2009). "Biogas production from different substrates in an experimental Continuously Stirred Tank Reactor anaerobic digester." *Bioresource Technology* **100**(23): 5783-5789.

Faouzi M., Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M. A. and Saez C. (2006). "Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes." *Electrochimica Acta* **52**(1): 325-331.

Farré M. I., Pérez S., Kantiani L. and Barceló D. (2008). "Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment." *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **27**(11): 991-1007.

Faust D., Funken K. H., Horneck G., Milow B., Ortner J., Sattlegger M., Schäfer M. and Schmitz C. (1999). "Immobilized photosensitizers for solar photochemical applications." *Solar Energy* **65**(1): 71-74.

Fenton H. J. H. (1894). "LXXIII. - Oxidation of tartaric acid in presence of iron." *Journal of the Chemical Society, Transactions* **65**: 899-910.

Ferreira S. L. C., Dos Santos W. N. L., Quintella C. M., Neto B. B. and Bosque-Sendra J. M. (2004). "Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review." *Talanta* **63**(4): 1061-1067.

Flotron V., Delteil C., Padellec Y. and Camel V. (2005). "Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process." *Chemosphere* **59**(10): 1427-1437.

Focazio M. J., Kolpin D. W., Barnes K. K., Furlong E. T., Meyer M. T., Zaugg S. D., Barber L. B. and Thurman M. E. (2008). "A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources." *Science of the Total Environment* **402**(2-3): 201-216.

Fromme H., Tittlemier S. A., Völkel W., Wilhelm M. and Twardella D. (2009). "Perfluorinated compounds – Exposure assessment for the general population in western countries." *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **212**(3): 239-270.

Gaberell M., Chin Y.-P., Hug S. J. and Sulzberger B. (2003). "Role of Dissolved Organic Matter Composition on the Photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) in the Presence of Iron." *Environmental Science & Technology* **37**(19): 4403-4409.

García-Molina V., López-Arias M., Florczyk M., Chamorro E. and Esplugas S. (2005). "Wet peroxide oxidation of chlorophenols." *Water Research* **39**(5): 795-802.

García-Río L., Hervella P., Mejuto J. C. and Parajó M. (2007). "Spectroscopic and kinetic investigation of the interaction between crystal violet and sodium dodecylsulfate." *Chemical Physics* **335**(2-3): 164-176.

García Einschlag F. S., Carlos L., Capparelli A. L., Braun A. M. and Oliveros E. (2002). "Degradation of nitroaromatic compounds by the UV-H₂O₂ process using polychromatic radiation sources." *Photochemical and Photobiological Sciences* **1**(7): 520-525.

Garg A., Mishra I. M. and Chand S. (2007). "Catalytic wet oxidation of the pretreated synthetic pulp and paper mill effluent under moderate conditions." *Chemosphere* **66**(9): 1799-1805.

Gasperi J., Garnaud S., Rocher V. and Moilleron R. (2008). "Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow." *Science of the Total Environment* **407**(1): 263-272.

Georgi A., Schierz A., Trommler U., Horwitz C. P., Collins T. J. and Kopinke F. D. (2007). "Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range." *Applied Catalysis B: Environmental* **72**(1-2): 26-36.

Glaze W. H., Kang J.-W. and Chapin D. H. (1987). *Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone: Science and Engineering.

Glaze W. H., Lay Y. and Kang J. W. (1995). "Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **34**(7): 2314-2323.

Gomis J., Arques A., Amat A. M., Marin M. L. and Miranda M. A. (2012). "A mechanistic study on photocatalysis by thiapyrylium salts. Photodegradation of dimethoate, alachlor and pyrimethanil under simulated sunlight." *Applied Catalysis B: Environmental* **123-124**: 208-213.

Gonzalez M. G., Oliveros E., Wörner M. and Braun A. M. (2004). "Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **5**(3): 225-246.

Goswami D. Y., Sharma S. K., Mathur G. D. and Jotshi C. K. (1997). "Techno-economic analysis of solar detoxification systems." *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME* **119**(2): 108-113.

Gryglik D., Miller J. S. and Ledakowicz S. (2007). "Singlet molecular oxygen application for 2-chlorophenol removal." *Journal of Hazardous Materials* **146**(3): 502-507.

Guhl W. and Steber J. (2006). "The value of biodegradation screening test results for predicting the elimination of chemicals' organic carbon in waste water treatment plants." *Chemosphere* **63**(1): 9-16.

Guinea E., Brillas E., Centellas F., Cañizares P., Rodrigo M. A. and Sáez C. (2009). "Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation. A comparison." *Water Research* **43**(8): 2131-2138.

Haag W. R., Hoigne J., Gassman E. and Braun A. M. (1984). "Singlet oxygen in surface waters - Part I: Furfuryl alcohol as a trapping agent." *Chemosphere* **13**(5-6): 631-640.

Haag W. R. and David Yao C. C. (1992). "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants." *Environmental Science and Technology* **26**(5): 1005-1013.

Haber F. and Weiss J. (1934). "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts." *Proceedings of the Royal Society A* **147**.

Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P. F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H. C. and Jørgensen S. E. (1998). "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review." *Chemosphere* **36**(2): 357-393.

Hartmann J., Bartels P., Mau U., Witter M., Tümpling W. v., Hofmann J. and Nietzsche E. (2008). "Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts." *Chemosphere* **70**(3): 453-461.

Hevesi J. and Rozsa Z. (1971). *Acta Physica et Chemica* **17**: 127.

Hincapié M., Maldonado M. I., Oller I., Gernjak W., Sánchez-Pérez J. A., Ballesteros M. M. and Malato S. (2005). "Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances." *Catalysis Today* **101**(3-4): 203-210.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. and Bahnemann D. W. (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis." *Chemical Reviews* **95**(1): 69-96.

Hoffmann M. R., Hua I. and Höchemer R. (1996). "Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water." *Ultrasonics Sonochemistry* **3**(3): S163-S172.

Hoffmann N. (2008). "Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis." *Chemical Reviews* **108**(3): 1052-1103.

Hoigné J. and Bader H. (1975). "Ozonation of Water: Role of Hydroxyl Radicals as Oxidizing Intermediates." *Science* **190**(4216): 782-784.

Homem V., Alves A. and Santos L. (2010). "Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments." *Science of the Total Environment* **408**(24): 6272-6280.

Hornsby A. G., Wauchope R. D. and Herner A. E. (1996). *Pesticide Properties in the Environment*. New York, Springer-Verlag.

Hua G. and Reckhow D. A. (2007). "Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants." *Water Research* **41**(8): 1667-1678.

Huang C. Y. (1982). *Determination of binding stoichiometry by the continuous variation method: The job plot.* *Methods in Enzymology*. L. P. Daniel, Academic Press. **87**: 509-525.

Hug S. J. and Leupin O. (2003). "Iron-catalyzed oxidation of Arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction." *Environmental Science and Technology* **37**(12): 2734-2742.

Ikehata K., Jodeiri Naghashkar N. and Gamal El-Din M. (2006). "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review." *Ozone: Science and Engineering* **28**(6): 353-414.

Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Nishimura A. and Tatsukawa R. (1994). "Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes." *Environmental Pollution* **85**(1): 15-33.

Jacobs L. E., Fimmen R. L., Chin Y. P., Mash H. E. and Weavers L. K. (2011). "Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water." *Water Research* **45**(15): 4449-4458.

Jeschke P. and Nauen R. (2008). "Neonicotinoids - From zero to hero in insecticide chemistry." *Pest Management Science* **64**(11): 1084-1098.

Justino C., Marques A., Duarte K., Duarte A., Pereira R., Rocha-Santos T. and Freitas A. (2010). "Degradation of phenols in olive oil mill wastewater by biological, enzymatic, and photo-Fenton oxidation." *Environmental Science and Pollution Research* **17**(3): 650-656.

Kaminsky J. (2004). "Development of strategies for deployment of biomass resources in the production of biomass power." **NREL/SR-510-33524.**

Kantiani L., Farré M. and Barceló D. (2009). "Analytical methodologies for the detection of β -lactam antibiotics in milk and feed samples." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **28**(6): 729-744.

Kasprzyk-Hordern B., Ziółek M. and Nawrocki J. (2003). "*Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment.*" Applied Catalysis B: Environmental **46**(4): 639-669.

Katsumata H., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K. and Yobiko Y. (2006). "*Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution.*" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **180**(1-2): 38-45.

Keenan C. R. and Sedlak D. L. (2008). "*Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanonarticulate zero-valent iron and oxygen.*" Environmental Science and Technology **42**(4): 1262-1267.

Keener S., Luengo M. and Banerjee S. (2009). "*Provision of Water to the Poor in Africa. Experience with Water Standposts and the Informal Water Sector.*" Working Paper(13): 1-89.

Khetan S. K. and Collins T. J. (2007). "*Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry.*" Chemical Reviews **107**(6): 2319-2364.

Kitis M., Karakaya E., Yigit N. O., Civelekoglu G. and Akcil A. (2005). "*Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide.*" Water Research **39**(8): 1652-1662.

Klamerth N., Miranda N., Malato S., Agüera A., Fernández-Alba A. R., Maldonado M. I. and Coronado J. M. (2009). "*Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂.*" Catalysis Today **144**(1-2): 124-130.

Klamerth N., Malato S., Maldonado M. I., Agüera A. and Fernández-Alba A. R. (2010a). "*Application of Photo-Fenton as a Tertiary Treatment of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater.*" Environmental Science & Technology **44**(5): 1792-1798.

Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M. I., Agüera A. and Fernández-Alba A. R. (2010b). "Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents." *Water Research* **44**(2): 545-554.

Klamerth N., Malato S., Maldonado M. I., Agüera A. and Fernández-Alba A. (2011). "Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents." *Catalysis Today* **161**(1): 241-246.

Klamerth N., Malato S., Agüera A., Fernández-Alba A. and Mailhot G. (2012). "Treatment of municipal wastewater treatment plant effluents with modified photo-fenton as a tertiary treatment for the degradation of micro pollutants and disinfection." *Environmental Science and Technology* **46**(5): 2885-2892.

Klauson D., Babkina J., Stepanova K., Krichevskaya M. and Preis S. (2010). "Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin." *Catalysis Today* **151**(1–2): 39-45.

Kochany J. and Lipczynska-Kochany E. (2007). "Fenton reaction in the presence of humates. Treatment of highly contaminated wastewater at neutral pH." *Environmental Technology* **28**(9): 1007-1013.

Kolpin D. W., Kalkhoff S. J., Goolsby D. A., Sneek-Fahrer D. A. and Thurman E. M. (1997). "Occurrence of selected herbicides and herbicide degradation products in Iowa's Ground Water, 1995." *Ground Water* **35**(4): 679-688.

Kolpin D. W., Barbash J. E. and Gilliom R. J. (2002a). "Atrazine and metolachlor occurrence in shallow ground water of the United States, 1993 to 1995: Relations to explanatory factors." *Journal of the American Water Resources Association* **38**(1): 301-311.

Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., Thurman E. M., Zaugg S. D., Barber L. B. and Buxton H. T. (2002b). "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance." *Environmental Science & Technology* **36**(6): 1202-1211.

Kolpin D. W., Skopec M., Meyer M. T., Furlong E. T. and Zaugg S. D. (2004). "Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions." *Science of the Total Environment* **328**(1–3): 119-130.

Konstantinou I. K. and Albanis T. A. (2003). "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways." *Applied Catalysis B: Environmental* **42**(4): 319-335.

Konstantinou I. K. and Albanis T. A. (2004). "*TiO₂*-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review." *Applied Catalysis B: Environmental* **49**(1): 1-14.

Kremer M. L. (1999). "Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate." *Physical Chemistry Chemical Physics* **1**(15): 3595-3605.

Kupper T., Plagellat C., Brändli R. C., de Alencastro L. F., Grandjean D. and Tarradellas J. (2006). "Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment." *Water Research* **40**(14): 2603-2612.

Kusic H., Koprivanac N. and Bozic A. L. (2006). "Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies." *Chemical Engineering Journal* **123**(3): 127-137.

Kwon B. G., Kim E. and Lee J. H. (2009). "Pentachlorophenol decomposition by electron beam process enhanced in the presence of Fe(III)-EDTA." *Chemosphere* **74**(10): 1335-1339.

Ledakowicz S., Michniewicz M., Jagiella A., Stufka-Olczyk J. and Martynelis M. (2006). "Elimination of resin acids by advanced oxidation processes and their impact on subsequent biodegradation." *Water Research* **40**(18): 3439-3446.

Lee C., Yoon J. and Von Gunten U. (2007). "Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide." *Water Research* **41**(3): 581-590.

Lee C. and Sedlak D. L. (2009). "A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)-phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **311**(1-2): 1-6.

Lee Y. and Lee W. (2010). "Degradation of trichloroethylene by Fe(II) chelated with cross-linked chitosan in a modified Fenton reaction." *Journal of Hazardous Materials* **178**(1-3): 187-193.

Legrini O., Oliveros E. and Braun A. M. (1993). "Photochemical processes for water treatment." *Chemical Reviews* **93**(2): 671-698.

Li C., Goswami Y. and Stefanakos E. (2013). "Solar assisted sea water desalination: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **19**(0): 136-163.

Li W., Lu S., Chen N., Gu X., Qiu Z., Fan J. and Lin K. (2009). "Photo-degradation of clofibric acid by ultraviolet light irradiation at 185nm." *Water Science and Technology*. **60**: 2983-2989.

Lipczynska-Kochany E. and Kochany J. (2008). "Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH." *Chemosphere* **73**(5): 745-750.

Liu J., Gao H. and Liu S. (2011). "Decolorization of methylene blue dye wastewater by Fenton's reagent." *Advanced Materials Research*. **295-297**: 1447-1450.

Liu Y. and Sun D. (2007). "Development of Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition." *Applied Catalysis B: Environmental* **72**(3-4): 205-211.

Lizama C., Freer J., Baeza J. and Mansilla H. D. (2002). "Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions." *Catalysis Today* **76**(2-4): 235-246.

Loewy R. M., Monza L. B., Kirs V. E. and Savini M. C. (2011). "Pesticide distribution in an agricultural environment in Argentina." *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* **46**(8): 662-670.

Loos R., Gawlik B. M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S. and Bidoglio G. (2009). "EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters." *Environmental Pollution* **157**(2): 561-568.

Lopes R. J. G., Silva A. M. T. and Quinta-Ferreira R. M. (2007). "Screening of catalysts and effect of temperature for kinetic degradation studies of aromatic compounds during wet oxidation." *Applied Catalysis B: Environmental* **73**(1–2): 193-202.

Lou T. and Xie H. (2006). "Photochemical alteration of the molecular weight of dissolved organic matter." *Chemosphere* **65**(11): 2333-2342.

Lueck H. B., McHale J. L. and Edwards W. D. (1992). "Symmetry-breaking solvent effects on the electronic structure and spectra of a series of triphenylmethane dyes." *Journal of the American Chemical Society* **114**(7): 2342-2348.

Luo Y., Wang X.-r., Ji L.-l. and Su Y. (2009). "EPR detection of hydroxyl radical generation and its interaction with antioxidant system in *Carassius auratus* exposed to pentachlorophenol." *Journal of Hazardous Materials* **171**(1–3): 1096-1102.

Macauley J. J., Qiang Z., Adams C. D., Surampalli R. and Mormile M. R. (2006). "Disinfection of swine wastewater using chlorine, ultraviolet light and ozone." *Water Research* **40**(10): 2017-2026.

MacCarthy P. (1978). "Simplified experimental route for obtaining job's curves." *Analytical Chemistry* **50**(14): 2165.

Machemer L. H. and Pickel M. (1994). "Chapter 16 Carbamate herbicide and fungicides." *Toxicology* **91**(1): 105-109.

Machulek Jr A., Moraes J. E. F., Vautier-Giongo C., Silverio C. A., Friedrich L. C., Nascimento C. A. O., Gonzalez M. C. and Quina F. H. (2007). "Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-fenton process." *Environmental Science and Technology* **41**(24): 8459-8463.

Malato S., Blanco J., Maldonado M. I., Oller I., Gernjak W. and Pérez-Estrada L. (2007). "Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant." *Journal of Hazardous Materials* **146**(3): 440-446.

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M. I., Blanco J. and Gernjak W. (2009). "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends." *Catalysis Today* **147**(1): 1-59.

Maldonado M. I., Malato S., Pérez-Estrada L. A., Gernjak W., Oller I., Doménech X. and Peral J. (2006). "Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor." *Journal of Hazardous Materials* **138**(2): 363-369.

Maldonado M. I., Passarinho P. C., Oller I., Gernjak W., Fernández P., Blanco J. and Malato S. (2007). "Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **185**(2-3): 354-363.

Mantovani A., Stazi A. V., Macri C., Maranghi F. and Ricciardi C. (1999). "Problems in testing and risk assessment of endocrine disrupting chemicals with regard to developmental toxicology." *Chemosphere* **39**(8): 1293-1300.

Marais E., Klein R., Antunes E. and Nyokong T. (2007). "Photocatalysis of 4-nitrophenol using zinc phthalocyanine complexes." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **261**(1): 36-42.

Marin M. L., Miguel A., Santos-Juanes L., Arques A., Amat A. M. and Miranda M. A. (2007). "Involvement of triplet excited states in the electron transfer photodegradation of cinnamic acids using pyrylium and thiapyrylium salts as photocatalysts." *Photochemical and Photobiological Sciences* **6**(8): 848-852.

Marin M. L., Lhiaubet-Vallet V., Santos-Juanes L., Soler J., Gomis J., Arques A., Amat A. M. and Miranda M. A. (2011). "A photophysical approach to investigate the photooxidation mechanism of pesticides: Hydroxyl radical versus electron transfer." *Applied Catalysis B: Environmental* **103**(1-2): 48-53.

Marin M. L., Santos-Juanes L., Arques A., Amat A. M. and Miranda M. A. (2012). "*Organic photocatalysts for the oxidation of pollutants and model compounds.*" *Chemical Reviews* **112**(3): 1710-1750.

Marques P. A. S. S., Rosa M. F., Mendes F., Collares Pereira M., Blanco J. and Malato S. (1997). "*Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors.*" *Desalination* **108**(1–3): 213-220.

Martínez F., Calleja G., Melero J. A. and Molina R. (2007). "*Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol.*" *Applied Catalysis B: Environmental* **70**(1–4): 452-460.

Martins R. C. and Quinta-Ferreira R. M. (2011). "*Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies.*" *Chemical Engineering Science* **66**(14): 3243-3250.

Mártire D. O., Caregnato P., Furlong J., Allegretti P. and Gonzalez M. C. (2002). "*Kinetic study of the reactions of oxoiron(IV) with aromatic substrates in aqueous solutions.*" *International Journal of Chemical Kinetics* **34**(8): 488-494.

Massad W., Criado S., Bertolotti S., Pajares A., Gianotti J., Escalada J. P., Amat-Guerri F. and García N. A. (2004). "*Photodegradation of the herbicide Norflurazon sensitised by Riboflavin. A kinetic and mechanistic study.*" *Chemosphere* **57**(6): 455-461.

McKinlay R., Plant J. A., Bell J. N. B. and Voulvoulis N. (2008). "*Endocrine disrupting pesticides: Implications for risk assessment.*" *Environment International* **34**(2): 168-183.

Miller J. S. (2005). "*Rose bengal-sensitized photooxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light.*" *Water Research* **39**(2–3): 412-422.

Miranda M. A. and García H. (1994). "*2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate as an electron-transfer photosensitizer.*" *Chemical Reviews* **94**(4): 1063-1089.

Miranda M. A., Galindo F., Amat A. M. and Arques A. (2000). "*Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants derived from cinnamic acid with solar light correlation*"

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

of the observed reactivities with fluorescence quenching." *Applied Catalysis B: Environmental* **28**(2): 127-133.

Miranda M. A., Amat A. M. and Arques A. (2002). "Stability and performance of silica gel-supported triphenylpyrylium cation as heterogeneous photocatalyst." *Catalysis Today* **76**(2-4): 113-119.

Miró P., Arques A., Amat A. M., Marin M. L. and Miranda M. A. (2013). "A mechanistic study on the oxidative photodegradation of 2,6-dichlorodiphenylamine-derived drugs: Photo-Fenton versus photocatalysis with a triphenylpyrylium salt." *Applied Catalysis B: Environmental* **140–141**(0): 412-418.

Molden D. (2007). *Evaluación exhaustiva del manejo del Agua en Agricultura. Agua para la Alimentación, Agua para la Vida*. Londres, Earthscan.

Montoneri C., Montoneri E., Tomasso L. and Piva A. (2013). "Compost derived substances decrease feed protein N mineralization in swine cecal fermentation." *Journal of Agricultural Science* **5**(3): 31-44.

Montoneri E., Savarino P., Bottigliengo S., Boffa V., Prevot A. B., Fabbri D. and Pramauro E. (2009). "Biomass wastes as renewable source of energy and chemicals for the industry with friendly environmental impact." *Fresenius Environmental Bulletin* **18**(2): 219-223.

Montoneri E., Boffa V., Savarino P., Perrone D. G., Montoneri C., Mendichi R., Acosta E. J. and Kiran S. (2010). "Behavior and properties in aqueous solution of biopolymers isolated from urban refuse." *Biomacromolecules* **11**(11): 3036-3042.

Montoneri E., Mainero D., Boffa V., Perrone D. G. and Montoneri C. (2011). "Biochemenergy: A project to turn an urban wastes treatment plant into biorefinery for the production of energy, chemicals and consumer's products with friendly environmental impact." *International Journal of Global Environmental Issues* **11**(2): 170-196.

Montoneri E., Tomasso L., Colajanni N., Zelano I., Alberi F., Cossa G. and Barberis R. (2014). "Urban wastes to remediate industrial sites: A case of polycyclic aromatic

hydrocarbons contamination and a new process." International Journal of Environmental Science and Technology **11**(2): 251-262.

Morlet-Savary F., Parret S., Fouassier J. P., Inomata K. and Matsumoto T. (1998). "*Excited state interactions of thiopyrylium salts.*" Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **94**(6): 745-752.

Morrison S. R., Ed. (1980). *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. New York, Plenum Press.

Mukerjee P. and Mysels K. J. (1955). "*A re-evaluation of the spectral change method of determining critical micelle concentration.*" Journal of the American Chemical Society **77**(11): 2937-2943.

Muñoz I., Rieradevall J., Torrades F., Peral J. and Domènech X. (2005). "*Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes.*" Solar Energy **79**(4): 369-375.

Murov S. L., Carmichael I. and Hug G. L. (2009). *Handbook of Photochemistry 2nd ed.* M. Dekker. New York.

Murray K. E. and McCray J. E. (2005). "*Development and application of a regional-scale pesticide transport and groundwater vulnerability model.*" Environmental and Engineering Geoscience **11**(3): 271-284.

Murray K. E., Thomas S. M. and Bodour A. A. (2010). "*Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment.*" Environmental Pollution **158**(12): 3462-3471.

Neyens E. and Baeyens J. (2003). "*A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.*" Journal of Hazardous Materials **98**(1-3): 33-50.

Nhan D. D., Carvalho F. P., Am N. M., Tuan N. Q., Yen N. T. H., Villeneuve J. P. and Cattini C. (2001). "*Chlorinated pesticides and PCBs in sediments and molluscs from freshwater canals in the Hanoi region.*" Environmental Pollution **112**(3): 311-320.

Nigam S. and Durocher G. (1996). "Spectral and photophysical studies of inclusion complexes of some neutral 3H-indoles and their cations and anions with β -cyclodextrin." *Journal of Physical Chemistry* **100**(17): 7135-7142.

Ning B., Graham N. J. D. and Zhang Y. (2007). "Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part I: Direct reaction." *Chemosphere* **68**(6): 1163-1172.

Ogilby P. R. and Foote C. S. (1983). "Chemistry of singlet oxygen. 42. Effect of solvent, solvent isotopic substitution, and temperature on the lifetime of singlet molecular oxygen (1.DELTA.g)." *Journal of the American Chemical Society* **105**(11): 3423-3430.

Oguz E. and Keskinler B. (2007). "Comparison among O₃, PAC adsorption, O₃/H₂O₂ and O₃/PAC processes for the removal of Bomaplex Red CR-L dye from aqueous solution." *Dyes and Pigments* **74**(2): 329-334.

Okawa K., Suzuki K., Takeshita T. and Nakano K. (2007). "Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation." *Water Research* **41**(5): 1045-1051.

Oliver R., May E. and Williams J. (2007). "Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms." *Science of the Total Environment* **372**(2–3): 605-614.

Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T. and Braun A. M. (1997). "Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **36**(5): 397-405.

Oller I., Gernjak W., Maldonado M. I., Pérez-Estrada L. A., Sánchez-Pérez J. A. and Malato S. (2006). "Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale." *Journal of Hazardous Materials* **138**(3): 507-517.

Oller I., Malato S. and Sánchez-Pérez J. A. (2011). "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review." *Science of the Total Environment* **409**(20): 4141-4166.

Osorio F., Torres J. C. and Sánchez M., Eds. (2010). *Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes*, Ediciones Díaz de Santos.

Ou X., Quan X., Chen S., Zhao H. and Zhang Y. (2007). "Atrazine Photodegradation in Aqueous Solution Induced by Interaction of Humic Acids and Iron: Photoformation of Iron(II) and Hydrogen Peroxide." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**(21): 8650-8656.

Ou X., Chen S., Quan X. and Zhao H. (2009). "Photochemical activity and characterization of the complex of humic acids with iron(III)." *Journal of Geochemical Exploration* **102**(2): 49-55.

Özdemir C., Tezcan H., Sahinkaya S. and Kalipci E. (2010). "Pretreatment of Olive Oil Mill Wastewater by Two Different Applications of Fenton Oxidation Processes." *CLEAN – Soil, Air, Water* **38**(12): 1152-1158.

Packer J. L., Werner J. J., Latch D. E., McNeill K. and Arnold W. A. (2003). "Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen." *Aquatic Sciences* **65**(4): 342-351.

Parga J. R., Shukla S. S. and Carrillo-Pedroza F. R. (2003). "Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol." *Waste Management* **23**(2): 183-191.

Pastrana-Martínez L. M., Morales-Torres S., Likodimos V., Figueiredo J. L., Faria J. L., Falaras P. and Silva A. M. T. (2012). "Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye." *Applied Catalysis B: Environmental* **123–124**(0): 241-256.

Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J. and Esplugas S. (2004). "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review." *Applied Catalysis B: Environmental* **47**(4): 219-256.

Peralta-Hernández J. M., Meas-Vong Y., Rodríguez F. J., Chapman T. W., Maldonado M. I. and Godínez L. A. (2006). "In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

the fenton reagent: A potentially important new water treatment technology." Water Research **40**(9): 1754-1762.

Pereira R. O., de Alda M. L., Joglar J., Daniel L. A. and Barceló D. (2011a). "*Identification of new ozonation disinfection byproducts of 17 β -estradiol and estrone in water.*" Chemosphere **84**(11): 1535-1541.

Pereira R. O., Postigo C., de Alda M. L., Daniel L. A. and Barceló D. (2011b). "*Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products.*" Chemosphere **82**(6): 789-799.

Pérez M. H., Peñuela G., Maldonado M. I., Malato O., Fernández-Ibáñez P., Oller I., Gernjak W. and Malato S. (2006). "*Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes.*" Applied Catalysis B: Environmental **64**(3-4): 272-281.

Petrovic M., De Alda M. J. L., Diaz-Cruz S., Postigo C., Radjenovic J., Gros M. and Barcelo D. (2009). "*Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants and by riverbank filtration.*" Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **367**(1904): 3979-4003.

Peuravuori J. and Pihlaja K. (2004). "*Preliminary study of lake dissolved organic matter in light of nanoscale supramolecular assembly.*" Environmental Science and Technology **38**(22): 5958-5967.

Pignatello J. J., Oliveros E. and MacKay A. (2006). "*Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry.*" Critical Reviews in Environmental Science and Technology **36**(1): 1-84.

Pizarro P., Guillard C., Perol N. and Herrmann J. M. (2005). "*Photocatalytic degradation of imazapyr in water: Comparison of activities of different supported and unsupported TiO₂-based catalysts.*" Catalysis Today **101**(3-4): 211-218.

PNUMA, Ed. (2007). *Perspectivas del medio ambiente mundial: GEO 4 medio ambiente para el desarrollo*. Nairobi.

Poole J. S., Shi X., Hadad C. M. and Platz M. S. (2005). "Reaction of hydroxyl radical with aromatic hydrocarbons in nonaqueous solutions: A laser flash photolysis study in acetonitrile." *Journal of Physical Chemistry A* **109**(11): 2547-2551.

Poulopoulos S. G., Korologos C. A., Boulamanti A. and Philippopoulos C. J. (2007). "Treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions by wet oxidation." *Water Research* **41**(6): 1263-1268.

Qu W., Bi X., Sheng G., Lu S., Fu J., Yuan J. and Li L. (2007). "Exposure to polybrominated diphenyl ethers among workers at an electronic waste dismantling region in Guangdong, China." *Environment International* **33**(8): 1029-1034.

Quagliotto P., Montoneri E., Tambone F., Adani F., Gobetto R. and Viscardi G. (2006). "Chemicals from wastes: Compost-derived humic acid-like matter as surfactant." *Environmental Science and Technology* **40**(5): 1686-1692.

Qualls R. G. and Haines B. L. (1992). "Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water." *Soil Science Society of America Journal* **56**(2): 578-586.

Rashidi-Alavijeh M., Javadian S., Gharibi H., Moradi M., Tehrani-Bagha A. R. and Shahir A. A. (2011). "Intermolecular interactions between a dye and cationic surfactants: Effects of alkyl chain, head group, and counterion." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **380**(1-3): 119-127.

Rathi S. (2007). "Optimization model for integrated municipal solid waste management in Mumbai, India." *Environment and Development Economics* **12**(01): 105-121.

Razavi B., Song W., Cooper W. J., Greaves J. and Jeong J. (2009). "Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of fibrate pharmaceuticals: Kinetic studies and degradation mechanisms." *Journal of Physical Chemistry A* **113**(7): 1287-1294.

Rehm D. and Weller A. (1970). "Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer." Israel Journal of Chemistry **8**(2): 259-271.

Remya N. and Lin J.-G. (2011). "Current status of microwave application in wastewater treatment—A review." Chemical Engineering Journal **166**(3): 797-813.

Rodríguez-Muñiz G. M., Marin M. L., Lhiaubet-Vallet V. and Miranda M. A. (2012). "Reactivity of nucleosides with a hydroxyl radical in non-aqueous medium." Chemistry - A European Journal **18**(26): 8024-8027.

Rodríguez F. J. and Núñez L. A. (2011). "Characterization of aquatic humic substances." Water and Environment Journal **25**(2): 163-170.

Rodríguez M., Sarria V., Esplugas S. and Pulgarin C. (2002). "Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **151**(1-3): 129-135.

Rodríguez M., Malato S., Pulgarin C., Contreras S., Curcó D., Giménez J. and Esplugas S. (2005). "Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up." Solar Energy **79**(4): 360-368.

Rosenfeldt E. J., Linden K. G., Canonica S. and von Gunten U. (2006). "Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂." Water Research **40**(20): 3695-3704.

Rush J. D. and Koppenol W. H. (1986). "Oxidizing intermediates in the reaction of ferrous EDTA with hydrogen peroxide. Reactions with organic molecules and ferrocycochrome c." Journal of Biological Chemistry **261**(15): 6730-6733.

Safavi A., Abdollahi H., Maleki N. and Zeinali S. (2008). "Interaction of anionic dyes and cationic surfactants with ionic liquid character." Journal of Colloid and Interface Science **322**(1): 274-280.

Sánchez-Brunete C., Rodríguez A. and Tadeo J. L. (2003). "Multiresidue analysis of carbamate pesticides in soil by sonication-assisted extraction in small columns and liquid chromatography." *Journal of Chromatography A* **1007**(1–2): 85-91.

Sánchez L., Domènech X., Casado J. and Peral J. (2003). "Solar activated ozonation of phenol and malic acid." *Chemosphere* **50**(8): 1085-1093.

Sanjuán A., Aguirre G., Alvaro M. and García H. (1998a). "2,4,6-Triphenylpyrylium ion encapsulated in Y zeolite as photocatalyst. A co-operative contribution of the zeolite host to the photodegradation of 4-chlorophenoxyacetic acid using solar light." *Applied Catalysis B: Environmental* **15**(3-4): 247-257.

Sanjuán A., Alvaro M., Aguirre G., García H. and Scaiano J. C. (1998b). "Intrazeolite photochemistry. 21. 2,4,6-triphenylpyrylium encapsulated inside zeolite Y supercages as heterogeneous photocatalyst for the generation of hydroxyl radical [3]." *Journal of the American Chemical Society* **120**(29): 7351-7352.

Sanjuán A., Aguirre G., Alvaro M. and García H. (2000). "2,4,6-Triphenylpyrylium ion encapsulated within Y zeolite as photocatalyst for the degradation of methyl parathion." *Water Research* **34**(1): 320-326.

Santos-Juanes L., Amat A. M., Arques A., Bernabeu A., Silvestre M., Vicente R. and Añó E. (2008). "Activated sludge respirometry to assess solar detoxification of a metal finishing effluent." *Journal of Hazardous Materials* **153**(3): 905-910.

Santos-Juanes L., Ballesteros M. M., Ortega E., Cabrera A., Román I. M., Casas J. L. and Pérez J. A. S. (2011). "Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: The keys for increasing plant efficiency." *Journal of Hazardous Materials* **186**(2–3): 1924-1929.

Sarla M., Pandit M., Tyagi D. K. and Kapoor J. C. (2004). "Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process." *Journal of Hazardous Materials* **116**(1–2): 49-56.

Sarria V., Deront M., Péringer P. and Pulgarin C. (2003). "Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment." *Applied Catalysis B: Environmental* **40**(3): 231-246.

Schrank S. G., Santos J. N. R. d., Souza D. S. and Souza E. E. S. (2007). "Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **186**(2-3): 125-129.

Seburg R. A., Ballard J. M., Hwang T.-L. and Sullivan C. M. (2006). "Photosensitized degradation of losartan potassium in an extemporaneous suspension formulation." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **42**(4): 411-422.

Segura C., Zaror C., Mansilla H. D. and Mondaca M. A. (2008). "Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction." *Journal of Hazardous Materials* **150**(3): 679-686.

Shahidul Islam M. and Tanaka M. (2004). "Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis." *Marine Pollution Bulletin* **48**(7-8): 624-649.

Shimizu O., Watanabe J., Naito S. and Shibata Y. (2006). "Quenching Mechanism of Rose Bengal Triplet State Involved in Photosensitization of Oxygen in Ethylene Glycol." *The Journal of Physical Chemistry A* **110**(5): 1735-1739.

Sies H. (1993). "Strategies of antioxidant defense." *European Journal of Biochemistry* **215**(2): 213-219.

Silva A. M. T., Marques R. R. N. and Quinta-Ferreira R. M. (2004). "Catalysts based in cerium oxide for wet oxidation of acrylic acid in the prevention of environmental risks." *Applied Catalysis B: Environmental* **47**(4): 269-279.

Silva M. R. A., Trovó A. G. and Nogueira R. F. P. (2007). "Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **191**(2-3): 187-192.

Smital T., Luckenbach T., Sauerborn R., Hamdoun A. M., Vega R. L. and Epel D. (2004). "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* **552**(1–2): 101-117.

Soler J., García-Ripoll A., Hayek N., Miró P., Vicente R., Arques A. and Amat A. M. (2009). "Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides." *Water Research* **43**(18): 4441-4450.

Soler J., Santos-Juanes L., Miró P., Vicente R., Arques A. and Amat A. M. (2011). "Effect of organic species on the solar detoxification of water polluted with pesticides." *Journal of Hazardous Materials* **188**(1-3): 181-187.

Soon A. N. and Hameed B. H. (2011). "Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process." *Desalination* **269**(1–3): 1-16.

Sortino O., Dipasquale M., Montoneri E., Tomasso L., Avetta P. and Bianco Prevot A. (2013). "90 % yield increase of red pepper with unexpectedly low doses of compost soluble substances." *Agronomy for Sustainable Development* **33**(2): 433-441.

Sortino O., Montoneri E., Patanè C., Rosato R., Tabasso S. and Ginepro M. (2014). "Benefits for agriculture and the environment from urban waste." *Science of the Total Environment* **487**(1): 443-451.

Streets S. S., Henderson S. A., Stoner A. D., Carlson D. L., Simcik M. F. and Swackhamer D. L. (2006). "Partitioning and bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan." *Environmental Science and Technology* **40**(23): 7263-7269.

Suárez-Ojeda M. E., Kim J., Carrera J., Metcalfe I. S. and Font J. (2007). "Catalytic and non-catalytic wet air oxidation of sodium dodecylbenzene sulfonate: Kinetics and biodegradability enhancement." *Journal of Hazardous Materials* **144**(3): 655-662.

Tan B. L. L., Hawker D. W., Müller J. F., Leusch F. D. L., Tremblay L. A. and Chapman H. F. (2007). "Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia." *Chemosphere* **69**(4): 644-654.

Tao X., Su J., Wang L. and Chen J.-F. (2008). "A new heterogeneous catalytic system for wastewater treatment: Fe-immobilized polyelectrolyte microshells for accumulation and visible light-assisted photooxidative degradation of dye pollutants." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **280**(1-2): 186-193.

Toor R. and Mohseni M. (2007). "UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water." *Chemosphere* **66**(11): 2087-2095.

Valentine R. L. and Ann Wang H. C. (1998). "Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide." *Journal of Environmental Engineering* **124**(1): 31-38.

Vargas A. K. N., Bianco Prevot A., Montoneri E., Le Roux G. C., Savarino P., Cavalli R., Guardani R. and Tabasso S. (2014). "Use of biowaste-derived biosurfactants in production of emulsions for industrial use." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **53**(20): 8621-8629.

Verhoeven J. W. (1996). "Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC recommendations 1996)." *Pure and Applied Chemistry* **68**: 2223.

Vermilyea A. W. and Voelker B. M. (2009). "Photo-fenton reaction at near neutral pH." *Environmental Science and Technology* **43**(18): 6927-6933.

Vilar V. J. P., Pinho L. X., Pintor A. M. A. and Boaventura R. A. R. (2011). "Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes." *Solar Energy* **85**(9): 1927-1934.

Vione D., Maurino V., Minero C. and Pelizzetti E. (2001). "Phenol photolysis upon UV irradiation of nitrite in aqueous solution I: Effects of oxygen and 2-propanol." *Chemosphere* **45**(6-7): 893-902.

Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R. and d'Ischia M. (2004). "Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone." *Water Research* **38**(2): 414-422.

Vukosav P., Tomišić V. and Mlakar M. (2010). "Iron(III)-Complexes Engaged in the Biochemical Processes in Seawater. II. Voltammetry of Fe(III)-Malate Complexes in Model Aqueous Solution." *Electroanalysis* **22**(19): 2179-2186.

Walse S. S., Morgan S. L., Kong L. and Ferry J. L. (2004). "Role of dissolved organic matter, nitrate, and bicarbonate in the photolysis of aqueous fipronil." *Environmental Science and Technology* **38**(14): 3908-3915.

Wang J. L. and Xu L. J. (2012). "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **42**(3): 251-325.

Wang S. (2008). "A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater." *Dyes and Pigments* **76**(3): 714-720.

Wang Z., Chen K., Li J., Mo L. and Wang Q. (2011). "The removal of COD from bleaching effluents by Fenton's reagent: Effect of system parameters and kinetic study." *Environmental Progress & Sustainable Energy* **30**(2): 168-176.

Wasi S., Tabrez S. and Ahmad M. (2013). "Toxicological effects of major environmental pollutants: an overview." *Environmental Monitoring and Assessment* **185**(3): 2585-2593.

Wojnárovits L. and Takács E. (2014). "Rate coefficients of hydroxyl radical reactions with pesticide molecules and related compounds: A review." *Radiation Physics and Chemistry* **96**: 120-134.

Wols B. A. and Hofman-Caris C. H. M. (2012). "Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water." *Water Research* **46**(9): 2815-2827.

Xiao G., Wang X., Ni M., Wang F., Zhu W., Luo Z. and Cen K. (2013). "A review on solar stills for brine desalination." *Applied Energy* **103**(0): 642-652.

Xu H., Cooper W. J., Jung J. and Song W. (2011). "Photosensitized degradation of amoxicillin in natural organic matter isolate solutions." *Water Research* **45**(2): 632-638.

Xu X.-Y., Zeng G.-M., Peng Y.-R. and Zeng Z. (2012). "Potassium persulfate promoted catalytic wet oxidation of fulvic acid as a model organic compound in landfill leachate with activated carbon." *Chemical Engineering Journal* **200–202**(0): 25-31.

Xue X., Hanna K., Despas C., Wu F. and Deng N. (2009). "Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **311**(1–2): 29-35.

Yang Y., Ma J., Qin Q. and Zhai X. (2007). "Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **267**(1–2): 41-48.

Yeber M. C., Rodríguez J., Freer J., Durán N. and D. Mansilla H. (2000). "Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO₂ and ZnO." *Chemosphere* **41**(8): 1193-1197.

Yeh C. K. J., Chen W. S. and Chen W. Y. (2004). "Production of hydroxyl radicals from the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by various iron oxides at pH 7." *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* **8**(3): 161-165.

Yi-Zhong W., Yuan F. and Hong-Xiao T. (1998). "Comparative study of performance efficiency for three kinds of photoreactors." *Journal of Environmental Sciences* **10**(3): 291-295.

Yonar T., Kestioglu K. and Azbar N. (2006). "Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process." *Applied Catalysis B: Environmental* **67**(3–4): 223-228.

Zapata A., Oller I., Sirtori C., Rodríguez A., Sánchez-Pérez J. A., López A., Mezcua M. and Malato S. (2010). "Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by

combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. Chemical Engineering Journal **160**(2): 447-456.

Zeng T., Arnold W. A. and Toner B. M. (2013). "*Microscale characterization of sulfur speciation in lake sediments.*" Environmental Science and Technology **47**(3): 1287-1296.

Zhang Y., Geißen S.-U. and Gal C. (2008). "*Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies.*" Chemosphere **73**(8): 1151-1161.

Zhao J., Wu T., Wu K., Oikawa K., Hidaka H. and Serpone N. (1998). "*Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/TiO₂ Dispersions under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of Substrate Adsorption on TiO₂ Particles.*" Environmental Science & Technology **32**(16): 2394-2400.

Zhou X. F., Dai C. M., Zhang Y. L., Surampalli R. Y. and Zhang T. C. (2011). "*A preliminary study on the occurrence and behavior of carbamazepine (CBZ) in aquatic environment of Yangtze River Delta, China.*" Environmental Monitoring and Assessment **173**(1-4): 45-53.

Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales.

8. PUBLICACIONES

Publicaciones relacionadas con la presente Tesis Doctoral:

1. Marin M. L., Lhiaubet-Vallet V., Santos-Juanes L., Soler J., Gomis J., Arques A., Amat A. M. and Miranda M. A. (2011). "A photophysical approach to investigate the photooxidation mechanism of pesticides: Hydroxyl radical versus electron transfer." *Applied Catalysis B: Environmental* **103**(1-2): 48-53.
2. Gomis J., Arques A., Amat A. M., Marin M. L. and Miranda M. A. (2012). "A mechanistic study on photocatalysis by thiapyrylium salts. Photodegradation of dimethoate, alachlor and pyrimethanil under simulated sunlight." *Applied Catalysis B: Environmental* **123-124**: 208-213.
3. Carlos L., Mártire D. O., Gonzalez M. C., Gomis J., Bernabeu A., Amat A. M. and Arques A. (2012). "Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances." *Water Research* **46**(15): 4732-4740.

Estas publicaciones se corresponden con el capítulo de 2.- Antecedentes y trabajos anteriores.

Publicaciones derivadas de la presente Tesis Doctoral:

4. Gomis J., Gonçalves M.G., Vercher R. F., Sabater M. C., Castillo M. A., Prevot A. B., Amat A. M, Arques A. "Determination of photostability, biocompatibility and efficiency as photo-Fenton auxiliaries of three different types of soluble bio-based substances (SBO)." *Catalysis Today*. in press.

Publicación correspondiente con el capítulo 5.5.- Estudios de estabilidad de sustancias bio-orgánicas.

5. Gomis J., Bianco Prevot A., Montoneri E., González M. C., Amat A. M., Mártire D. O., Arques A. and Carlos L. (2014). "Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants." *Chemical Engineering Journal* **235**: 236-243.

Publicación correspondiente con el capítulo 5.6.- Empleo de los SBO para la fotodegradación de CE.

6. Gomis J., Carlos L., Prevot A. B., Teixeira A. C. S. C., Mora M., Amat A. M., Vicente R. and Arques A. (2015). "*Bio-based substances from urban waste as auxiliaries for solar photo-Fenton treatment under mild conditions: Optimization of operational variables.*" *Catalysis Today* **240**(5): 39-45.

Publicación correspondiente con el capítulo 5.7.- Sustancias bio-orgánicas en proceso foto-Fenton bajo condiciones suaves de pH: optimización de variables operacionales.

7. Gomis J., Vercher R. F., Amat A. M., Mártire D. O., González M. C., Bianco Prevot A., Montoneri E., Arques A. and Carlos L. (2013). "*Application of soluble bio-organic substances (SBO) as photocatalysts for wastewater treatment: Sensitizing effect and photo-Fenton-like process.*" *Catalysis Today* **209**: 176-180.

Publicación correspondiente con el capítulo 5.8.- Aproximación al estudio mecanístico en la fotodegradación del violeta cristal en presencia de CVT230.