

Trabajo Fin de Grado

Síntesis y evaluación de nanofibras magnéticas para
el tratamiento de aguas contaminadas con
rifampicina.

Synthesis and Evolution of Magnetic Nanofibers for
the Treatment of Water Contaminated with
Rifampicin.

Autor

Cristina Díez Cifuentes

Director

Gerardo F. Goya Rossetti

Titulación del autor

Grado en Ingeniería Química

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Zaragoza, 2025

AGRADECIMIENTOS

Si a la Cristina de 18 años hace 4 años le hubiesen dicho que la Cristina de 22 años estaría escribiendo los agradecimientos del TFG no se lo hubiese creído, sí que es verdad eso que dicen de que no es como se empieza sino como se acaba.

El punto donde estoy ahora, de creerme que he sido capaz de conseguir todo lo que he ido consiguiendo, no ha llegado por si solo, por mucho trabajo y empeño que haya puesto de mi parte, si no llega a ser por la gente que me rodea que me ha animado a seguir por mucho que yo pensase que no podía, hubiese sido imposible estar escribiendo a los 4 años este TFG.

Gracias a mi tutor, Gerardo, por haberme guiado desde el primer momento y haberme aconsejado para que este TFG haya podido salir adelante de la forma en que lo ha hecho y a Anthony por haber sido la persona que me ha enseñado como hacer un buen uso del laboratorio.

La carrera se ha basado en tres temporadas clave en cada año; preexámenes, exámenes y post-exámenes y cada una de estas etapas con sus cosas buenas y sus cosas malas. Esos momentos de preexámenes, con la inquietud y el nerviosismo de ver como saldrían los finales después de haber estado estudiando largo y tendido en Bunker o el momento de entregar el último examen de la tanda y ver que ya eras libre.

Luego llegó el Erasmus y con él una nueva manera de ver la vida que me enseñó a relativizar, a darme cuenta de que siempre se llega a todo y que durante exámenes también se pueden hacer más cosas además de estudiar. Conocí a personas increíbles que me enseñaron, apoyaron y levantaron como mejor sabían y que, hoy en día, un año después, sigue existiendo ese vínculo más fuerte que nunca.

Tengo tanta gente a la que agradecerle algo que sería imposible resumirlo en una única página, sin embargo, hay dos personas que, día tras día y año tras año han estado ahí, animándome cuando menos pensaba que podía, acompañándome y alegrándose por cada uno de mis logros, pero que sobre todo me han querido, muchas gracias por todo mis Carolotas, sé que sin vosotras a mi lado esto habría sido muy diferente.

Gracias a esas personitas que me ha dado la carrera, que han sido las mismas desde el primero momento hasta el último, sin vosotros estos 4 años hubieran sido muy diferentes, os quiero.

Y, por último, pero no menos importante, mi familia. Gracias por haber estado ahí siempre, apoyándome en cada decisión y animándome en cada error, por haberme dejado escoger mi camino y por haberme enseñado todo lo que soy como persona, no podría estar más feliz por la familia que me ha tocado.

Puedo estar muy orgullosa de mí y de los míos pero, sobre todo, estoy orgullosa de la familia que me ha tocado, pero aún más de la familia que he sabido escoger.

GRACIAS

RESUMEN

Este trabajo aborda el desarrollo y evaluación de nanofibras poliméricas magnéticas (NFMs), basadas en poliacrilonitrilo (PAN) embebido con nanopartículas de pirita (FeS_2), como sistema catalítico para la degradación de rifampicina en soluciones acuosas contaminadas.

La rifampicina es un antibiótico ampliamente utilizado cuyo carácter persistente y capacidad de inducir resistencias bacterianas lo convierten en un contaminante emergente relevante. La síntesis de las NFMs se llevó a cabo mediante un proceso de electrohilado de una solución que contenía PAN, DMF y pirita molida. La pirita se eligió como catalizador Fenton por su capacidad redox asociada al contenido en Fe^{2+} , capaz de generar **radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)** en presencia de H_2O_2 . Las fibras obtenidas fueron sometidas a caracterización estructural (XRD), morfológica (SEM) y composicional (EDS), y se cuantificó el contenido de hierro mediante espectroscopía UV-Vis tras complejación con tiocianato. La eficacia del sistema se evaluó mediante ensayos de degradación de rifampicina, monitorizados por espectroscopía UV-Vis.

Los resultados mostraron que el sistema UV- H_2O_2 sin catalizador logra un 84% de degradación en 24 h, mientras que la inclusión de las NFMs elevó la eficiencia al 100% en tan solo 9 h. Además, las fibras mantuvieron su capacidad catalítica en un segundo uso, alcanzando nuevamente una degradación completa en menos de 5 h. Por otro lado, también se examinó la degradación de la rifampicina aplicando un campo magnético, sin embargo, éste no indujo una mejora significativa por lo que, en el caso de la degradación de la rifampicina con NFMs de pirita no sería rentable su aplicación.

Como conclusión general, podemos decir que las NFMs basadas en pirita son materiales catalíticos prometedores para tratamientos avanzados de aguas contaminadas con antibióticos, combinando eficiencia, rapidez y reusabilidad, y se propone su escalado y optimización en estudios futuros.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. La problemática de la contaminación por antibióticos en el medio ambiente.	12
1.2. Características de la rifampicina	14
1.3. Tecnologías actuales para la degradación de antibióticos	14
1.4. Uso de nanofibras magnéticas para la degradación	15
2. MATERIALES Y MÉTODOS	16
2.1. Síntesis de las nanopartículas y producción de nanofibras (NFMs)	17
2.2. Caracterización de los materiales	17
2.2.1. Curva de calibración de la rifampicina	17
2.3. Ensayos de degradación	19
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
3.1. Obtención de las nanofibras de PAN con NPs de FeS ₂ .	19
3.1.1. Molienda mecánica del mineral de pirita	19
3.1.2. Preparación de la solución polimérica para el electrohilado	20
3.1.3. Electrohilado de la solución polimérica	21
3.1.4. Calentamiento en horno a vacío	23
3.2. Caracterización de las nanofibras magnéticas de pirita	24
3.2.1. Rayos-X (XRD)	24
3.2.2. SEM + EDS	24
3.2.3. TEM	25
3.3. Degradación de la rifampicina	25
3.3.1. Experimento de control: degradación SIN discos de NFMs (blanco)	27
3.3.2. Degradación CON discos de NFMs	27
3.3.3. Degradación CON discos de fibras y aplicando un campo magnético	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1. Determinación de la estructura de las NPs (XRD)	31
4.2. Análisis morfológico de las NPs por TEM	31
4.3. Caracterización morfológica de las NFMs por SEM	32
4.3.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	32
4.4. Eficiencia de la degradación de la rifampicina y la reusabilidad de las nanofibras	34

4.4.1.	Control de la degradación de la rifampicina por el H ₂ O ₂ (blanco sin NFMs)	34
4.4.2.	Degradación CON discos de nanofibras (1 ^{er} uso)	36
4.4.3.	Reusabilidad de las nanofibras (2 ^{ndo} uso)	38
4.4.4.	Comparación de los resultados CON y SIN nanofibras	40
4.4.5.	Degradación CON discos de fibras + campo magnético	41
4.5.	Cinética de la reacción de degradación	44
5.	CONCLUSIONES	46
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	47
7.	BIBLIOGRAFÍA	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 - Materiales empleados hasta llegar a la degradación de la rifampicina	16
Tabla 2 - Volúmenes para las soluciones de la curva de calibración de la rifampicina	18
Tabla 3 - Volúmenes de los reactivos necesarios para preparar la solución de 40mL.	27
Tabla 4 - Volúmenes necesarios para preparar las diferentes soluciones patrón.....	29
Tabla 5 - Volúmenes necesarios en la cubeta del espectrómetro para llevar a cabo el análisis de la absorbancia.....	30
Tabla 6 - Espaciados interplanares teóricos d_{hkl} y sus correspondientes vectores de onda recíprocos $q_{hkl}=1/d_{hkl}$ para los primeros planos de difracción de la fase cúbica de FeS_2 (pirita), calculados para un parámetro de celda $a=5,416 \text{ \AA}$	32
Tabla 7 - Proporciones atómicas de cada uno de los elementos presentes en las NFM en diferentes escalas	33
Tabla 8 - Resumen cinético de la degradación de la rifampicina.....	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de calibración de la rifampicina con la absorbancia en función de la concentración	19
Figura 2 - Máquina para proceder con la molienda mecánica de la pirita	20
Figura 3 - Solución de pirita + DMF una vez homogeneiza	20
Figura 4 - Jeringuilla conteniendo la solución a electrohilar (PAN+NPs+DMF).....	21
Figura 5 - Montaje para la fabricación de las nanofibras mediante electrohilado.....	22
Figura 6 - El material de la jeringuilla siendo atraído por el rotor para fabricar las nanofibras debido a la diferencia de potencial	23
Figura 7 - Resultado del electrohilado (NFM)	23
Figura 8 - Porta muestras con NPs y NFM para el análisis mediante SEM y EDS ...	24
Figura 9 - Espectro típico de absorbancia UV-vis de la rifampicina	26
Figura 10 - Cuatro de los seis discos de NFM de 13mm usados en la degradación .	27
Figura 11 - Portafiltros empleado junto a los discos de nanofibras compactados	28
Figura 12 - Portafiltros dentro de la bobina para el montaje de la aplicación del campo magnético	28
Figura 13 - Curva de calibración de la cantidad de hierro cogiendo los datos en los picos del espectro de absorción (en $\pm 488,1\text{nm}$).....	30
Figura 14 – Difractograma de Rayos X obtenido tras el análisis de la muestra de pirita molida mecánicamente con DMF.....	31
Figura 15 -Imágenes SEM de las NFM con diferentes magnificaciones	33
Figura 16 - Histogramas de los diámetros de las NFM con diferentes magnificaciones	33
Figura 17 - Evolución de la concentración de rifampicina presente en la solución en función del tiempo.....	35
Figura 18 - Evolución del espectro de absorción de la rifampicina en diferentes intervalos de tiempo.....	35
Figura 19 - Evolución de la concentración de rifampicina presente en la solución en función del tiempo en el primer uso de las NFM.....	36
Figura 20 - Evolución del espectro de absorción de la rifampicina en diferentes intervalos de tiempo en el primer uso de las NFM.....	37
Figura 21 - Evolución de la concentración de rifampicina presente en la solución en función del tiempo en el segundo uso de las NFM	38

Figura 22 - Evolución del espectro de absorción de la rifampicina en diferentes intervalos de tiempo en el segundo uso de las NFMs	39
Figura 23 - Comparativa entre los resultados obtenidos en los tres casos analizados	40
Figura 24 - Discos de fibras en el portafiltros tras el tratamiento con campo magnético	42
Figura 25 -Evolución de la concentración de rifampicina presente en la solución en función del tiempo usando campo magnético	42
Ilustración 26 - Evolución de la absorbancia de la rifampicina en función del tiempo usando campo magnético	42
Figura 27 - Datos de degradación normalizados de los tres experimentos; blanco, 1er uso y 2do uso	45
Figura 28 - Montaje para la realización de la curva de calibración y el blanco	51
Figura 29 - Montaje para la degradación de la rifampicina con los discos de las NFMs	51
Figura 30 - Montaje para la degradación de la rifampicina con los discos de NFMs y campo magnético	52

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: Cálculos para obtener la cantidad de hierro en las partículas.

ANEXO 2: Montaje para la realización de la curva de calibración de la rifampicina y el análisis de la degradación del antibiótico (blanco, NFMs y NFMs + campo magnético).

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
DMF	N, N-Dimetilformamida
PAN	Poliacrilonitrilo
NFMs	Nanofibras poliméricas magnéticas
NPs	Nanopartículas
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
EDS	Espectroscopía de Energía de Dispersión de Rayos-X
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia
RF	Rifampicina

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La problemática de la contaminación por antibióticos en el medio ambiente.

Hoy en día la sociedad en su conjunto es mucho más consciente del daño medioambiental que está sufriendo el planeta gracias a las diferentes investigaciones que se han llevado a cabo, tanto en el sector del cambio climático como en el sector de la contaminación [1]. Sin embargo, todo se reduce a un mismo origen, el humano es quien está acentuando este deterioro.

Un factor muy importante a tener en cuenta es que este aumento de problemas atmosféricos no es únicamente peyorativo para los ecosistemas, sino que nosotros, los seres humanos, también sufrimos estas consecuencias en términos de problemas de salud. Es por esto por lo que, cada vez más asociaciones y organizaciones, buscan tanto comprender los mecanismos que causan estos problemas como buscar soluciones y estrategias de mitigación.

Una de las principales causas directas de problemas de salud en seres humanos es la contaminación ya sea del aire, del agua o del suelo [2]. La contaminación del aire es más perceptible al ojo humano ya que esta se muestra mediante una capa negra en el cielo producida, sobre todo, por la polución. Sin embargo, la contaminación tanto en agua como en suelo no suele ser perceptible directamente a no ser que se realicen diferentes análisis y se comparen los parámetros obtenidos con los parámetros de los decretos correspondientes. Es por esto por lo que en este trabajo nos vamos a centrar en una de esas contaminaciones que no son directamente perceptibles; la contaminación del agua.

Aproximadamente el 71% de la superficie terrestre está cubierta por agua, de la cual cerca del 97,5% corresponde a agua salada y solo el 2,5% es agua dulce. Esta última se encuentra distribuida en diversos estados físicos; alrededor del 68,7% del agua dulce se halla de forma sólida, principalmente como hielo y glaciares, mientras que apenas un 30,1% se localiza como agua subterránea y solo el 0,3% en cuerpos superficiales como ríos y lagos. Así, el agua está presente en la naturaleza en sus tres fases (*líquida, sólida y gaseosa*), desempeñando un papel clave en los ciclos biogeoquímicos y en la regulación térmica del planeta. Cada variante del agua tiene su propia legislación a respetar. La salubridad del agua ha tomado una importancia considerable estos últimos años y es por eso por lo que en los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) aprobados en 2015 como parte de la Agenda 2030 [3] aparece en diversas ocasiones, concretamente en los siguientes ODS:

- ODS 3.9: *Salud y reducción de contaminantes*
- ODS 6.3: *Mejora de la calidad del agua*
- ODS 6.6: *Proteger y restablecer los ecosistemas relacionados con el agua*
- ODS 11.6: *Reducir el impacto ambiente de las ciudades, incluida la gestión del agua residual y residuos.*

- ODS 12.4: *Gestionar ambientalmente los productos químicos y sus desechos para evitar contaminación del agua*
- ODS 14.2: *Gestionar y proteger de forma sostenible los ecosistemas marinos y costeros*

El agua está legislada a través de diferentes Reales Decretos y Directivas Europeas (CEE) tanto en lo que concierne al consumo humano como a las aguas superficiales y subterráneas, es decir, la calidad de las aguas se tiene que adaptar a los valores paramétricos establecidos en las leyes [4]. Hay legislación que es común al resto del Europa (*Directivas*), pero también hay presentes algunos Decretos específicos para cada país e incluso, aquí en España, específicos para cada Comunidad Autónoma.

Dependiendo de la fuente de contaminación, un reservorio hídrico puede estar contaminado tanto física, química (*orgánicos e inorgánicos*) como biológicamente. Estos contaminantes alteran la composición natural del agua haciendo que ya no sea segura para el consumo humano o animal y que suponga un riesgo tanto en la vida acuática como agrícola. Dentro de los contaminantes peligrosos para las aguas, hay algunos que afectan en mayor o en menor medida la calidad de éstas como por ejemplo pueden ser los metales pesados ya que son tóxicos, persistentes y bioacumulables o los fármacos y antibióticos procedentes de aguas residuales domésticas, hospitalarias y ganaderas. Dentro de este cuadro de contaminantes encontramos la rifampicina.

Respecto a la contaminación por antibióticos, actualmente la legislación española y europea trabaja en base a compuestos generales para regular sus niveles en los diversos tipos de aguas. No obstante, no existe una normativa específica que regule los niveles de rifampicina en aguas superficiales o subterráneas en España o en la Unión Europea. Sin embargo, la rifampicina es un contaminante emergente ya que contribuye al desarrollo de resistencias antimicrobianas y tiene un gran impacto ambiental. La rifampicina es un antibiótico de la clase de las rifamicinas y tiene un núcleo complejo naftoquinónico unido a una macrocíclica alifática, es por esto por lo que podemos asociar estructuralmente la eritromicina al ser también un macrocíclico que actúa sobre la síntesis proteica bacteriana. La eritromicina estuvo incluida en la Watch List de la UE de 2015 ¹ en la que se establecieron concentraciones máximas de preocupación ambiental de este antibiótico entre **0.1 y 1 µg/L**, sin embargo, en 2019 fue excluida de la lista de observación.

¹ European Commission (2018). Commission Implementing Decision (EU) 2018/840 of 5 June 2018 updating the Watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council. Official Journal of the European Union, L 141/9

1.2. Características de la rifampicina

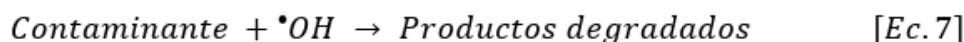
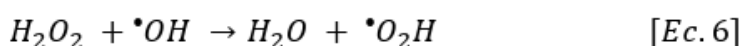
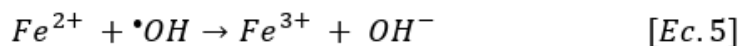
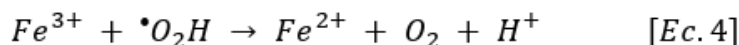
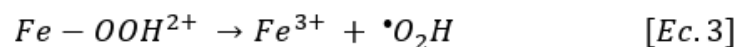
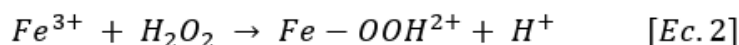
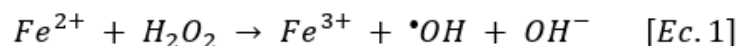
La rifampicina es un antibiótico de amplio espectro utilizado principalmente contra infecciones por *Mycobacterium tuberculosis* u osteoarticulares y contra la lepra [5]. Este antibiótico puede tener diversos efectos negativos como por ejemplo el desarrollo de resistencia bacteriana o la alteración de comunidades microbianas acuáticas. El desarrollo de resistencia bacteriana es uno de los efectos más preocupantes ya que este antibiótico, visto como contaminante emergente, es capaz de eliminar bacterias sensibles y favorecer la proliferación de bacterias resistentes capaces de transferir genes de resistencia a otras bacterias agravando el problema de la resistencia antimicrobiana [6].

La rifampicina es utilizada en hospitales y clínicas para tratar diversas enfermedades como la tuberculosis, la lepra y otras infecciones bacterianas. Los servicios de salud generan residuos farmacéuticos como medicamentos caducados, restos de fármacos o líquidos de lavado que pueden contener trazas de rifampicina es por esto por lo que es esencial implementar sistemas de gestión de residuos peligrosos para evitar la liberación de rifampicina en el medioambiente. La presencia de este medicamento en aguas residuales hospitalarias es una preocupación debido a su persistencia y es por esto por lo que las industrias farmacéuticas están obligadas en muchos países a tratar adecuadamente sus efluentes mediante tecnologías de oxidación avanzada, tratamiento biológico o filtración avanzada [7]. Sin embargo, en muchos casos esto no es suficiente y siempre acaban quedando trazas que a la larga perjudican la calidad del agua. Es dentro de esta preocupación que surge la idea de este Trabajo Fin de Grado, cuya actividad central ha sido la de fabricar, analizar y probar un nuevo material compuesto de nanofibras poliméricas magnéticas (NFM) para la degradación de la rifampicina.

1.3. Tecnologías actuales para la degradación de antibióticos

El proceso de degradación se llevó a cabo mediante reacciones Fenton, muy relevantes en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos persistentes como algunos fármacos, incluyendo la rifampicina.

La reacción Fenton fue descubierta en 1894 por el químico Henry John Horstman Fenton [8], quien observó que el peróxido de hidrógeno en presencia de sales ferrosas era capaz de oxidar ácidos orgánicos. Inicialmente, el objetivo de estas reacciones era estudiar la oxidación de compuesto orgánicos, sin embargo, en el siglo XX con el aumento de la química ambiental, se retomó la idea de las reacciones Fenton como una herramienta para la degradación de contaminantes orgánicos en agua. La reacción Fenton consiste en la generación de $\bullet\text{OH}$ a través de la reacción entre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y los iones ferroso (Fe^{2+}) en medio acuoso para formar esos $\bullet\text{OH}$. Esta formación viene dada por las siguientes ecuaciones:



Sin embargo, como todo proceso, este también tiene sus propias limitaciones ya que requiere de un pH ácido, de un control preciso de las dosis de los reactivos y la reacción puede acelerarse con la temperatura, pero también aumentar la descomposición no productiva del peróxido de hidrógeno.

1.4. Uso de nanofibras magnéticas para la degradación

Las nanofibras magnéticas (NFM) están compuestas por el polímero PAN embebido con nanopartículas catalizadoras para procesos de oxidación avanzada (degradación). Estas nanofibras se activarán remotamente mediante campos magnéticos alternos y evaluaremos su eficacia en soluciones reales con rifampicina mediante UV-vis y métodos HPLC. Además, también se tendrá en cuenta su posible reutilización y por lo tanto la eficiencia obtenida tras esta reutilización.

El proceso de obtención de las nanofibras magnéticas fue mediante la sintetización de estas gracias al electrohilado. Una vez obtenidas las nanofibras, éstas se sometieron a un proceso de caracterización tanto morfológica como técnica gracias a métodos como el SEM, EDS, TEM o Rayos-X (XRD). Por último, se evaluó la eficacia de las NFM con la degradación de la rifampicina mediante UV-vis por el amplio espectro que posee este antibiótico y, además, como se ha mencionado anteriormente, se estudió su reusabilidad, su cinética de degradación y capacidad térmica, así como los mecanismos involucrados en el proceso de oxidación avanzada.

Todo este trabajo se realizó en el edificio I+D en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA) de la Universidad de Zaragoza, más específicamente en los laboratorios del grupo MAGNA (Magnetismo en Nanoestructuras y sus Aplicaciones).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales y métodos utilizados para llevar a cabo tanto la obtención y caracterización de las NFMs como los experimentos de degradación de la rifampicina se describen a continuación.

Todos los reactivos empleados en este trabajo, descritos en la **Tabla 1**, han sido adquiridos a proveedores comerciales y utilizados tal como se suministraron, sin que se haya realizado ningún tipo de purificación adicional. En particular, la rifampicina se utilizó directamente tras su compra a la empresa Sigma-Aldrich, sin tratamiento previo. Esta aproximación garantiza la reproducibilidad experimental y refleja condiciones representativas para futuras aplicaciones en entornos reales de tratamiento de aguas contaminadas.

Material	Origen	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Seguridad
Pirita	Mina de Navajún (La Rioja)	FeS ₂	119,97	-	-
DMF	Sigma-Aldrich	C ₃ H ₇ NO	73,09	99,8	Inflamable Cancerígeno Tóxico, irritante
PAN	Sigma-Aldrich	(C ₃ H ₃ N) _n	(53,06) _n	95 - 98	Tóxico, irritante
Solución estándar de hierro	Acros Organics	Fe ³⁺ en 2% de HNO ₃	55,845	≥ 99	Tóxico, irritante
Ácido nítrico	Sigma-Aldrich	HNO ₃	63,01	65,0 - 67,0	Corrosivo Oxidante Tóxico, irritante
Ácido clorhídrico	Panreac Quimica SA	HCl	36,46	35	Corrosivo Tóxico, irritante
Tiocianato de amonio	EMSURE	NH ₄ SCN	76,12	≥ 99	Tóxico, irritante
Agua Mili-Q	Spring Hydrolab	H ₂ O	18,016	100	-
Peróxido de hidrógeno	Labkem	H ₂ O ₂	34,016	30	Corrosivo Tóxico, irritante
Rifampicina	Sigma-Aldrich	C ₄₃ H ₅₈ N ₄ O ₁₂	822,94	≥ 95	Tóxico, irritante Peligro medio ambiente

Tabla 1 - Materiales empleados hasta llegar a la degradación de la rifampicina

Los métodos experimentales descritos a continuación se han seleccionado en función de los objetivos específicos de cada etapa del estudio, incluyendo la síntesis de las NFMs, su caracterización estructural y morfológica, y la evaluación de su eficacia en la degradación de la rifampicina. Cada procedimiento se ha optimizado para asegurar la fiabilidad de los resultados obtenidos y aplicación a sistemas de tratamiento de aguas contaminadas.

2.1. Síntesis de las nanopartículas y producción de nanofibras (NFMs)

La pirita utilizada en este estudio fue obtenida en forma cúbica a partir de muestras minerales procedentes de la mina de Navajún (La Rioja, España) [9]. Para su procesamiento, se llevó a cabo una molienda mecánica mediante un molino de bolas, empleando líquido de DMF con el objetivo de facilitar la dispersión y reducir la aglomeración del material. El proceso consistió en la introducción de fragmentos de pirita en un vial de molienda junto con una bola de acero inoxidable, realizando ciclos sucesivos de molienda de 1 hora con pausas intermedias de 45 minutos para evitar sobrecalentamiento. Esta técnica permitió reducir el tamaño de partícula y obtener una suspensión homogénea de pirita en DMF, adecuada para su posterior incorporación en la solución polimérica destinada al proceso de electrohilado.

La elección de la pirita (FeS_2) como agente catalítico para la reacción tipo Fenton se fundamenta en su contenido en especies férricas de valencia superior, incluyendo Fe^{2+} . La presencia de Fe^{2+} es particularmente relevante ya que actúa como especie altamente oxidante capaz de participar en mecanismos de generación de $\cdot\text{OH}$ a partir del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), incluso a pH más neutros en comparación con los sistemas clásicos basados exclusivamente en $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Esta capacidad redox ampliada contribuye a una cinética más eficiente en la degradación de contaminantes orgánicos persistentes como la rifampicina [10].

2.2. Caracterización de los materiales

Las fibras secas se caracterizaron mediante difracción de Rayos-X (XRD, Bruker D8 Advance, $\text{Cu K}\alpha$), microscopía electrónica de barrido (FESEM Inspect F50), espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, Tecnai T20).

La cuantificación de hierro se realizó por espectroscopía UV-Vis tras digestión ácida de las fibras con HNO_3 y HCl , seguido de reacción con tiocianato de amonio. Se emplearon soluciones patrón para construir la curva de calibración.

Además, se realizó la curva de calibración de la rifampicina para poder evaluar la eficiencia de la degradación de este antibiótico mediante las NFMs en las diferentes situaciones estudiadas.

2.2.1. Curva de calibración de la rifampicina

Para la preparación de la solución con rifampicina recurrimos a la hoja de datos con las características de este antibiótico para saber cuáles eran los límites que no podíamos rebasar, en este caso, en cuanto a la solubilidad de la rifampicina en agua. Este antibiótico es ligeramente soluble en agua a 25°C , siendo el límite de solubilidad $2,5\text{mg/mL}$, por lo tanto, preparamos una solución por debajo de este límite de $2,5\text{mg/mL}$. Además, también hay que tener en cuenta ciertas precauciones con el modo de empleo y de almacenamiento ya

que éste conserva todas sus propiedades a -20°C y es fotosensible, por lo tanto, hay que trabajar en un entorno en el que no incida directamente la luz [11].

La solución de rifampicina se preparó disolviendo 0,0411g del antibiótico en 50mL de agua Mili-Q, agua empleada para garantizar una disolución lo más libre posible de impurezas iónicas o minerales. Esta preparación permite obtener una disolución 1mM, correspondiente a una concentración de 0,8229 mg/mL, la cual no supera el límite de solubilidad indicado en la hoja de características del compuesto.

La curva de calibración de la rifampicina nos permitió determinar la concentración de partida y la final una vez terminada la degradación de la rifampicina. La solución de rifampicina de la que partimos es de 1mM, sin embargo, se obtienen soluciones para la curva de calibración muy concentradas, se van del rango de observación del espectro de absorción, y es por esto por lo que diluimos la solución inicial hasta obtener una concentración de 100µM. A partir de la solución con esta última concentración es con la que hicimos los diferentes patrones para establecer la curva de calibración de la rifampicina con los volúmenes que se muestran en la **Tabla 2**.

Los cálculos llevados a cabo para saber cuál fue el volumen a añadir de la solución de 100µM en un eppendorf de 2mL fueron:

$$C_i \times V_i = C_2 \times V_2 \rightarrow V_i = \frac{(C_2 * V_2)}{C_i}$$

con $C_i = 100 \mu\text{M}$, $V_2 = 2000 \mu\text{L}$

Nº de solución	C ₂ (µM)	V _i (µL)	V _{H₂O} (µL)	TOTAL (µL)
1	1	20	1980	2000
2	2	40	1960	2000
3	3	60	1940	2000
4	4	80	1920	2000
5	5	100	1900	2000
6	7	140	1860	2000

Tabla 2 - Volúmenes para las soluciones de la curva de calibración de la rifampicina

El montaje dónde se realizó la curva de calibración mediante el análisis del espectro de absorción está descrito en el **Anexo 2**. Para la cuantificación se utilizó una curva de calibración obtenida mediante ajuste lineal de los datos experimentales de absorbancia en función de la concentración del analito. La ecuación de la recta de tendencia resuelta fue:

$$y = 0,1256 x$$

donde y representa la absorbancia medida a una longitud de onda específica y x corresponde a la concentración del compuesto en solución, expresada en µM.

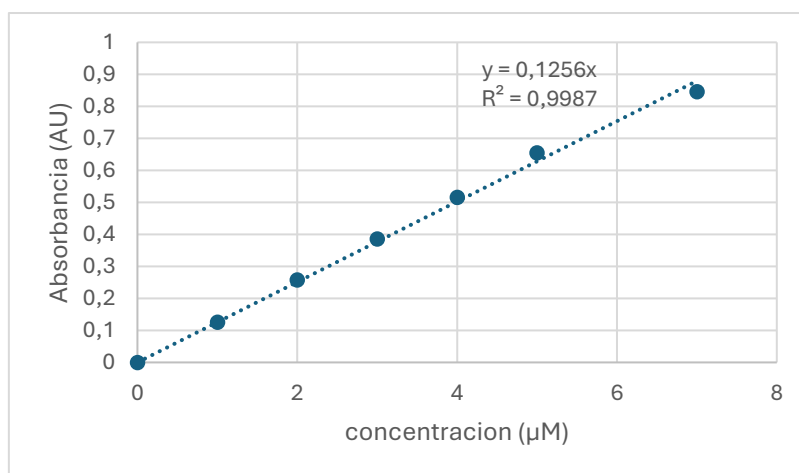


Figura 1 - Curva de calibración de la rifampicina con la absorbancia en función de la concentración

2.3. Ensayos de degradación

Los ensayos de degradación de rifampicina se llevaron a cabo en solución acuosa con H_2O_2 y exposición a luz UV-visible. Se prepararon disoluciones de 40 mL con una concentración inicial de rifampicina de 8 μM y una relación molar 1:20 respecto al H_2O_2 .

Se realizaron tres condiciones experimentales: (i) blanco sin fibras, (ii) con fibras, y (iii) con fibras bajo campo magnético alterno. En todos los casos se utilizó un portafiltros con 6 discos de fibras de 13 mm. El seguimiento de la degradación se realizó por espectroscopía UV-Vis entre 200 y 800 nm.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El protocolo experimental hasta el estudio de la degradación de la rifampicina a partir de las nanofibras de pirita consiste en diferentes etapas que tuvieron que ser llevadas a cabo previamente, como la creación de las propias fibras o incluso la caracterización de estas. Basándonos en el protocolo, el hilo conductor de este apartado será como desde el mineral sólido de pirita se obtienen las nanofibras para después caracterizarlas y así poder proceder correctamente con la degradación de la rifampicina en la solución con H_2O_2 .

3.1. Obtención de las nanofibras de PAN con NPs de FeS_2 .

3.1.1. Molienda mecánica del mineral de pirita

La pirita FeS_2 se obtuvo de la mina de la localidad de Navajún, como fue ya mencionado, como un material cristalino en forma de cubos, típicamente de dimensiones $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$. Se procedió a la molienda mecánica, con la máquina de la **Figura 2**, de estos cubos para producir nanopartículas de tamaño nanométrico, que permitan introducirlas en las NFMs. Al mismo tiempo, su utilización en forma de nanopartículas aumenta la superficie del material para mayor eficiencia en la degradación. La pirita es un mineral frágil entonces su molienda no se llevó a cabo en una cantidad de tiempo muy extensa, en este

caso se procedió en intervalos de 1 hora de molienda y pausas de 45 minutos entre cada molienda hasta obtener una solución homogénea entre la pirita y el DMF, como se puede observar en la **Figura 3**, con la ayuda de una bola para facilitar la molienda mediante impacto. Las cantidades de cada uno de los compuestos fueron; 13,0626g de pirita con 15mL de DMF para homogeneizar la solución.



Figura 2 - Máquina para proceder con la molienda mecánica de la pirita



Figura 3 - Solución de pirita + DMF una vez homogeneiza

3.1.2. Preparación de la solución polimérica para el electrohilado

Para el electrohilado se necesitó una solución polimérica para poder obtener correctamente las nanofibras magnéticas. Escogimos el PAN como polímero precursor para la fabricación de las nanofibras ya que es soluble en DMF y

además tiene propiedades reológicas, lo que permitió obtener fibras muy finas e incluso de escala nanométrica tras el electrohilado.

Las partículas se encuentran disueltas en DMF tras su molienda, por lo tanto, tuvimos que extraer este disolvente una vez las partículas precipitaron. El procedimiento correcto sería esperar a que el DMF se evaporase por completo o conocer la concentración de las partículas, como esto no es posible, supusimos que hay 0,3 veces más de DMF que de partículas. Gracias a la diferencia de pesada entre el eppendorf vacío y el eppendorf con partículas conocimos la masa de partículas de la cual disponemos.

Masa eppendorf vacío: 1,0826g

Masa eppendorf + partículas: 1,6364g

Cantidad de partículas = 1,6364 – 1,0826 = 0,5538g

Teniendo en cuenta la suposición de 0,3 veces más de DMF que de partículas: $0,3 * 1,3 = 0,39g$. Por lo tanto, de la cantidad de partículas obtenida, tuvimos que retirar cantidad hasta alcanzar esos 0,39g teóricos, finalmente la masa real de partículas fue 0,44g.

La solución para el electrohilado sigue la siguiente proporción:

PAN : NPs : DMF $\rightarrow (1 : 1 : 10) \times 0,3 \rightarrow 0,3g : 0,3g ; 3mL$

La preparación de la solución se llevó a cabo con agitación continua y a 80°C para homogeneizar los 3 compuestos. Una vez la solución estuvo homogeneizada, la traspasamos a una jeringuilla para poder proceder con el electrohilado como se puede ver en la **Figura 4**.



Figura 4 - Jeringuilla conteniendo la solución a electrohilar (PAN+NPs+DMF)

3.1.3. Electrohilado de la solución polimérica

En primer lugar, antes de comenzar con el electrohilado, tuvimos que determinar las condiciones de trabajo para obtener unas nanofibras óptimas. En

este proceso tuvimos que establecer 4 condiciones clave para un correcto funcionamiento; la distancia jeringuilla-rotor, el voltaje e intensidad de la fuente, la diferencia de potencial y la velocidad de inyección. Estos 4 parámetros nos permitieron fijar la velocidad de electrohilado, sin embargo, ésta se pudo modificar durante el proceso aumentando la diferencia de potencial o disminuyendo la distancia jeringuilla-rotor según el resultado que se quiso obtener. Realizando estas dos últimas acciones mencionadas, reducimos el cono de electrohilado y obtenemos unas nanofibras más gruesas y, por lo tanto, menos cantidad de material.

El proceso de electrohilado con el montaje ilustrado en la **Figura 5** finalizó al cabo de 6h30, cuando todo el material de la jeringuilla se electrohiló cuyo proceso se observa en la **Figura 6** y, por lo tanto, se convirtió en nanofibras poliméricas magnéticas como se puede ver en la **Figura 7**.

Las condiciones de electrohilado han sido las siguientes:

Distancia jeringuilla - rotor: 10cm

Fuente: $V=2,83V$ y $I=0,297A$

Diferencia de potencial: 7,2kV

Velocidad de inyección: 450 μ L/h

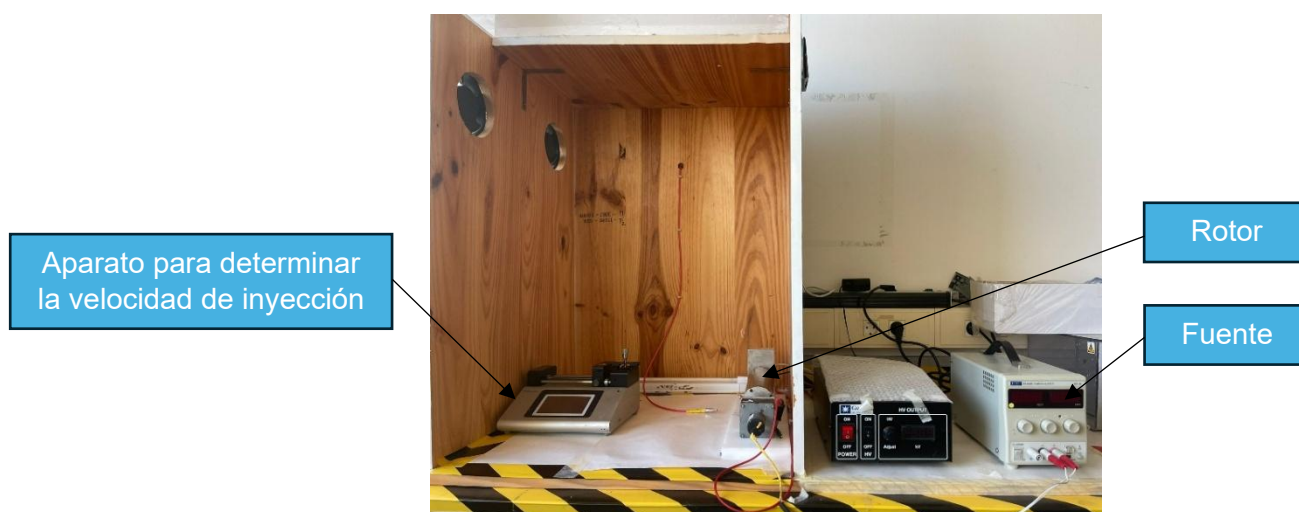


Figura 5 - Montaje para la fabricación de las nanofibras mediante electrohilado



Figura 6 - El material de la jeringuilla siendo atraído por el rotor para fabricar las nanofibras debido a la diferencia de potencial



Figura 7 - Resultado del electrohilado (NFM)

3.1.4. Calentamiento en horno a vacío

Después del electrohilado, tuvimos que someter a las nanofibras a un tratamiento térmico para hacer que el DMF se evapore y obtener las nanofibras poliméricas (PAN+NPs) secas, aumentando así la resistencia mecánica durante la manipulación. El punto de ebullición del DMF está alrededor de los 150°C, por lo tanto, en el proceso de secado se evaporó. El proceso de secado se llevó a cabo a 170°C en un horno a vacío para así evitar la oxidación del material lo máximo posible ².

² Para aplicar una temperatura real a las nanofibras de 170°C, la temperatura en el horno se fijó a 190°C ya que hay una relación lineal entre la temperatura real y la que marca.

Al hacer el vacío, la presión disminuye hasta los -0,1MPa aproximadamente y el dato lo vemos reflejado en el barómetro presente en el horno. El tratamiento térmico se mantuvo durante 16 horas para asegurarnos que todo el DMF se evaporase, luego se dejó reposar las nanofibras dentro del horno el tiempo necesario para que alcanzasen de nuevo la temperatura ambiente.

3.2. Caracterización de las nanofibras magnéticas de pirita

Una vez obtenidas las fibras hay que caracterizarlas para analizar cómo están distribuidas las partículas en éstas, así como para saber su respectiva composición y sus tamaños.

3.2.1. Rayos-X (XRD)

La difracción de rayos X se utilizó para confirmar la presencia y el estado cristalino de las nanopartículas de pirita integradas en las nanofibras [12]. El análisis se realizó mediante un difractómetro Bruker D8 Advance, empleando radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

3.2.2. SEM + EDS

Mediante el SEM y el EDS se pueden obtener datos sobre la morfología superficial y la composición química respectivamente. El uso de estas dos técnicas permite caracterizar materiales compuestos y determinar la presencia de contaminantes en la muestra analizada [13]. Esta técnica se ha llevado a cabo en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Thermo Fisher Scientific, modelo Inspect F50. Para su observación, la muestra se acondicionó fijándola en un portamuestras mediante cinta de grafito conductora, como se puede ver en la **Figura 8**, lo que asegura una adecuada adherencia y continuidad eléctrica, minimizando las cargas superficiales durante la adquisición de las imágenes y de los espectros.

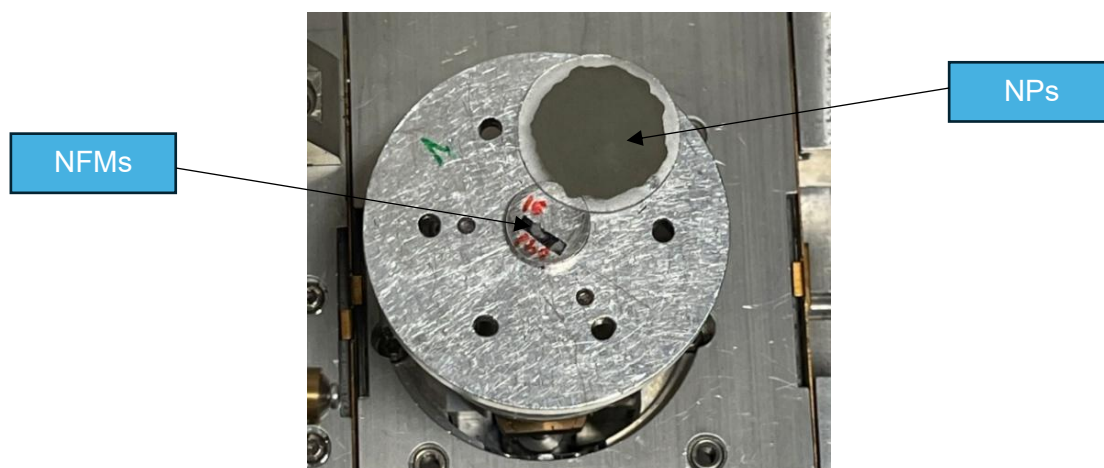


Figura 8 - Porta muestras con NPs y NFMs para el análisis mediante SEM y EDS

3.2.3. TEM

Las observaciones de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se realizaron utilizando el microscopio electrónico de transmisión Tecnai T20 (Thermo Fisher Scientific) del Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) de la Universidad de Zaragoza. Este equipo opera a voltajes de aceleración de 80 y 200kV y está equipado con un cañón termoiónico de LaB₆ y además dispone de cámaras CCD de alta resolución.

Para la preparación de las muestras, se depositó una pequeña cantidad de la suspensión de nanopartículas sobre una rejilla de cobre de 3mm de diámetro recubierta con una película continua de carbono. La muestra se dejó secar a temperatura ambiente, asegurando una distribución adecuada de las partículas sobre el soporte para su posterior observación.

3.3. Degradación de la rifampicina

En la **Figura 9** se muestra un espectro UV-visible típico de una solución de rifampicina en agua. El espectro UV-vis de rifampicina presenta una banda intensa en la región de 230-250nm, atribuible a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ asociadas a estructuras aromáticas estables presentes en la molécula, la cual presenta estabilidad a lo largo del tiempo, factor importante pues se quiere medir la evolución temporal inducida por una degradación. Se observa un segundo máximo prominente alrededor de 320nm, característico del sistema naftoquinónico de la rifampicina, cuya intensidad también muestra buena estabilidad.

La degradación de la rifampicina se realizó mediante un montaje que incluye una lámpara de UV-visible ya que ésta es especialmente útil en contextos de tratamientos de aguas contaminadas y de degradación de contaminantes orgánicos. El sistema montado se muestra en el **Anexo 2**. La solución acuosa con rifampicina se ha empleado como un compuesto ampliamente utilizable que sirve como prueba de concepto extensible a otros antibióticos. Elegimos la rifampicina por el fácil seguimiento de la degradación mediante un espectro de absorbancia ya que la rifampicina tiene un espectro muy característico, además, es de gran interés público por los cambios peyorativos que ésta puede traer a ecosistemas y aguas.

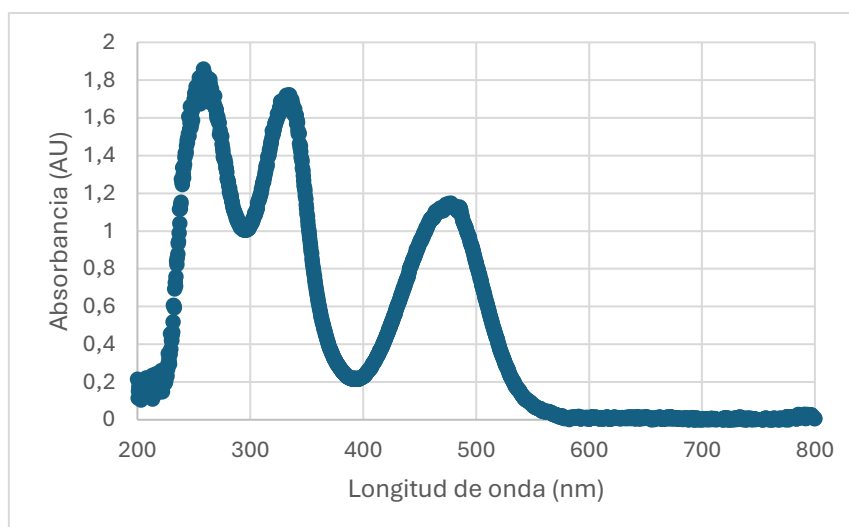


Figura 9 - Espectro típico de absorción UV-vis de la rifampicina

El estudio de la degradación lo hicimos en diferentes condiciones: a) sin fibras (blanco) y b) con fibras. En las dos situaciones vamos a emplear la misma solución de 40mL con rifampicina. La solución está compuesta por rifampicina, peróxido de hidrógeno y agua Mili-Q. En la degradación, el peróxido de hidrógeno se usó como agente oxidante permitiendo la generación de los $\bullet\text{OH}$ al exponerse a la luz UV-visible y así facilitar la propia degradación del contaminante orgánico.

Las cantidades de reactivos en la solución, mostradas en la **Tabla 3**, han sido determinadas según las concentraciones requeridas para un correcto desarrollo del experimento.

Volúmenes de cada uno de los reactivos para la solución de 40mL:

Rifampicina: Inicialmente partimos de una concentración de 1mM y la concentración buscada es $8\mu\text{M}$ ya que es la que nos permite estar dentro del rango óptimo del espectro de absorción.

$$C_i * V_i = C * V \rightarrow V = (C_i * V_i) / C \text{ con } C_i = 8\mu\text{M}, V_i = 40\text{mL}, C = 1\text{mM}$$

$$\rightarrow V = (8 * 40000) / 1000 = 320 \mu\text{L} = 0,32\text{mL}$$

H_2O_2 : El peróxido de hidrógeno tiene que estar en exceso para poder generar $\bullet\text{OH}$ durante toda la degradación y que así ésta no se estanque, por lo tanto, en este caso, vamos a tener *20 veces más de H_2O_2 que de rifampicina*. Además, vamos a *diluir 20 veces* la disolución de peróxido para así poder añadir más volumen de este reactivo. La concentración del H_2O_2 al 30% es 9,7912M.

$$C_i * V_i = C * V \rightarrow V = (C_i * V_i) / C \text{ con } C_i = (8*20) \mu\text{M}, V_i = 40\text{mL}, C=9,7912\text{M}$$

$$\rightarrow V = (8 * 20 * 40000) / (9,7912*10^6) = 0,65 \mu\text{L}.$$

Dilución al 20: 50 μL de H_2O_2 al 30% y 950 μL de H_2O mQ, por lo tanto, la concentración pasará a ser $\rightarrow 9,7912 / 20 = 0,489560\text{M}$

$$C_i * V_i = C * V \rightarrow V = (C_i * V_i) / C \text{ con } C_i = (8*20) \mu M, V_i = 40mL, C=0,489560M$$

$$\rightarrow V = (8*20*40000) / (0,48956*10^6) = 130,73 \approx 131 \mu L$$

H₂O mQ: El volumen de agua mQ necesario es hasta llegar a esos 40mL

$$H_2O \text{ mQ} = 40000 - 320 - 130,73 = 39549,27 \mu L \approx 39550 \mu L$$

Reactivo	Rifampicina	H ₂ O ₂ al 30%	H ₂ O mQ
Volumen (μL)	320	131	39550
Concentración	1mM	0,48M	-

Tabla 3 - Volúmenes de los reactivos necesarios para preparar la solución de 40mL

Tanto en el caso de la degradación sin fibras como con fibras, el experimento se dejó funcionando durante un amplio intervalo de tiempo ($\approx 24h$) para poder observar correctamente cómo evolucionó la degradación de la rifampicina en la solución acuosa con peróxido de hidrógeno.

3.3.1. Experimento de control: degradación SIN discos de NFMs (blanco)

La realización de un blanco en un experimento de degradación con fibras antes de introducirlas sirve como punto de referencia o de control para cuantificar el efecto en la degradación por el H₂O₂ sobre el contaminante orgánico, junto con la posible acción de la luz UV-visible y, si es así, analizar cómo se produce esta degradación en cuanto a eficacia y a tiempo [14].

3.3.2. Degradación CON discos de NFMs

La degradación que incluye los discos de fibras, ilustrados en la **Figura 10**, tiene el mismo montaje que la realización del blanco exceptuando el añadido de un portafiltros, mostrado en la **Figura 11**, que contiene 6 discos de nanofibras de 13mm cada uno.



Figura 10 - Cuatro de los seis discos de NFMs de 13mm usados en la degradación



Figura 11 - Portafiltros empleado junto a los discos de nanofibras compactados

3.3.3. Degradación CON discos de fibras y aplicando un campo magnético

La aplicación de un campo magnético en la degradación con fibras de un compuesto orgánico puede implicar diferentes mejoras en el sistema como, por ejemplo; acelerar la degradación de la rifampicina ya que se aumenta la actividad catalítica o mejorar el proceso de reacción Fenton ya que se puede incrementar la generación de $\bullet\text{OH}$ y así acelerar el proceso [15]. El esquema completo del montaje está indicado en el **Anexo 2** y la parte de la bobina más concretamente en la **Figura 12**.

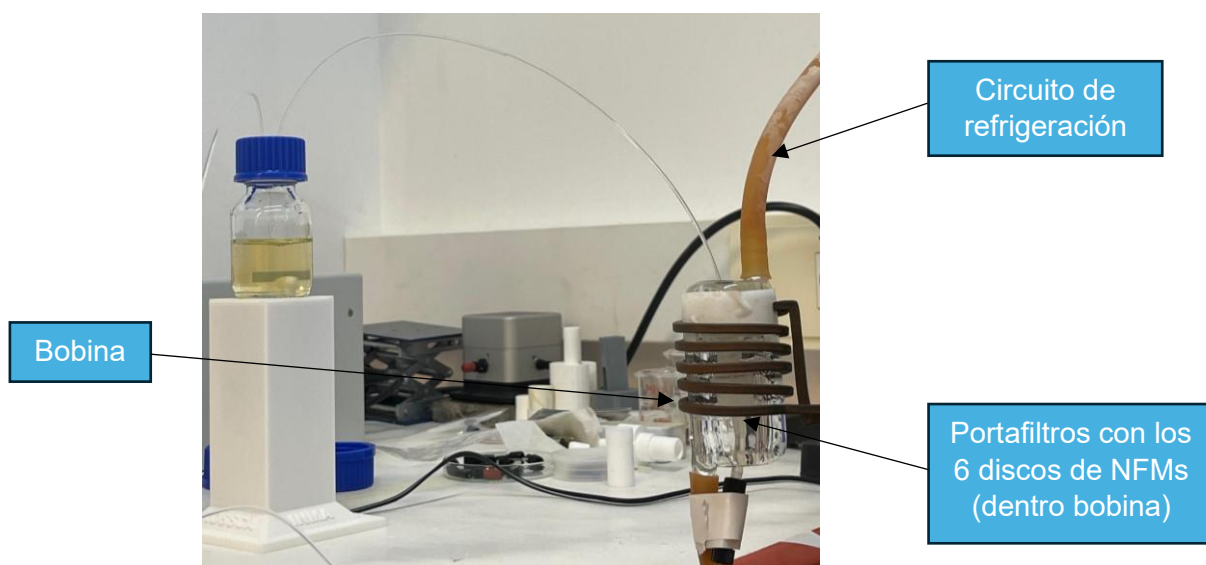


Figura 12 - Portafiltros dentro de la bobina para el montaje de la aplicación del campo magnético

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez obtenidas mediante electrohilado las nanofibras, tuvimos que cuantificar cuál era la cantidad de hierro presente en éstas para asegurarnos de que se cumple la composición deseada.

A través de la espectroscopía UV-visible determinamos la cantidad de hierro presente empleando diferentes soluciones patrón modificando el volumen de solución estándar de hierro presente en cada una de ellas, pero manteniendo en todo momento el volumen total constante como se puede observar en la **Tabla 4**. Las soluciones patrón se llevan a cabo gracias a la propia solución estándar de hierro, ácido nítrico y ácido clorhídrico.

Nº de patrón	V (Fe) en μL	V (HNO_3) en μL	V (HCl) en μL	V (HCl, restante) en μL	TOTAL (μL)
1	0	500	500	100	1100
2	20	500	500	80	1100
3	30	500	500	70	1100
4	40	500	500	60	1100
5	50	500	500	50	1100
6	70	500	500	30	1100
7	90	500	500	10	1100
8	100	500	500	0	1100

Tabla 4 - Volúmenes necesarios para preparar las diferentes soluciones patrón

Las partículas de pirita presentes en las fibras se obtuvieron mediante el centrifugado de un disco de 13mm de fibras que descomponemos en DMF. Una vez las partículas han precipitado, se extrajo el DMF restante para así poder añadir el HNO_3 (500 μL) y HCl (500 μL) y equiparar las condiciones de operación de las soluciones patrón con la solución de las partículas.

Las diferentes soluciones patrón, a continuación, tuvieron que adaptarse para poder determinar su respectiva absorbancia en el espectrómetro y así poder realizar la curva de calibración de la **Figura 13** mediante la cual determinamos la cantidad de hierro presente en las fibras. Para obtener el dato de la absorbancia tanto de las soluciones patrón como de las partículas de las fibras, hubo que emplear tiocianato de amonio, en las cantidades indicadas en la **Tabla 5**, para que éste reaccionase con el hierro libre (Fe^{3+}) y así generar el complejo de hierro capaz de absorber en 470nm y, por lo tanto, facilitar la visualización del espectro de absorción para la cuantificación del hierro en las partículas.

Solución	V (solución) en μL	V (HCl) en μL	V (NH_4SCN) en μL	TOTAL (μL)
Patrón	5	495	500	1000
Partículas	5	495	500	1000

Tabla 5 - Volúmenes necesarios en la cubeta del espectrómetro para llevar a cabo el análisis de la absorbancia

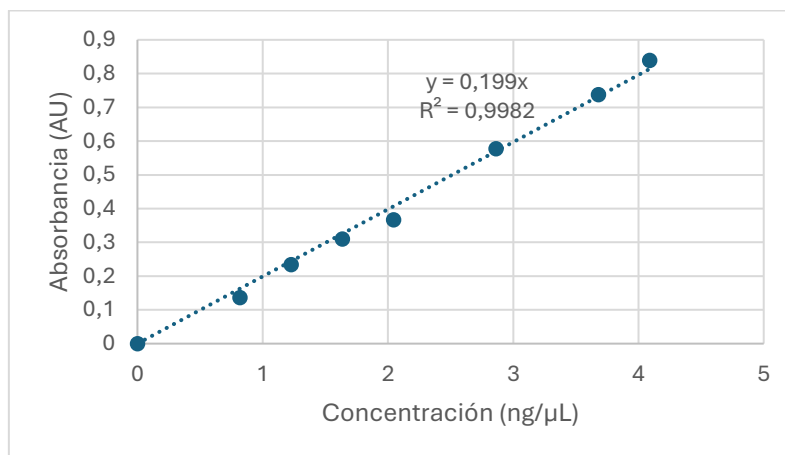


Figura 13 - Curva de calibración de la cantidad de hierro cogiendo los datos en los picos del espectro de absorción (en $\pm 488,1\text{nm}$)

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales permitió cuantificar cuál era la concentración de hierro presente en las partículas una vez medida la absorbancia en su respectivo pico del espectro de absorción.

$$y = 0,199 x$$

con $y = \text{absorbancia}$, $x = \text{concentración (en ng/}\mu\text{L)}$

Para las muestras analizadas de NFMs, la absorbancia medida fue de: $y=0,851$

$$x = y / 0,199 = 4,2764 \text{ ng/}\mu\text{L}$$

La concentración de hierro presente en las partículas es $4,2764\text{ng/}\mu\text{L}$.

Teniendo en cuenta los cálculos llevados a cabo en el **Anexo 1**, determinamos que la cantidad de hierro presente en cada disco de 13mm es **1,837mg**. Para conocer el dato de la cantidad de hierro presente en todo el material, pasamos este dato a mg Fe/cm^2 :

Sabiendo que el disco es de 13mm de diámetro, entonces tiene un diámetro de 6,5mm ($=0,65\text{cm}$), por lo tanto:

$$\text{mg Fe/cm}^2 = \text{mg Fe} / \text{área disco} = 1,837 / (\pi * 0,65^2) = \mathbf{1,3839 \text{ mg Fe/cm}^2}$$

Por lo tanto, la cantidad de hierro presente en 1cm^2 de material **1,3839 mg**.

4.1. Determinación de la estructura de las NPs (XRD)

La determinación de la fase presente luego de la molienda se realizó mediante difracción de Rayos-X. El difractograma obtenido fue el de la **Figura 14** y mostró picos característicos de la fase FeS_2 con estructura cúbica tipo pirita (grupo espacial Pa-3), concordantes con el patrón de referencia PDF 01-071-0053. Esta correspondencia confirma que el proceso de molienda y posterior incorporación en la matriz polimérica no alteró significativamente la estructura cristalina del mineral. La ausencia de señales atribuibles a fases secundarias (e.g., Fe_2O_3 , Fe_3O_4) sugiere que el tratamiento térmico en horno a vacío fue efectivo para evitar la oxidación de la pirita durante el procesado.

El análisis de los anchos de pico mediante la ecuación de Scherrer permitió estimar un tamaño de cristalito promedio del orden de decenas de nanómetros, significativamente menor que el de la pirita bulk. Este ensanchamiento de los picos es indicativo de una reducción en el dominio de difracción, coherente con el proceso de molienda previa al encapsulamiento. No se observan desplazamientos notables en las posiciones angulares de los picos respecto al patrón bulk lo que indica que no hay distorsión apreciable de celda unitaria ni evidencia de tensiones internas significativas inducidas por el procesado.

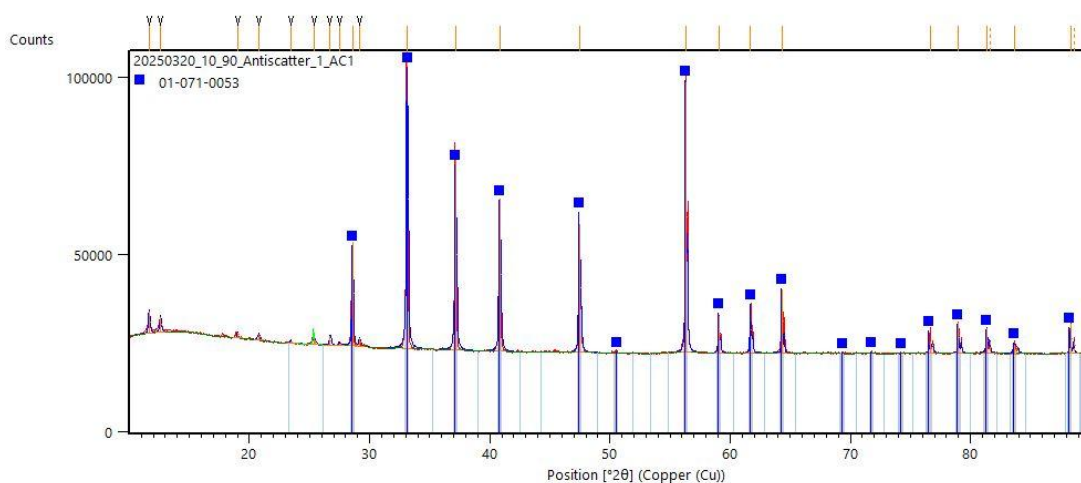


Figura 14 – Difractograma de Rayos X obtenido tras el análisis de la muestra de pirita molida mecánicamente con DMF

4.2. Análisis morfológico de las NPs por TEM

Los patrones de difracción electrónica obtenidos por TEM para las NPs son consistentes con la fase FeS_2 , con una red cúbica simple (sistema cristalino cúbico, grupo espacial $\text{Pa}\bar{3}$) con parámetro de celda $a = 5.416 \text{ \AA}$ (ICDD PDF 00-042-1340). La identificación de los anillos de difracción mediante los vectores de onda recíprocos $q = 1/d$, observables en las imágenes, y su correspondencia con los planos cristalográficos (hkl) permitidos por la simetría del sistema permiten calcular los espaciados interplanares d_{hkl} usando la ecuación general para sistemas cúbicos:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Los primeros planos de difracción esperados y sus correspondientes valores de d y $q = 1/d$ son

Plano (hkl)	$d_{(hkl)}$ [Å]	$q_{(hkl)}$ [nm ⁻¹]
(111)	3.127	3.197
(200)	2.708	3.692
(210)	2.287	4.371
(211)	2.079	4.808
(220)	1.915	5.223
(311)	1.656	6.038
(222)	1.563	6.397
(321)	1.483	6.741

Tabla 6 - Espaciados interplanares teóricos d_{hkl} y sus correspondientes vectores de onda recíprocos $q_{hkl}=1/d_{hkl}$ para los primeros planos de difracción de la fase cúbica de FeS₂ (pirita), calculados para un parámetro de celda $a=5,416$ Å.

En las imágenes analizadas, con escalas calibradas de 5.00 nm⁻¹ y 2.00 nm⁻¹, se identifican anillos concéntricos cuya posición radial coincide con los valores teóricos de q , confirmando la presencia de las reflexiones mencionadas. La distribución homogénea de los anillos, sin presencia dominante de reflexiones únicas, indica un comportamiento policristalino isotrópico, característico de materiales compuestos por dominios cristalinos orientados aleatoriamente. La nitidez de los anillos sugiere un tamaño de cristalito reducido, pero claramente definido, compatible con partículas nanocristalinas de FeS₂. Estos patrones de difracción son consistentes con la fase cúbica de FeS₂ (pirita).

4.3. Caracterización morfológica de las NFMs por SEM

La caracterización estructural y morfológica de las nanofibras magnéticas (NFMs) se realizó para validar la integración de las nanopartículas de pirita (FeS₂) en la matriz polimérica de PAN y para correlacionar la morfología con el rendimiento catalítico observado en los ensayos de degradación. Para ello se emplearon técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) y transmisión electrónica de microscopía (TEM). Estas técnicas permiten identificar las fases cristalinas presentes y visualizar la distribución, morfología y composición elemental de las fibras.

4.3.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) de emisión de campo, llevada a cabo con un equipo Thermo Fisher Scientific Inspect F50, permitió examinar la morfología superficial de las nanofibras. Las imágenes de la **Figura 15** mostraron fibras de morfología cilíndrica continua, con diámetros en el rango submicrométrico, homogéneamente distribuidas. La incorporación de

nanopartículas no produjo defectos evidentes en la estructura fibrosa, lo que sugiere una buena compatibilidad entre la fase inorgánica y la matriz de PAN. Paralelamente, el análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), realizado sobre las mismas muestras, confirmó la presencia de los elementos Fe y S en proporciones consistentes con la composición estequiométrica de FeS_2 . La distribución elemental homogénea en las fibras respalda la eficacia del proceso de dispersión y electrohilado en la obtención de nanofibras funcionalizadas de forma uniforme.

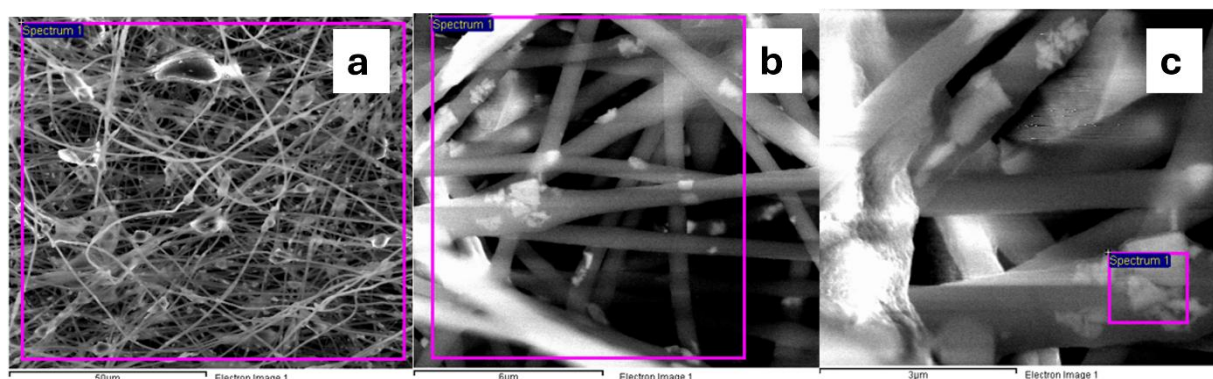


Figura 15 -Imágenes SEM de las NFMs con diferentes magnificaciones

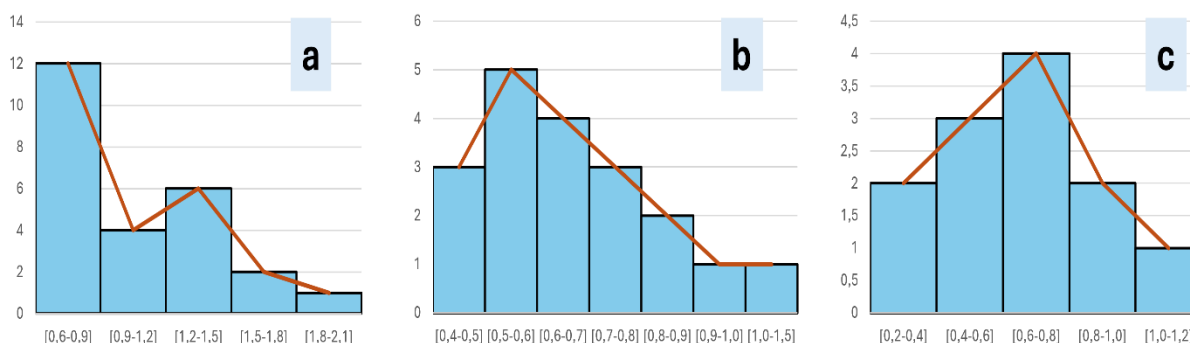


Figura 16 - Histogramas de los diámetros de las NFMs con diferentes magnificaciones

Elemento (%atómico)	50µm	6µm	3µm
C	92,61	92,50	89,32
Al	0,25	-	-
Si	0,29	0,09	0,08
S	4,26	4,63	4,71
Fe	2,60	2,78	2,62

Tabla 7 - Proporciones atómicas de cada uno de los elementos presentes en las NFMs en diferentes escalas

A través de los 3 histogramas realizados en la **Figura 16** en las 3 diferentes escalas [50µm (a), 6µm (b) y 3µm (c)] se pudo observar cómo los diámetros de las fibras siguen una tendencia en las 3 escalas evaluadas. El rango de

diámetros predominante es entre 0,5 y 0,9 μm por lo que se comprobó, en efecto, que las fibras se encuentran dentro de la escala nanométrica y que el electrohilado proporcionó unas NFM del tamaño deseado. Por otro lado, en las tres magnificaciones estudiadas se observaron intervalos de diámetros por encima de 1 μm los cuales se corresponden a los aglomerados de las fibras, es decir una concentración irregular de partículas dentro de la fibra.

Las NFMs son en esencia carbono, hierro y azufre correspondiendo estos dos últimos elementos a la composición de la pirita como podemos ver en la **Tabla 7**. La evaluación de las NFMs en diferentes escalas sirve para observar cómo se modifican los porcentajes atómicos presentes. Cuanto menor es la escala de agrandamiento, menos elementos presentes observamos ya que las posibles interferencias desaparecen al focalizar el análisis en la NFM más concretamente. Pudimos observar cómo las trazas de aluminio desaparecieron al disminuir la escala, y por lo tanto al aproximar más el haz de electrones. Además, las trazas de silicio se volvieron casi insignificantes dejando únicamente presentes en el análisis de las NFMs los elementos deseados; carbono, hierro y azufre.

4.4. Eficiencia de la degradación de la rifampicina y la reusabilidad de las nanofibras

4.4.1. Control de la degradación de la rifampicina por el H_2O_2 (blanco sin NFMs)

La degradación de la rifampicina empleando únicamente la lámpara de luz UV-visible y el peróxido de hidrógeno sirve, como se ha mencionado anteriormente, para verificar si la rifampicina se degrada sin emplear las nanofibras de pirita. El montaje con el que se procede para el análisis de la degradación de la rifampicina está presente en el **Anexo 2** así como las condiciones de operación.

Por otro lado, para cuantificar cuan de eficiente es la degradación de la rifampicina sin tener en cuenta las nanofibras de pirita, convertimos el gráfico de absorbancia obtenido en función del tiempo en un gráfico de concentración en función del tiempo y así poder calcular el rendimiento de la degradación basándonos en la concentración inicial presente en la solución y la final. Para poder realizar esta conversión, tuvimos que recurrir a la curva de calibración de la rifampicina establecida anteriormente, y más concretamente, a la ecuación de la línea de tendencia que describe la evolución de la absorbancia de la rifampicina en función de la concentración. La ecuación a emplear es la siguiente: **$y=0,1256x$**

Haciendo uso de la ecuación de la calibración de la rifampicina obtenemos el siguiente gráfico de la **Figura 17**:

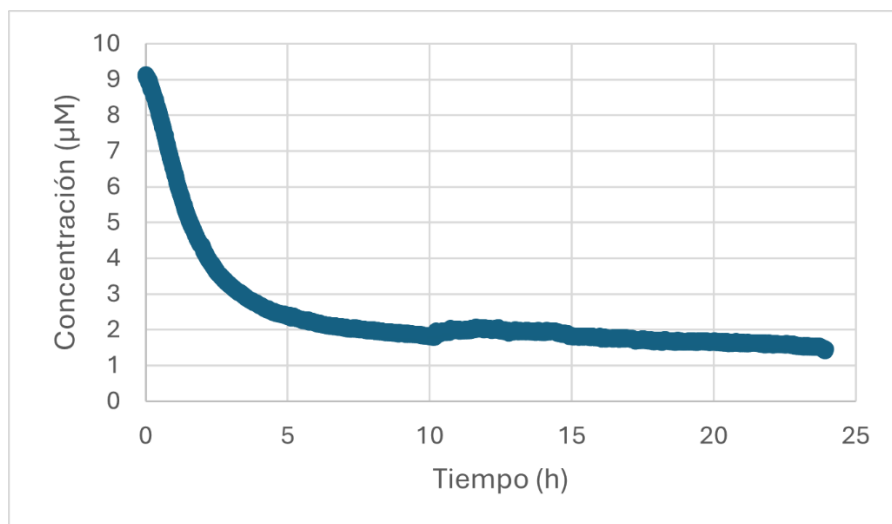


Figura 17 - Evolución de la concentración de rifampicina presente en la solución en función del tiempo

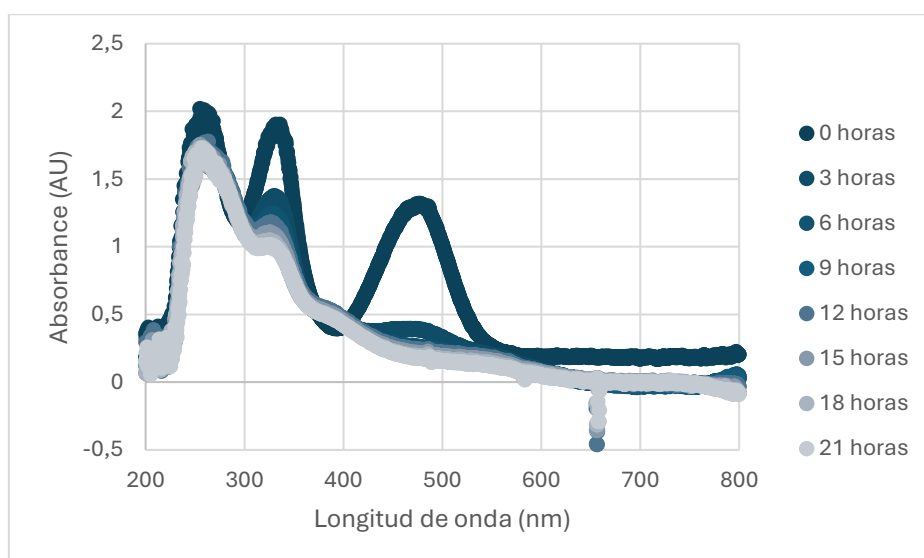


Figura 18 - Evolución del espectro de absorción de la rifampicina en diferentes intervalos de tiempo

Comparando los dos gráficos de las **Figuras 17 y 18** podemos observar cómo al cabo de **9 horas**, la absorbancia de la rifampicina ya se quedó prácticamente constante lo que sugiere que, o bien los procesos de degradación se ralentizan considerablemente, o que la rifampicina presente en la solución de 40mL se degradó por completo. Además, basándonos en la **Figura 17**, podemos deducir que al principio de la degradación la acción del peróxido de hidrógeno y la luz UV-visible es relevante ya que, al cabo de **2 horas y media** de experimento, la disminución de la absorbancia fue considerable hasta alcanzar una absorbancia de **0,2 a.u.**

La degradación de la rifampicina en la solución se mantuvo durante 24 horas, y en este intervalo de tiempo, pasamos de una concentración de **9,11 μM** inicialmente a una concentración de **1,46 μM** al final del experimento como se ve

en la **Figura 17**, por lo tanto, podemos concluir que la eficacia de degradación sin haber presentes nanofibras de pirita es:

$$\varepsilon (\%) = \left(\frac{\text{concentración inicial} - \text{concentración final}}{\text{concentración inicial}} \right) * 100$$
$$= \left(\frac{9,11 - 1,46}{9,11} \right) * 100 = 83,97\% \approx 84\%$$

Por lo tanto, la eficacia de la degradación de la rifampicina sin haber presentes nanofibras de pirita es de **84%**, es decir, la luz UV-visible y el peróxido de hidrógeno por sí solo consiguieron degradar la rifampicina de la solución acuosa de 40mL. Ahora hay que comprobar si la degradación de la rifampicina es más rápida y efectiva empleando las nanofibras de pirita.

4.4.2. Degradación CON discos de nanofibras (1^{er} uso)

La degradación incluyendo las nanofibras de pirita en el montaje se espera que sea más eficiente, así como más rápida por la acción de la pirita con la rifampicina. Incorporamos 6 discos de nanofibras en un portafiltros entre la bomba y la solución dónde está presente el antibiótico a degradar.

Al igual que en el caso del blanco, tanto las condiciones de operación como el esquema del montaje están presentes en el **Anexo 2**. Además, en primer lugar, analizamos la evolución de la absorbancia en función del tiempo para luego, gracias a la curva de calibración de la rifampicina, convertir esos datos en concentración y así poder evaluar la eficiencia de la degradación empleando por primera vez los discos de las nanofibras de pirita.

Para evaluar la eficacia de la degradación de la rifampicina empleando las nanofibras de pirita convertimos, al igual que con el blanco, el gráfico de absorbancia vs tiempo en concentración vs tiempo recurriendo a la ecuación de la línea de tendencia de la curva de calibración de la rifampicina.

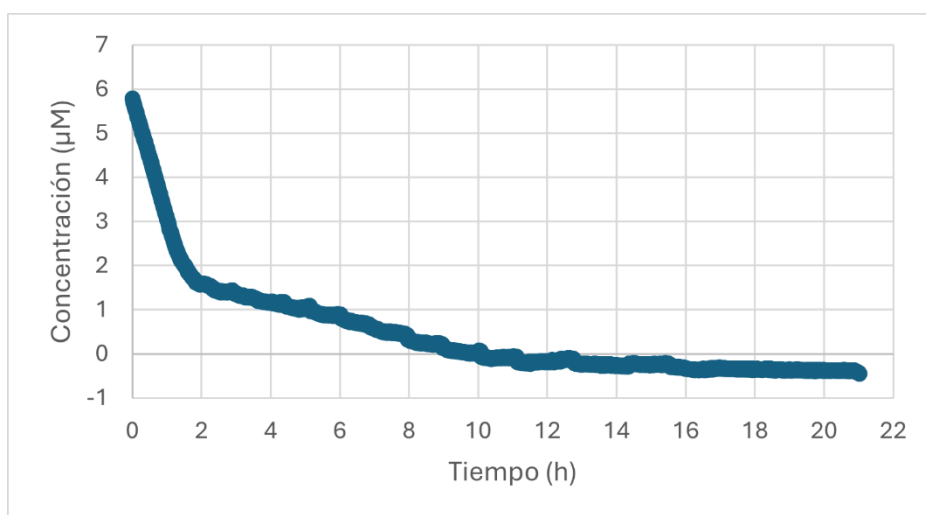


Figura 19 - Evolución de la concentración de rifampicina presente en la solución en función del tiempo en el primer uso de las NFM

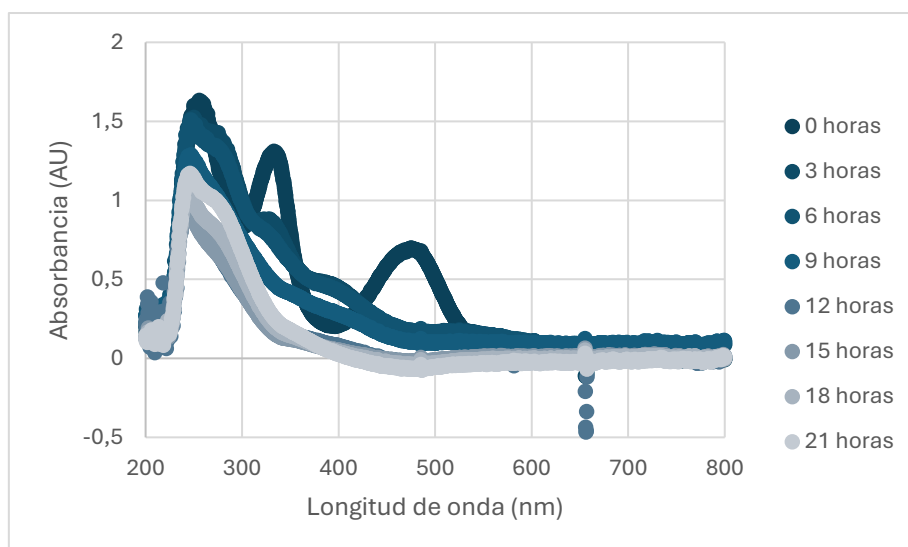


Figura 20 - Evolución del espectro de absorción de la rifampicina en diferentes intervalos de tiempo en el primer uso de las NFM

Observando tanto la **Figura 19** como la **Figura 20** vemos que al cabo de **9 horas** aproximadamente alcanzamos una **absorbancia nula** lo que implica que ya no hay ningún reactivo capaz de absorber en el dominio del UV-visible, es decir, ya no hay presente rifampicina en la solución inicial. Además, una vez pasadas 2 horas de degradación, pudimos observar como la absorbancia cae considerablemente, pudiendo considerarse incluso una caída lineal hasta alcanzar casi la absorbancia mínima. Por otro lado, vemos como se alcanzó una absorbancia negativa en los dos gráficos, sin embargo, esto no es físicamente posible en condiciones normales ya que la absorbancia por definición es cero o positiva, por lo tanto, este error puede deberse al ruido o interferencias producidas a lo largo de las medidas. En algunas ocasiones, cuando las concentraciones son bajas, el ruido de fondo puede ser mayor que la señal lo que puede implicar la aparición de un valor negativo.

Al igual que la absorbancia no puede tener valores negativos, a la concentración tampoco se le pueden asociar valores negativos como se ve en la **Figura 19**, es por esto por lo que, para calcular la eficacia de la degradación de la rifampicina en estas condiciones de trabajo, vamos a emplear el valor de la concentración para una absorbancia nula ya que es el valor más bajo físicamente posible que se alcanza de este parámetro. Inicialmente, partimos de una concentración de **5,79 μM** y llegamos a obtener una concentración final de **0 μM** (valor correspondiente a una absorbancia nula), por lo tanto, la eficacia es:

$$\begin{aligned}\varepsilon (\%) &= \left(\frac{\text{concentración inicial} - \text{concentración final}}{\text{concentración inicial}} \right) * 100 \\ &= \left(\frac{5,79 - 0}{5,79} \right) * 100 = 100\%\end{aligned}$$

Por lo tanto, al cabo de las 9 horas, tenemos una eficacia del **100%**, es decir, toda la rifampicina que estaba presente en la solución de los 40mL se ha degradado por la acción de la luz UV-visible, peróxido de hidrógeno, pero, sobre

todo, gracias a la acción de las nanofibras se ha podido alcanzar una concentración presente de rifampicina nula.

4.4.3. Reusabilidad de las nanofibras (2^{ndo} uso)

El análisis de la reusabilidad de las nanofibras permite conocer la estabilidad, eficiencia a largo plazo y la capacidad de ser regeneradas tras varios usos. La reusabilidad del material es clave para asegurar un proceso sostenible, rentable y aplicable a nivel industrial por el hecho de que materiales reutilizables permiten reducir costes y residuos, así como garantizar un rendimiento aproximadamente constante en condiciones reales de operación.

En este experimento hicimos uso de los mismos 6 discos de nanofibras para comprobar cómo se comportaba la degradación de la rifampicina en circunstancias de reusabilidad, por lo tanto, tanto el montaje como las condiciones de operación también fueron las mencionadas en el **Anexo 2**. Para poder evaluar la eficiencia de degradación de la rifampicina en este segundo uso de las fibras, al igual que en los casos anteriores, tuvimos que convertir el gráfico de absorbancia vs tiempo en un gráfico de concentración en función del tiempo empleando la ecuación de la línea de tendencia de la curva de calibración hecha para la rifampicina. Tras un transcurso de casi 24 horas obtuvimos los siguientes resultados en términos de concentración:

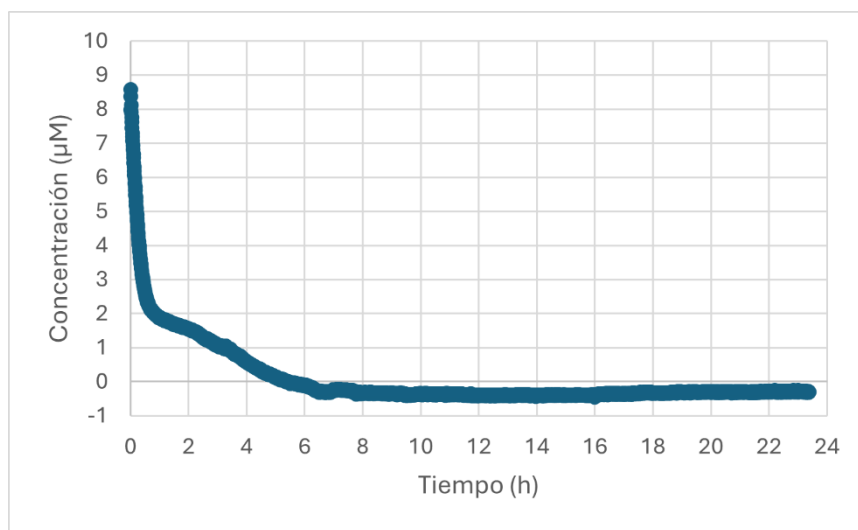


Figura 21 - Evolución de la concentración de rifampicina presente en la solución en función del tiempo en el segundo uso de las NFMs

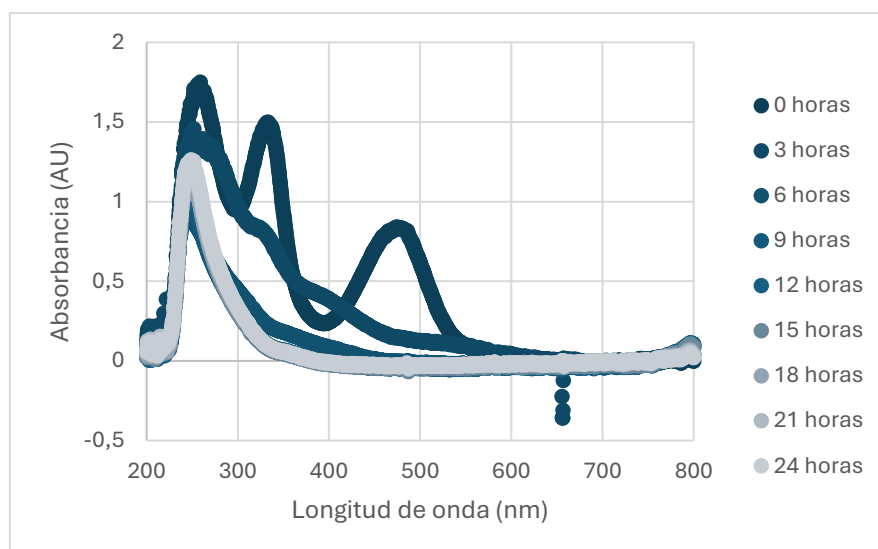


Figura 22 - Evolución del espectro de absorción de la rifampicina en diferentes intervalos de tiempo en el segundo uso de las NFMs

A través la **Figura 21** observamos que la caída de la concentración es considerablemente rápida en la **primera hora** de experimento, es decir, la combinación entre el H_2O_2 , la luz UV-visible y las fibras reutilizadas están degradando con gran facilidad la rifampicina. Después, la caída de la absorbancia es más progresiva hasta alcanzar, al cabo de **5 horas**, una **absorbancia nula** como se ve en la **Figura 22**, lo que implica, como se ha mencionado anteriormente, que ya no hay presente ningún reactivo capaz de absorber en el dominio de estudio y que por lo tanto ya no hay rastro del antibiótico en la solución analizada. A continuación de esas 5 primeras horas de análisis de la degradación, la absorbancia ya adquiere valores negativos lo que puede estar explicado por las bajas concentraciones presentes en la solución, ya que el ruido puede ser mayor que las concentraciones.

Inicialmente partimos de una concentración de **8,57 μ M** y al cabo de las 5 horas, que es cuando se alcanzó una absorbancia nula, tenemos una concentración de **0 μ M** como se puede ver en la **Figura 21**. Al igual que en el caso del primer uso de las fibras, el dato de concentración escogido para calcular la eficiencia de la degradación no es el correspondiente al último punto de análisis, a las 24h, ya que, a partir de las 5 horas mencionadas, tenemos concentraciones negativas que no son posibles químicamente hablando producidas por las interferencias/ruido.

$$\begin{aligned}\varepsilon (\%) &= \left(\frac{\text{concentración inicial} - \text{concentración final}}{\text{concentración inicial}} \right) * 100 \\ &= \left(\frac{8,57 - 0}{8,57} \right) * 100 = 100\%\end{aligned}$$

Al tener una eficiencia del **100%** se puede concluir que toda la rifampicina presente en la solución inicial de 40mL ha sido degradada, es decir, al final del análisis no quedan trazas del antibiótico.

4.4.4. Comparación de los resultados CON y SIN nanofibras

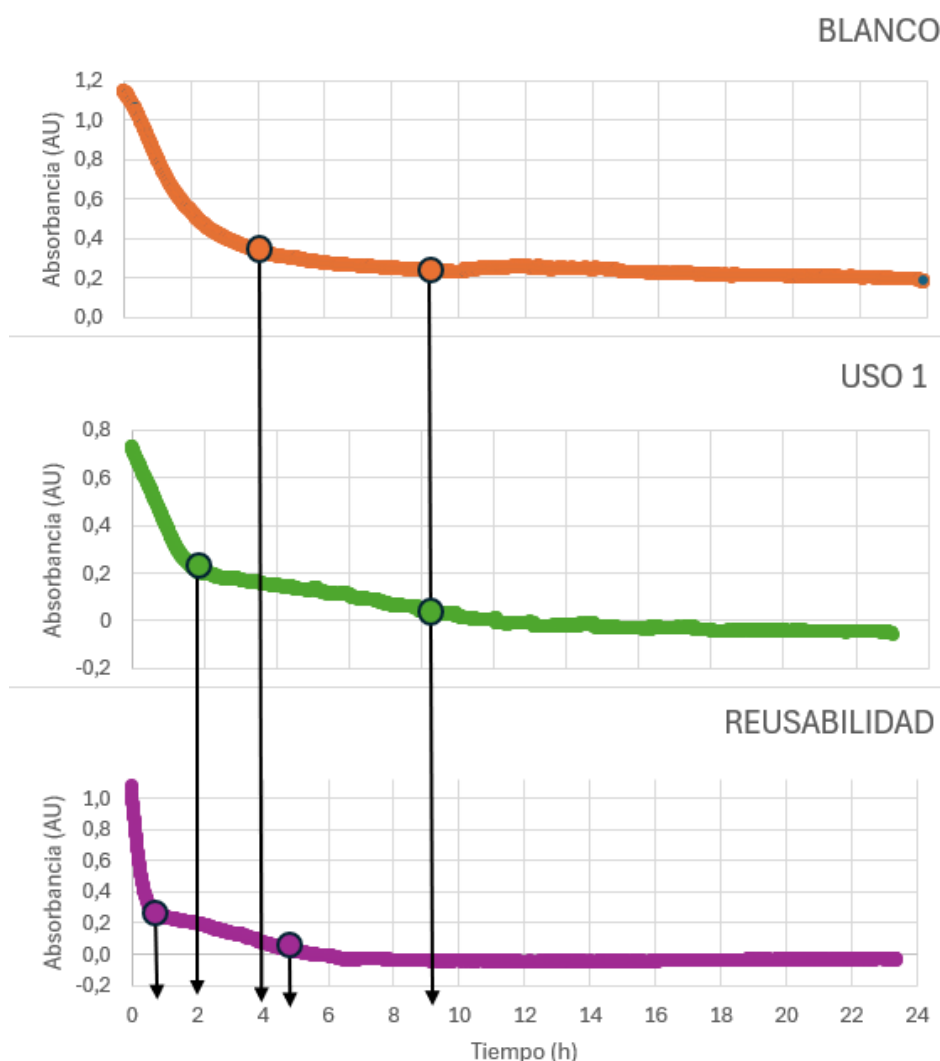


Figura 23 - Comparativa entre los resultados obtenidos en los tres casos analizados

Una vez comparados los tres ensayos mostrados en la **Figura 23**, se observan diferencias claras en los tiempos requeridos para alcanzar una degradación sustancial de rifampicina bajo distintas condiciones operativas. En el experimento de control (etiquetado como "BLANCO"), la curva de absorbancia decrece inicialmente, pero se estabiliza en un valor próximo a 0,26 a.u. alrededor de las 4 horas, sin mostrar descensos posteriores significativos. Este estancamiento indica una degradación incompleta del contaminante, probablemente limitada por el agotamiento del H_2O_2 o por la escasa eficiencia del sistema UV- H_2O_2 en ausencia de catalizador.

En contraste, el uso de nanofibras magnéticas (NFM) incrementa significativamente la tasa y la extensión de la degradación. En el primer uso (etiquetado como "USO 1"), se observa una reducción progresiva de la absorbancia hasta valores próximos a cero en torno a las 9 horas. El descenso es más acusado durante las primeras 2–3 horas, lo que sugiere una cinética

inicial rápida facilitada por la actividad catalítica de las NFM, seguido de una fase de ralentización asociada a la reducción de la concentración de rifampicina.

Por otro lado, en el segundo uso de las fibras (etiquetado como "REUSABILIDAD"), la eficiencia catalítica no solo se mantiene, sino que se incrementa notablemente. La curva muestra una caída muy rápida de la absorbancia, alcanzando valores próximos a cero en menos de 5 horas. Esta aceleración del proceso podría explicarse por varios factores: (i) la prehumectación de las fibras mejora el contacto líquido-sólido desde el inicio, (ii) una posible redistribución superficial de las nanopartículas activas tras el primer uso, y (iii) una mejora en la accesibilidad de los sitios catalíticos por efecto del acondicionamiento estructural de las fibras.

Hemos realizado un análisis tendiente a cuantificar las diferencias observadas en la tasa de degradación bajo diferentes condiciones, evaluando la pendiente de las curvas ($d_{\text{Absorción}}/dt$) durante los primeros minutos de cada experimento. Los valores cuantificados para la tasa de degradación inicial revelan diferencias detectables entre las condiciones evaluadas. Mientras que tanto el experimento de control como el primer uso de las NFM presentan tasas similares de reducción de absorbancia (0,040 AU/min), la condición de reusabilidad muestra un incremento sustancial, con una tasa de 0,077 AU/min. Esta aceleración es superior al 90% respecto al primer uso, y pone de manifiesto una activación cinética del sistema catalítico tras su primer ciclo, lo que podría atribuirse a una mejora en la accesibilidad de los sitios activos o a una redistribución superficial de las nanopartículas catalíticas inducida por la humectación y compactación de las fibras. En términos prácticos, este comportamiento refuerza la viabilidad del uso repetido de las NFM en sistemas de tratamiento continuo, donde la estabilidad y eficiencia operativa son determinantes.

Además, cabe considerar que la disminución más pronunciada de absorbancia en los primeros minutos del ensayo de reusabilidad sugiere que la mayor parte del contaminante es degradado en etapas tempranas, lo cual puede tener implicaciones relevantes para aplicaciones de tratamiento continuo o en flujo. Esta observación refuerza la hipótesis de que las NFM no solo son reutilizables, sino que además pueden ofrecer mejores prestaciones catalíticas tras un primer ciclo de activación.

Este comportamiento pone de relieve no solo la viabilidad técnica del sistema de fibras cargadas con pirita, sino también su potencial escalabilidad y sostenibilidad en contextos reales de tratamiento de aguas residuales contaminadas con antibióticos.

4.4.5. Degradación CON discos de fibras + campo magnético

El objetivo de la aplicación de campos magnéticos a los experimentos de degradación ha sido la verificación experimental de posibles efectos sobre las NPs que pudieran acelerar el proceso de degradación. Esta hipótesis de trabajo se basa en la posibilidad de calentar localmente las NFM, ya que las NPs

embebidas son capaces de generar calor cuando se las somete a un campo magnético alterno como el que empleamos en nuestros experimentos.

En este experimento empleamos 6 nuevos discos de NFMs dentro del portafiltros y éste a su vez dentro de una bobina por dónde circulaba un campo magnético. Inicialmente se dejaron transcurrir 15 minutos sin aplicar campo para que las NFMs pudiesen embeberse de la solución a degradar y así no estuvieran tan secas, luego, una vez pasado ese intervalo de tiempo, aplicamos el campo magnético durante 15 minutos para después dejar reposar el sistema durante otros 15 minutos.



Figura 24 - Discos de fibras en el portafiltros tras el tratamiento con campo magnético

Al terminar de aplicar el campo magnético vimos como en las fibras del portafiltros aparece un ligero tono anaranjado, como se aprecia en la **Figura 24**, lo que puede implicar que al detener el experimento aún quedaba en la solución rifampicina por degradarse. Por otro lado, para evaluar la eficiencia del proceso de degradación en el intervalo de tiempo estudiado, tuvimos que convertir el gráfico de absorbancia vs tiempo en concentración vs tiempo mediante la ecuación de la curva de calibración al igual que se ha hecho en los casos anteriores.

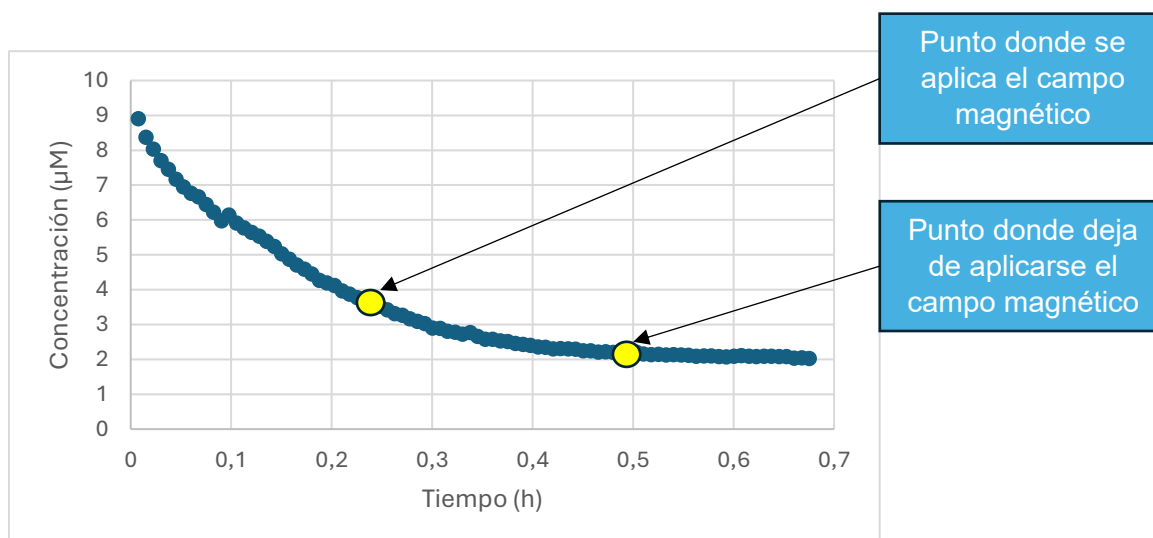


Figura 25 -Evolución de la concentración de rifampicina presente en la solución en función del tiempo usando campo magnético

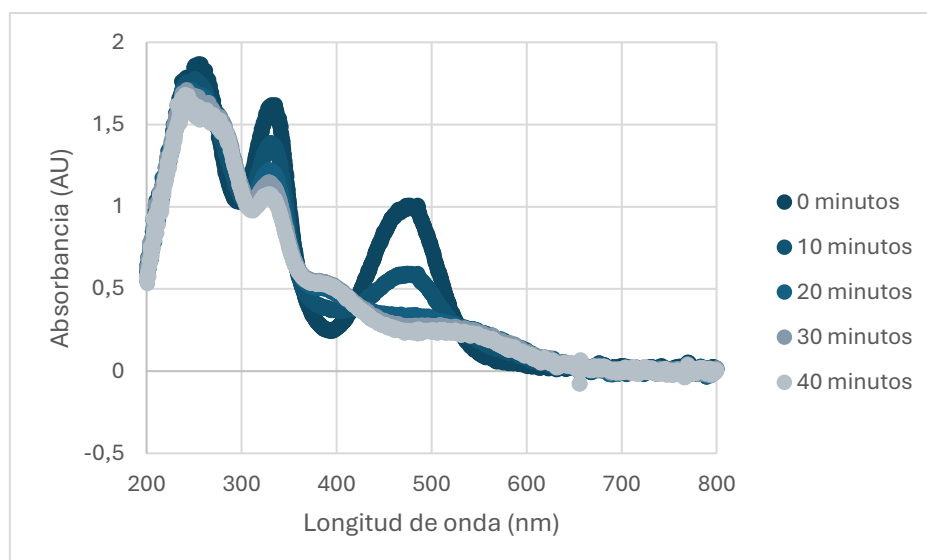


Figura 26 - Evolución del espectro de absorción de la rifampicina en diferentes intervalos de tiempo usando campo magnético

Se puede observar tanto en la **Figura 25** como en la **Figura 26** que la aplicación del campo no aporta cambios significativos a la degradación de la rifampicina ya que la curva mantuvo su tendencia durante todo el tiempo que se aplicó la degradación, por lo tanto, el campo magnético no indujo nada evidente. Además, la absorbancia al cabo de 0,5 horas, cuando acabó la aplicación del campo, pareció mantenerse constante en una absorbancia aproximada de 0,2.

Inicialmente partimos de una concentración de **8,9 μ M** y al cabo del tiempo transcurrido, 0,7h (= 42minutos), obtuvimos una concentración de **2,02 μ M** como se ilustra en la **Figura 30**.

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{campo}} (\%) &= \left(\frac{\text{concentración inicial} - \text{concentración final}}{\text{concentración inicial}} \right) * 100 \\ &= \left(\frac{8,9 - 2,02}{8,9} \right) * 100 = 77,30\%\end{aligned}$$

Para comprobar si la eficiencia obtenida con el campo magnético en este intervalo de tiempo fue buena, calculamos la eficiencia para el segundo uso de las fibras en el mismo intervalo de tiempo, 42 minutos.

$$\begin{aligned}\varepsilon_{2^{\circ} \text{ uso}} (\%) &= \left(\frac{\text{concentración inicial} - \text{concentración final}}{\text{concentración inicial}} \right) * 100 \\ &= \left(\frac{8,57 - 2,11}{8,57} \right) * 100 = 75,38\%\end{aligned}$$

En el mismo intervalo de tiempo la eficiencia de la degradación de la rifampicina aplicando el campo magnético es ligeramente mayor en comparación con la eficiencia obtenida en el caso del segundo uso de las fibras. Sin embargo, la diferencia de eficiencia no es lo suficientemente alta como para que sea rentable implementar el campo ya que esto implica que el proceso sea más costoso económicamente y el montaje se vuelve más complejo.

Además, comparando las velocidades de degradación de los 4 casos estudiados en las **Figuras 25 y 27**, observamos que la velocidad del caso del segundo uso de las fibras y del caso de la aplicación del campo magnético son prácticamente las mismas lo que corrobora lo explicado en el cálculo de las dos eficiencias, la diferencia es tan mínima que la tarea de implementar el campo no sale rentable.

La temperatura del sistema durante toda la degradación de la rifampicina aplicando el campo magnético se mantuvo prácticamente constante, sin embargo, en otras degradaciones de compuesto orgánicos llevadas a cabo se pudo observar una variación de la temperatura ya que esta aumentaba considerablemente. En las degradaciones donde la temperatura ha aumentado, se pudo observar como la velocidad de degradación del compuesto orgánico se vio afectada siendo esta disminuida, es decir, la absorbancia nula se alcanzó en un intervalo de tiempo más breve. En nuestro caso, como la temperatura no se vio modificada, se puede suponer que el campo magnético no influyó la velocidad de degradación ya que las partículas no eran lo suficientemente magnéticas como para atraer al campo y así hacer disminuir el tiempo de degradación de la rifampicina.

4.5. Cinética de la reacción de degradación

El estudio cinético de la degradación de rifampicina se realizó a partir de los datos de concentración en función del tiempo obtenidos mediante espectroscopía UV-visible, aplicando un modelo de pseudo-primer orden, comúnmente utilizado en reacciones de oxidación avanzada donde el oxidante (en este caso H_2O_2) está en gran exceso. El modelo se expresa mediante la ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{obs} t$$

donde C_0 es la concentración inicial de rifampicina, C_t la concentración en el tiempo t , y k_{obs} la constante de velocidad aparente. La **Figura 27** muestra los datos de degradación en los tres experimentos de blanco, 1er uso y 2do uso, normalizadas para su mejor ajuste.

Para cada condición experimental (*sin nanofibras, con nanofibras –primer uso–, y reutilización*), se ajustaron los datos experimentales a este modelo obteniéndose valores diferenciados de k_{obs} cómo se observa en la **Tabla 8**. En **ausencia de nanofibras**, la degradación mostró un comportamiento cinético moderado, con una constante $k_{obs}=0,133\text{ h}^{-1}$, lo que refleja la limitada eficiencia del sistema UV/ H_2O_2 por sí solo. En contraste, la inclusión de nanofibras catalíticas elevó significativamente la velocidad de degradación, con $k_{obs}=0,471\text{ h}^{-1}$ en el primer uso y $k_{obs}=0,803\text{ h}^{-1}$ en el segundo uso, evidenciando un incremento sustancial en la generación de especies reactivas, atribuible a la activación catalítica por las NFMs.

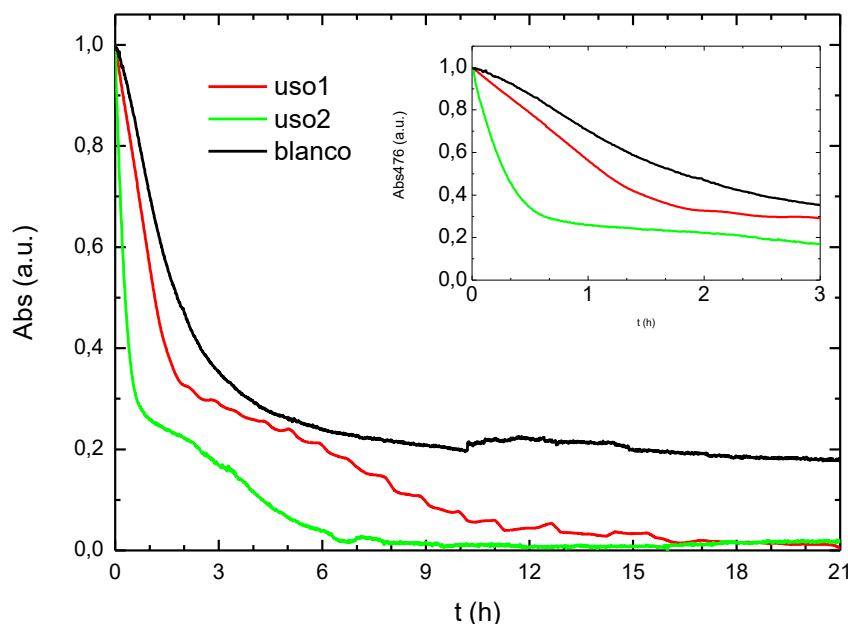


Figura 27 - Datos de degradación normalizados de los tres experimentos; blanco, 1er uso y 2do uso

CONDICIÓN EXPERIMENTAL	k_{obs} (h^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (h)	$t_{inflexión}$ (h)
Blanco	0.133	0.981	5.21	2.5
NFMs (1 ^{er} uso)	0.471	0.994	1.47	1.83
NFMs (2 ^o uso)	0.803	0.997	0.86	0.63

Tabla 8 - Resumen cinético de la degradación de la rifampicina

Además, en ambas condiciones con nanofibras se observó una fase inicial de aceleración, característica de mecanismos sigmoideales, probablemente asociada a un periodo de activación superficial de las NFMs o a la acumulación local de $\bullet OH$. La posterior disminución de la pendiente en los últimos tiempos se correlaciona con el agotamiento del contaminante o la desactivación parcial de los sitios catalíticos. Estos resultados confirman que las NFMs basadas en pirita no solo mejoran la velocidad de reacción, sino que también confieren una mayor eficiencia global al sistema, actuando como catalizadores heterogéneos activos y reutilizables dentro del marco de las reacciones Fenton.

Sin embargo, cabe destacar que el modelo de primer orden solo pudo utilizarse en la fase inicial de los experimentos, pero cuando se intentó ajustar la cinética de degradación en todo el rango (aproximadamente de 2h en adelante) este modelo fue incapaz de ajustar los datos experimentales debido a múltiples factores inherentes a la naturaleza heterogénea del sistema catalítico.

En primer lugar, la presencia de una fase sólida implica que la rifampicina puede adsorberse sobre la superficie de las nanofibras, lo que introduce una dependencia no lineal entre la concentración en solución y la velocidad de reacción. Además, aunque el peróxido de hidrógeno se añade en exceso, su

concentración efectiva disminuye a lo largo del experimento por descomposición no productiva o por reacciones secundarias, afectando a la tasa de generación de radicales hidroxilo y, por lo tanto, la cinética global. La actividad catalítica de las fibras tampoco permanece constante: se observó un incremento de eficiencia en el segundo caso, probablemente debido a una redistribución superficial de las nanopartículas activas o a una mejor humectación del material, lo cual rompe la suposición de una constante de velocidad fija. A ello se suma la posible limitación por difusión del contaminante hacia el interior de la matriz polimérica, lo que impone restricciones adicionales al transporte de masa y afecta la dinámica de reacción. En conjunto, estas condiciones hacen que el modelo de primer orden subestime la rapidez inicial de degradación y sobrestime la etapa final, por lo que sería más adecuado considerar modelos cinéticos alternativos que incorporen fenómenos de adsorción, saturación catalítica o comportamiento bifásico. El uso de modelos más completos para la cinética observada es trabajo futuro necesario para una explicación más detallada de estos procesos complejos.

5. CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados experimentales obtenidos, este Trabajo Fin de Grado permite establecer varias conclusiones relevantes en el contexto del tratamiento de contaminantes emergentes. En primer lugar, se ha demostrado que la pirita (FeS_2), incorporada en forma de nanopartículas dentro de nanofibras poliméricas, es un catalizador eficaz para la degradación de rifampicina en soluciones acuosas. Esta observación constituye el principal aporte innovador del estudio, dado que la utilización de pirita en este tipo de aplicaciones catalíticas no ha sido comúnmente explorada y ofrece una alternativa sostenible y económicamente viable frente a otros sistemas basados en metales nobles o estructuras más complejas.

Por otro lado, se ha verificado que el peróxido de hidrógeno, en presencia de luz UV-visible, posee cierta capacidad para degradar rifampicina, aunque esta degradación es limitada en términos de eficiencia y tiempo requerido. La inclusión de las nanofibras de pirita en el sistema produce una mejora sustancial en ambos aspectos, acelerando la cinética del proceso y alcanzando porcentajes de degradación cercanos al 100 % en tiempos notablemente inferiores. Este efecto catalítico confirma la actividad redox de la pirita, atribuible a la presencia de especies ferroso-férricas activas en condiciones próximas a la neutralidad de pH.

Finalmente, la aplicación de un campo magnético alterno no indujo mejoras apreciables en el rendimiento del sistema, en contraste con lo observado en otros materiales con propiedades magnetotérmicas. Esta ausencia de efecto puede deberse a que, en las condiciones ensayadas, la activación por campo no generó un aumento significativo de temperatura en el entorno de reacción, lo cual habría limitado la aparición de efectos térmicamente asistidos. En conjunto, estos resultados consolidan la viabilidad de las nanofibras de pirita como material catalítico reusable y eficiente, al tiempo que subrayan la necesidad de explorar

más a fondo los mecanismos de activación física en sistemas basados en sulfuros metálicos.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Aunque las limitaciones temporales propias de un Trabajo Fin de Grado han condicionado el alcance de esta investigación, los resultados obtenidos abren diversas líneas de desarrollo que merecen ser exploradas en estudios posteriores. Una de las cuestiones pendientes más relevantes es la evaluación sistemática de la durabilidad de los discos de nanofibras funcionalizadas, con el objetivo de determinar el número máximo de ciclos de uso en los que mantienen una actividad catalítica suficientemente alta como para considerarse rentables desde el punto de vista operativo. Esta información es esencial para definir criterios de reemplazo y estimaciones de coste en aplicaciones prácticas.

Asimismo, la viabilidad de trasladar este sistema a escala industrial plantea desafíos adicionales que requieren la adaptación del diseño experimental a configuraciones más robustas y continuas. En este sentido, sería necesario desarrollar un montaje integrado y compacto, que sustituya el actual esquema de componentes independientes mostrado en el **Anexo 2** por una arquitectura modular y estandarizada, adecuada para operar en flujo continuo o en sistemas semicontinuos de tratamiento de aguas. Esta evolución permitiría evaluar no solo la eficiencia técnica, sino también la escalabilidad, el mantenimiento operativo y la sostenibilidad económica del proceso. Por tanto, el presente trabajo constituye una base experimental sólida sobre la que se pueden proyectar futuras investigaciones orientadas a la implementación real de esta tecnología.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Palacios-Estrada, M., Massa-Sánchez, P., & Martínez-Fernández, V. A. (2018). Cambio climático y contaminación ambiental como generadores de crisis alimentaria en la américa andina: Un análisis empírico para Ecuador. *Investigación operacional*, 39(2), 234-249.
- [2] Anzules, Í. D. C. P., & Castro, D. W. M. (2022). Contaminación ambiental. *Recimundo*, 6(2), 93-103.
- [3] MUÑOZ, A. P. L. (2019). *Aplicación del Objetivo de Desarrollo Sostenible 6 de “Agua y Saneamiento” en el manejo del Desarrollo Sostenible del Proyecto Hidroeléctrico RENACE en el período 2015-2018* (Doctoral dissertation, Universidad de San Carlos de Guatemala).
- [4] González Nadal, L. (2024). El derecho fundamental al agua. Análisis comparado entre España, Europa y Latinoamérica.
- [5] Peñata, A., Salazar, R., Castaño, T., Bustamante, J., & Ospina, S. (2016). Diagnóstico molecular de tuberculosis extrapulmonar y sensibilidad a rifampicina con un método automatizado en tiempo real. *Biomédica*, 36, 78-89.
- [6] Rm, D. P. (1998). Resistencia bacteriana a antimicrobianos: su importancia en la toma de decisiones en la práctica diaria. *Inf Ter Sist Nac Salud*, 22, 57-67.
- [7] Rm, D. P. (1998). Resistencia bacteriana a antimicrobianos: su importancia en la toma de decisiones en la práctica diaria. *Inf Ter Sist Nac Salud*, 22, 57-67.
- [8] Castillo, J. M. C., Ascencio, M. T. L., González, E. R. B., & Zarza, M. S. (2014). MINERALIZACIÓN DE COLORANTES POR FOTO-FENTON Y ENERGÍA SOLAR.
- [9] Casado, J. J. R. (2011). Navajún, el de las piritas. *Belezos: Revista de cultura popular y tradiciones de La Rioja*, (16), 68-71.
- [10] Garzón-Cucaita, V., & Carriazo, J. G. (2022). Óxidos de hierro como catalizadores de procesos tipo Fenton con potencial aplicación en tecnologías de remoción de contaminantes. *TecnoLógicas*, 25(55).
- [11] 03/28/1997 Sigma-Aldrich, Sigma Prod No. R3501. Hoja de caracterización de la rifampicina

[12] Aparicio Ceja, M. E., & Carbajal Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 3(2), 62-72.

[13] Villarreal, C. C., & Urbina, B. A. A. P. (2013). Evaluación de las técnicas SEM y EDS para la investigación nanotecnológica de catalizadores para la producción de biocombustibles.

[14] Montgomery, D. C. (2020). **Design and analysis of experiments** (10th ed.). Wiley.

[15] Elía, B. C., Rossetti, B. G., & Fabián, G. (2024). Nanofibras magnéticas para la degradación de antibióticos en residuos ganaderos.

ANEXO 1: Cálculos para obtener la cantidad de hierro en las partículas.

Tenemos una concentración de hierro en las partículas de 4,2764ng/μL, por lo tanto, si multiplicamos esa concentración por el volumen de la cubeta (1000 μL) obtenemos la cantidad de hierro → $4,2764 \times 1000 = 4276,4 \text{ ng}$.

De la solución de hierro hemos añadido 5 μL, por lo tanto:

→ $4276,4 / 5 = 855,28 \text{ ng/μL}$, concentración de la solución donde se disolvieron las NFMs

→ $855,28 \times 1000 = 855280 \text{ ng} = \mathbf{855,280 \text{ μg de Fe disuelto en los 1000 μL}}$

Por otro lado, sabemos que los pesos moleculares de los diferentes compuestos son: PM (Fe) = 55,845 g/mol y PM (FeS₂) = 120 g/mol. Además, la ecuación de la pirita es **FeS₂ → Fe + 2S**, por lo tanto, las proporciones de la pirita y del hierro son las mismas, es decir, tienen una estequiometría de 1:1.

→ $855,280 \text{ μg Fe} \times (1 \text{ μmol Fe} / 55,845 \text{ μg Fe}) = 15,3152 \text{ μmol Fe}$

→ $15,3152 \text{ μmol Fe} \times (1 \text{ μmol FeS}_2 / 1 \text{ μmol Fe}) = 15,3152 \text{ μmol FeS}_2$

→ $15,3152 \text{ μmol FeS}_2 \times 120 \text{ μg/μmol FeS}_2 = 1837,824 \text{ μg} = \mathbf{1,837 \text{ mg de Fe}}$

ANEXO 2: Montaje para la realización de la curva de calibración de la rifampicina y el análisis de la degradación del antibiótico (blanco, NFMs y NFMs + campo magnético).

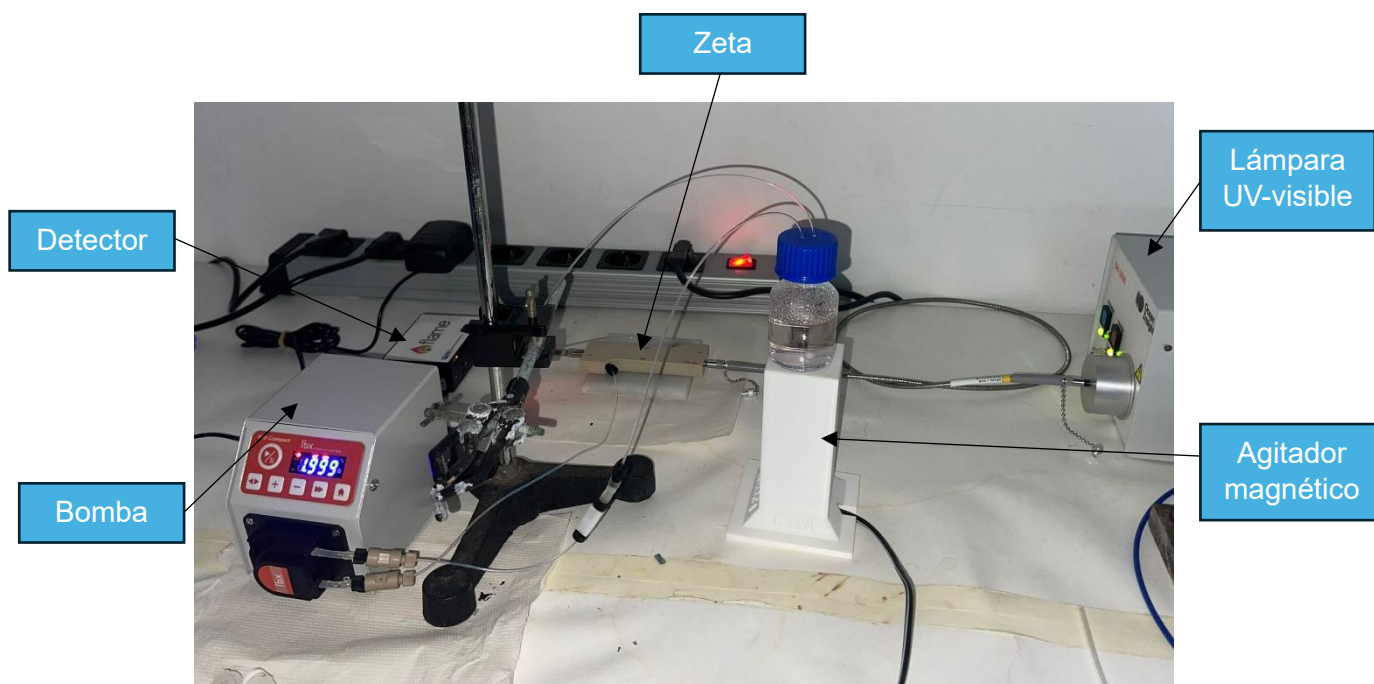


Figura 28 - Montaje para la realización de la curva de calibración y el blanco



Figura 29 - Montaje para la degradación de la rifampicina con los discos de las NFMs

La “zeta” sirve como cámara para ver la muestra y como canal por dónde pasa únicamente la luz por la solución que se está analizando. Hay que tener cierta precaución con esta parte del montaje ya que si queda retenido aire dentro puede perjudicar las medidas.

El detector a su vez está unido a un ordenador dónde vemos reflejado el desarrollo del experimento y los diferentes espectros de absorción. El programa con el que llevamos a cabo las mediciones es ***OceanView*** y hay que determinar las diferentes condiciones de operación para que el espectro de absorción quede dentro del rango de medición. Las condiciones a especificar son:

- ***El tiempo de integración***: Tiempo que el detector permite que pase luz para después procesar la información recibida. En este caso hemos escogido un tiempo de **100ms** para el análisis de la curva de calibración y de **60ms** para el análisis del blanco y de la degradación con fibras.

- ***Scans to average***: Realización de un promedio de las mediciones tomadas. Para el análisis tanto de la curva de calibración como de la degradación con el blanco y las fibras se ha escogido **50**, es decir, cada 5 segundos se toman 50 espectros de 100ms.

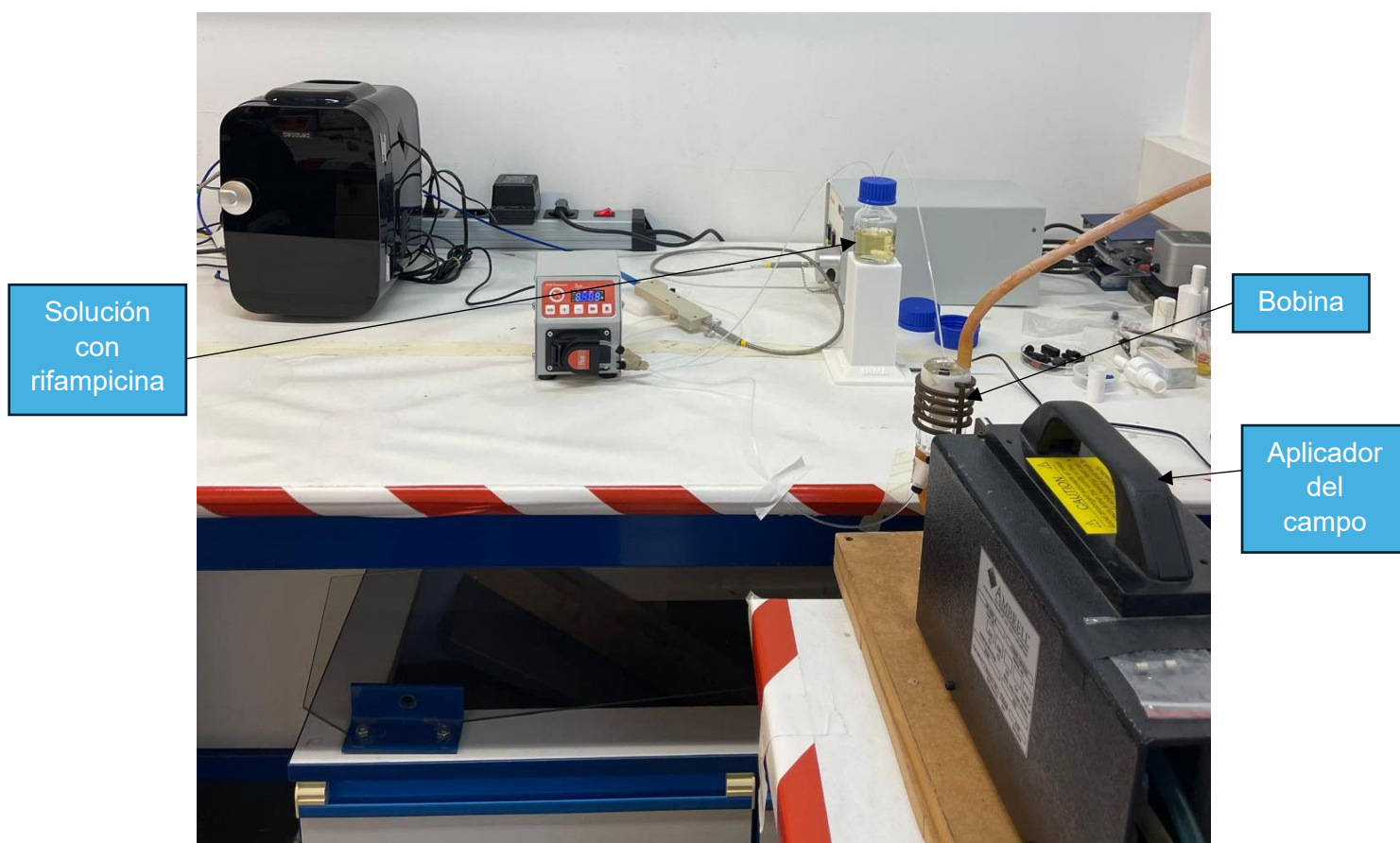


Figura 30 - Montaje para la degradación de la rifampicina con los discos de NFM y campo magnético

La aplicación del campo magnético conlleva tener en cuenta diferentes precauciones ya que la temperatura del sistema aumenta considerablemente. Una vez el campo empieza a aplicarse, hay que refrigerar tanto la bobina con un circuito de agua externo como el aplicador del campo con otro circuito de agua para que el sistema no se sobrecaliente y pueda haber alguna interferencia a la hora de aplicar el campo correctamente.